

УДК 544.6.018.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ СМЕСЕЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Балданова Д.М., Танганов Б.Б.

*ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления»,
Улан-Удэ, e-mail: darbal@rambler.ru*

Многокомпонентные растворы электролитов являются наиболее распространенными объектами химической технологии. В настоящее время нет теоретической модели, описывающей с единых позиций диссипативные свойства растворов электролитов и их смесей. Этим определяется актуальность исследований их свойств, в том числе и электрических. В данной работе показывается одно из возможных решений проблемы теоретического моделирования электрической проводимости смесей растворов электролитов. Предлагаемая модель основана на введении мольных долей соответствующих ионов составляющих смесь в уравнение электропроводности, полученное в рамках плазмоподобной концепции состояния ионов в растворах электролитов. В рамках данной модели теоретически оценены электропроводности смесей галогенидов, нитратов и перхлоратов одно-, двух, трехвалентных металлов и аммония в диапазоне концентраций 0,0001–3,0 моль/л и температур 288–323 К. В связи с тем, что в справочной литературе практически отсутствуют достоверные значения электропроводностей смесей электролитов, получены их экспериментальные значения и сравнены с соответствующими данными теоретических расчетов. Исследования показали, что использование мольных долей ионов в уравнении для электропроводности позволяет теоретически оценивать электропроводность многокомпонентных растворов электролитов в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Ключевые слова: электролиты, смеси, мольные доли, плазмоподобная концепция, электропроводность

DETERMINATION OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE MIXTURES OF AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS

Baldanova D.M., Tanganov B.B.

East Siberian State University of Technology and Management, Ulan-Ude, e-mail: darbal@rambler.ru

Multi-component electrolyte solutions are of the greatest practical interest for modern technologies in various industries. Currently there is no theoretical model describing the same positions dissipative properties of electrolyte solutions and mixtures of electrolyte solutions. Therefore, research in this area of chemistry has not lost its relevance. In this paper we show one of the possible solutions to the problem of theoretical modeling of electrical conductivity of mixtures of electrolyte solutions. The proposed model is based on the introduction of mole fractions of the respective components of the mixture in the ion conductivity equation. This equation is obtained under the concept of plasma-state ions in electrolyte solutions. In this model theoretically evaluated conductivity of mixtures of halides, nitrates and perchlorates solutions of single, double, trivalent metal and ammonium in the range concentrations of 0,0001–3,0 mol/l and temperatures 288–323 K. Also experimental values are obtained and compared with the corresponding data theoretical calculations. Studies have shown that the use of mole fractions of ions in the equation for the conductivity is theoretically allows to evaluate the electrical conductivity of multicomponent electrolyte solutions are in good agreement with the experimental data.

Keywords: electrolytes, mixtures, the mole fractions, plasma-concept, conductivity

Многокомпонентные растворы электролитов являются наиболее распространенными объектами химической технологии. Однако оптимальный подбор компонентов для получения электролитных систем с требуемыми физико-химическими и электрохимическими параметрами является сложной задачей. Так, при исследовании электропроводности смесей электролитов необходимо учитывать, что даже в отсутствие химического взаимодействия между ионами закон независимого движения Кольрауша строго выполняется только при бесконечном разбавлении. Согласно теории Онзагера и Фуосса [6], в растворах смесей электролитов, если сравнивать их с индивидуальными растворами, меняются силы релаксацион-

ного торможения. Межионные же взаимодействия в смеси электролитов уменьшают различие в подвижностях одноименнозаряженных ионов, а увеличение концентрации смеси приводит к росту ассоциаций ионов, что приводит к увеличению отклонений от аддитивности и все закономерности еще более усложняются [1, 8]. Таким образом, можно сделать вывод, что, несмотря на определенные успехи в развитии теоретических представлений, современная теория растворов смесей электролитов разработана недостаточно, а используемые теоретические модели для решения данной задачи относительно точны в области малых концентраций и имеют значительные расхождения в области высоких концентраций [5, 7, 9].

В работах [2, 3] показана возможность применения плазменной модели состояния вещества к совокупности ионов в растворах слабых и сильных электролитов, поскольку растворы электролитов по основным параметрам газовой и твердотельной плазмы занимают промежуточное положение по пространственно-временным масштабам разделения зарядов, плазменному параметру и условию квазинейтральности. Полученные результаты позволили рассчитывать теоретически, без привлечения произвольных подгоночных параметров все диссипативные свойства растворов электролитов (электропроводность, диффузия, вязкость, теплопроводность) в широком диапазоне изменения концентраций в удовлетворительно соответствии с экспериментально определенными литературными данными с точностью от 1 до 2%. Авторами было получено уравнение для расчета электропроводности в приближении плазмоподобного состояния ионов в растворах электролитов в виде

$$\lambda_c = \frac{F e^3}{4 \varepsilon U^2} \left[\frac{2}{\mu_s} \left(\frac{5}{2} RT - 2 \hbar \omega^{1/2} \right) \right]^{1/2} \times \alpha \exp \left(- \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right), \quad (1)$$

где концентрация электролита включена в значение потенциальной энергии взаимодействия частиц, определяемой выражением

$$\hbar \omega = \left(\frac{4 \pi Z^2 e^2 \hbar^2 C N_A}{1000 \cdot \mu_0} \right)^{1/2}.$$

Таким образом, уравнение для расчета электропроводности индивидуальных растворов электролитов имеет вид

$$\lambda_c = \frac{F Z e^3}{4 \varepsilon U^2} \times \left[\frac{2}{\mu_s} \left(\frac{5}{2} RT - 2 \left(\frac{4 \pi Z^2 e^2 \hbar^2 C N_A}{1000 \cdot \mu_0} \right)^{1/2} \right) \right]^{1/2} \times \alpha \exp \left(- \frac{4 \pi Z^2 e^2 \hbar^2 C N_A}{1000 \cdot \mu \cdot k_B^2 T^2} \right), \quad (2)$$

где F – постоянная Фарадея; Z – эффективный заряд; e – элементарный заряд; ε – диэлектрическая постоянная среды;

R – универсальная газовая постоянная; T – температура в К; η – постоянная Планка; C – концентрация электролита в моль/л; N_A – постоянная Авогадро; k_B – постоянная Больцмана; U – энергия водородной связи; μ_0 – приведенная масса несольватированных ионов; μ_s – приведенная масса сольватированных ионов; α – степень диссоциации, для сильных электролитов степень $\alpha = 1$, а для слабых электролитов возможно определение α из закона разбавления Оствальда по известным значениям K_d :

$$\alpha = - \frac{K_d}{2 C_0} + \left(\frac{K_d^2}{4 C_0^2} + \frac{K_d}{C_0} \right)^{1/2},$$

где C_0 – исходная концентрация в моль/л.

Предлагаемое уравнение (2) для индивидуальных растворов электролитов в водных и неводных средах объясняет λ практически во всем диапазоне концентрации.

В настоящей работе для решения проблемы теоретических оценок электропроводности смесей электролитов с различными эквивалентными концентрациями C_1, C_2, \dots, C_n предлагается ввести мольные доли ионов для смесей электролитов в состав приведенных масс сольватированных и несольватированных ионов, поскольку движения различных ионов в смеси электролитов являются сопряженными и коррелированными [4]:

$$C = C_1 + C_2 + \dots + C_n;$$

$$1/\mu_0 = N_1/m_1 + N_2/m_2 + \dots + N_n/m_n; \quad (3)$$

$$1/\mu_s = N_1/m_{s1} + N_2/m_{s2} + \dots + N_n/m_{sn}, \quad (4)$$

где N_1, N_2, \dots, N_n – мольные доли ионов:

$$N_1 = C_1/C; N_2 = C_2/C; \dots; N_n = C_n/C,$$

m_1, m_2, \dots, m_n – массы несольватированных ионов в смеси; $m_{s1}, m_{s2}, \dots, m_{sn}$ – массы сольватированных ионов в смеси, рассчитанные по уравнению

$$m_s = M n_s + m,$$

где M – молярная масса растворителя; m – масса несольватированного иона; n_s – сольватное число. Определение сольватных чисел отдельных ионов возможно на основе следующих рассуждений.

Ион с зарядом $Z_i e$ взаимодействует с n_s молекулами растворителя, имеющими дипольный момент p и дипольное расстояние

R_0 . Такое взаимодействие является ион-дипольным. Потенциалы иона и диполя при этом равны соответственно

$$\varphi_i = N_A \frac{z_i e}{\varepsilon \cdot r_i} \text{ и } \varphi_D = \frac{P}{\varepsilon \cdot R_0^2}. \quad (5a)$$

Их потенциальные энергии имеют следующий вид:

$$e\varphi_i = 2F \text{ и } e\varphi_D = \mu, \quad (5b)$$

где μ – химический потенциал молекулы растворителя; F – изохорно-изотермический потенциал или свободная энергия.

Для ион-дипольного взаимодействия можно записать первое начало термодинамики в виде

$$TdS + \mu dN = dU + A,$$

где $A = pdE$ – есть работа, совершаемая ионом по ориентации n_s молекул растворителя в сольватный комплекс под действием поля иона E_b . Тогда имеет место следующее выражение:

$$dU - TdS = \mu dN - pdE_b. \quad (6)$$

Значение этой работы pdE можно установить из выражения термодинамики диэлектриков во внешнем поле E_b в виде

$$TS = -\frac{1}{2} pE_b. \quad (7)$$

Тогда

$$TdS + SdT = -\frac{1}{2} pdE_b - \frac{1}{2} E_b dp.$$

При p и $s = \text{const}$ имеет место

$$2SdT = -pdE_b. \quad (8)$$

Подставляя это значение pdE в уравнение (6), получим

$$dU - TdS - SdT = \mu dN + SdT = dF. \quad (9)$$

Значение SdT можно установить из определения:

$$dU = dF + SdT.$$

Выразив из этого выражения SdT и подставив в уравнение (9), получим

$$dF = \mu dN + dU - dF$$

или, иначе,

$$2dF - \mu dN = dU. \quad (10)$$

Здесь изменение внутренней энергии есть

$$dU = C_v dT = \frac{3}{2} R dT = \frac{3}{2} N_A k_B dT.$$

Интегрирование уравнения (10) приводит к виду

$$2 \cdot (F - F_0) - \mu \cdot N = \frac{3}{2} N_A k_B T,$$

где $2(F - F_0) = \sum_{i=1}^{N_A} e\varphi_i = N_A e\varphi_i$ и $N = n_s N_A$.

Тогда с учетом выражений (5) получим следующее уравнение:

$$n_s = \left(\frac{ZeR_0^2}{rp} \right) - \left(\frac{3\epsilon k_B TR_0^2}{2ep} \right), \quad (11)$$

где Z – заряд иона; R_0 – радиус молекулы растворителя; r – радиус иона; p – дипольный момент; e – заряд электрона; ϵ – диэлектрическая постоянная среды; T – температура; k_B – постоянная Больцмана.

Результаты рассчитанных величин сольватных чисел ионов и их сопоставление с литературными данными приведены в табл. 1.

Таблица 1

Данные теоретических оценок сольватных чисел ионов в воде при $T = 298$ К

Ионы	$r \cdot 10^{10}$, м	n_s расч.	n_s Э.Э.	n_s Р.С.	Ионы	$r \cdot 10^{10}$, м	n_s расч.	n_s Э.Э.	n_s Р.С.
Li ⁺	0,74	5,72	5,00	7,00	Mn ²⁺	1,05	8,82	–	–
Na ⁺	0,98	4,04	4,00	3,50	Fe ²⁺	1,06	9,13	–	–
K ⁺	1,26	2,92	3,00	1,90	Zn ²⁺	0,96	9,34	–	–
Rb ⁺	1,37	2,60	1,20	–	Cd ²⁺	0,93	9,67	–	–
Cs ⁺	1,46	2,37	–	–	Hg ²⁺	1,00	8,84	–	–
Ag ⁺	1,39	2,55	–	–	Al ³⁺	0,56	25,6	21,0	–
Be ²⁺	0,49	19,3	–	–	Cr ³⁺	0,77	18,4	–	–
Mg ²⁺	0,73	12,6	13,0	13,2	Fe ³⁺	0,75	18,9	–	–
Ca ²⁺	0,93	9,67	–	12,0	Cl ⁻	1,84	1,67	3,00	–
Sr ²⁺	1,02	3,73	–	10,7	Br ⁻	1,96	1,50	2,00	–
Ba ²⁺	1,11	7,94	–	7,70	J ⁻	2,15	1,28	1,00	–

Полученные величины сольватных чисел далее используем при расчете электропроводностей электролитных систем.

В связи с тем, что в справочной литературе отсутствуют достоверные зна-

чения электропроводностей смесей электролитов, получены их экспериментальные значения и сравнены с соответствующими данными теоретических расчетов.

Таблица 2

Эквивалентная электропроводность λ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) смеси водных растворов

C_1 , моль/дм ³	C_2 , моль/дм ³	N_1	N_2	$1/\mu_0$	$1/\mu_s$	f_M	$\lambda_{\text{расч}}$	$\lambda_{\text{эксп}}$
КВг + NH ₄ Cl при T = 293 К								
1,5	1,5	0,5	0,5	0,0609	0,0317	0,6991	71,1	68,3
1,5	1,0	0,6	0,4	0,0563	0,0301	0,7303	74,1	72,8
1,5	0,5	0,75	0,25	0,0495	0,0276	0,7683	76,7	75,0
1,0	1,5	0,4	0,6	0,0654	0,0333	0,7126	75,2	72,8
1,0	1,0	0,5	0,5	0,0609	0,0317	0,7465	78,7	80,2
1,0	0,5	0,67	0,33	0,0533	0,0289	0,7891	81,8	87,3
0,5	1,5	0,25	0,75	0,0723	0,0357	0,7272	80,4	76,9
0,5	1,0	0,33	0,67	0,0685	0,0344	0,7645	85,0	83,8
0,5	0,5	0,5	0,5	0,0609	0,0317	0,8132	89,5	88,9
КВг + NaNO ₃ при T = 293 К								
1,5	1,5	0,5	0,5	0,0488	0,0243	0,7257	66,1	65,9
1,5	1,0	0,6	0,4	0,0467	0,0241	0,7511	69,4	70,4
1,5	0,5	0,75	0,25	0,0434	0,0239	0,7812	73,2	78,8
1,0	1,5	0,4	0,6	0,0510	0,0244	0,7415	68,5	67,6
1,0	1,0	0,5	0,5	0,0488	0,0243	0,7697	72,2	74,5
1,0	0,5	0,6666	0,3333	0,0452	0,0241	0,8039	80,4	74,8
0,5	1,5	0,25	0,75	0,0542	0,0247	0,7589	75,9	70,5
0,5	1,0	0,3333	0,6666	0,0524	0,0245	0,7986	79,9	79,7
0,5	0,5	0,5	0,5	0,0488	0,0243	0,8310	80,9	81,9
KCl + MgCl ₂ при T = 288 К								
0,5	0,5	0,5	0,5	0,0545	0,0239	0,7547	66,5	66,5
0,5	0,05	0,909	0,09	0,0539	0,0304	0,8126	83,8	91,8
0,5	0,005	0,990	0,009	0,0537	0,0317	0,8199	86,7	97,5
0,05	0,5	0,09	0,909	0,0551	0,0174	0,8106	63,2	65,5
0,05	0,05	0,5	0,5	0,0545	0,0239	0,9148	88,3	88,9
0,05	0,005	0,909	0,09	0,0539	0,0304	0,9365	103,0	105,1
0,005	0,5	0,009	0,99	0,0553	0,0161	0,8176	61,5	63,5
0,005	0,05	0,093	0,909	0,0551	0,0174	0,9357	77,8	83,9
0,005	0,005	0,5	0,5	0,0545	0,0239	0,9722	96,3	103,0
KCl + AlCl ₃ при T = 288 К								
0,5	0,5	0,5	0,5	0,0501	0,0211	0,7187	59,6	81,0
0,5	0,05	0,909	0,09	0,0531	0,0299	0,7771	80,1	95,8
0,5	0,005	0,990	0,009	0,0537	0,0316	0,7842	83,5	96,7
0,05	0,5	0,09	0,909	0,0471	0,0121	0,7885	52,2	63,1
0,05	0,05	0,5	0,5	0,0501	0,0211	0,9008	83,4	89,6
0,05	0,005	0,909	0,09	0,0531	0,0299	0,9233	103,1	105,7
0,005	0,5	0,009	0,99	0,0465	0,0104	0,7975	49,1	61,5
0,005	0,05	0,093	0,909	0,0471	0,0121	0,9276	66,2	81,6
0,005	0,005	0,5	0,5	0,0501	0,0211	0,9675	92,3	104,9

Для измерения удельной электрической проводимости растворов электролитов использовалась термостатируемая кондуктометрическая ячейка, подключенная к кислородомеру «Анион-410» фирмы ИНФРА-СПАК-АНАЛИТ (Россия), где в основе измерения удельной электрической проводимости раствора положен принцип измерения проводимости раствора в ячейке Кольрауша. Для обеспечения достоверности и точности измерений использовался комбинированный выносной датчик ДКВ-1, являющийся кондуктометрическим первичным преобразователем, представляющий собой четырехэлектродную ячейку погружного типа со стальным электродом марки 12Х18Н9Т.

В задачу экспериментальной части работы входило измерение электропроводности смесей растворов электролитов при 9 различных концентрациях для 171 смеси двойных систем 19 различных составов.

В табл. 2 представлены некоторые результаты экспериментально полученных и теоретически оцененных по уравнению (2) электрических проводимостей смесей растворов электролитов с учетом мольных долей каждого компонента.

Сопоставление рассчитанных величин электропроводностей с экспериментальными данными для тройных водных систем, в которых два электролита имеют общий ион, показывает лучшее соответствие. В случае двух электролитов, не имеющих общего иона, наблюдается различие рассчитанных и эксперименталь-

ных значений электропроводности. Это явление объясняется, по-видимому, тем, что в таких растворах кроме исходных электролитов образуются и перекрестные соединения.

Таким образом, теоретически оцененные величины электропроводностей смесей растворов электролитов в соответствии с уравнением (2) и учетом мольных долей ионов, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Список литературы

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1975. – 568 с.
2. Балданов М.М. Состояние ионов в растворах электролитов в приближении ионной плазмы / М.М. Балданов, М.В. Мохосоев // ДАН СССР. – 1985. – Т. 284, № 6. – С. 1384–1387.
3. Балданов М.М. Плазмоподобное состояние растворов электролитов и диссипативные процессы / М.М. Балданов, Б.Б. Танганов, М.В. Мохосоев // ДАН СССР. – 1989. – Т. 308, № 2. – С. 397–401.
4. Балданов М.М., Танганов Б.Б., Балданова Д.М. Модель гидродинамических флуктуаций в оценке электропроводности смесей электролитов // Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии: матер. Симп. «ТЭАХ и ИВ-2000». – Томск, 2000. – С. 303–304.
5. Ермаков В.И. Электропроводность многокомпонентных растворов электролитов / В.И. Ермаков, В.М. Чембай. – М.: Изд-во РХТУ им Д.И. Менделеева, 1995. – 47 с.
6. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. – М.: Химия, 1976. – 488 с.
7. Ларин Б.М. Электропроводность водных растворов регенерационных агентов / Б.М. Ларин, А.Н. Коротков, М.Ю. Опарин // Теплоэнергетика. – 1995. – № 7. – С. 25–27.
8. Робинсон С. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. – М.: ИЛ, 1963. – 646 с.
9. Щербаков Ю.М. Электропроводность водных растворов пропионовой кислоты, пропионата натрия и их смесей / Ю.М. Щербаков, Т.Н. Понамарева, В.В. Артемкина // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 10. – С. 1275–1280.