

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

УДК 541.133

УРАВНЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ МОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА НАТРИЯ ИЛИ ХЛОРИДА КАЛИЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Ю. П. Перелыгин¹, И. В. Рашевская², И. Г. Кольчугина³

^{1,2,3} Пензенский государственный университет, Пенза, Россия

^{1,2,3} pyp@pnzgu.ru

Аннотация. Актуальность и цели. В настоящее время известно несколько уравнений, которые устанавливают зависимость эквивалентной электропроводности раствора (λ) от температуры и от концентрации соли не более 0,1 г-экв/л. Таким образом, цель данной работы обусловлена необходимостью получения уравнения зависимости эквивалентной или молярной электропроводности от температуры и концентрации соли в растворе при более высоких концентрациях солей в водном растворе.

Результаты. Математическая обработка известных экспериментальных данных позволила установить, что зависимость молярной электропроводности раствора (λ) от концентрации соли (c) описывается уравнением следующего вида: $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{c}{\lambda_0 \alpha}$, где λ_0 – предельная молярная электропроводность ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$), α – константа, которая зависит от вида растворителя, растворенного вещества и, очевидно, температуры. Как показывает обработка литературных данных для растворов хлорида натрия или хлорида калия, выполненных с применением метода наименьших квадратов, зависимости λ и λ_0 от температуры ($^{\circ}\text{C}$) описываются следующими уравнениями: $\lambda = \alpha + \beta t$, $\lambda_0 = \alpha_0 + \beta_0 t$, где α , α_0 , β и β_0 – константы, зависящие от концентрации соли в растворе. **Выводы.** На примере известных литературных данных по электропроводности раствора хлорида натрия и хлорида калия получены уравнения зависимости молярной электропроводности растворов от концентрации и температуры с коэффициентом корреляции уравнений 0,993–0,997.

Ключевые слова: электропроводность раствора, концентрация соли, температура

Для цитирования: Перелыгин Ю. П., Рашевская И. В., Кольчугина И. Г. Уравнения зависимости молярной электропроводности водного раствора хлорида натрия или хлорида калия от концентрации и температуры // Вестник Пензенского государственного университета. 2023. № 1. С. 58–63.

Введение

Известно [1] несколько уравнений, которые устанавливают зависимость эквивалентной электропроводности раствора (λ) от концентрации растворенного вещества (c), в том числе уравнение Кольрауша, уравнение Онзагера – Фуосса, формула Шедловского,

уравнение Робинсона – Стокса и формула Фалькенгагена. Каждое из этих уравнений выполняется в растворах с достаточно невысокой концентрацией растворенного вещества, как правило, не превышает 0,1 г-экв/л.

Зависимость λ от разведения $v = 1/c$ (c – концентрация растворенного вещества, моль/л) [2] имеет такой же вид, что и изотерма адсорбции Ленгмюра [3]:

$$a = \frac{a_{\max} K c}{1 + K c}, \quad (1)$$

где $a_{\max}$ – максимальное количество адсорбируемого вещества единицей массы или поверхности; a – количество адсорбируемого вещества единицей массы или поверхности; c – концентрация вещества в растворе; K – константа равновесия процесса адсорбции (десорбции). Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата – уравнение Михаэлиса – Ментена [3] (рис. 1):

$$v = \frac{v_{\max} c}{c + K_M}, \quad (2)$$

где $v_{\max}$ – максимальная скорость ферментативной реакции при постоянной концентрации фермента; c – концентрация субстрата, K_M – константа Михаэлиса – Ментена.

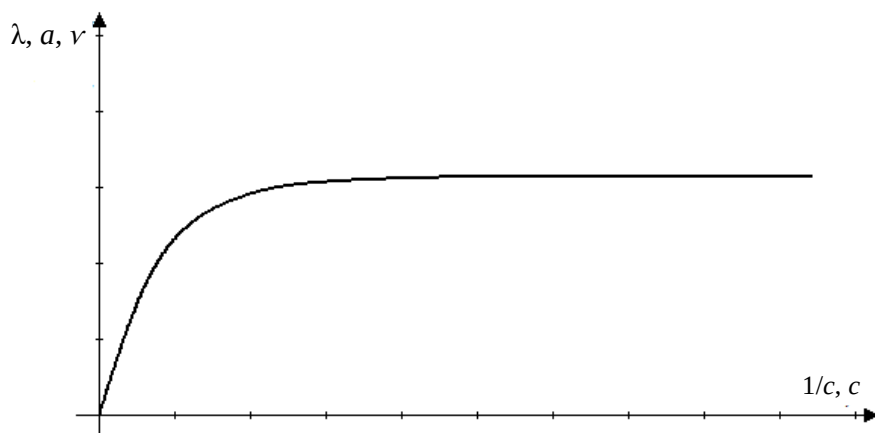


Рис. 1. Зависимость молярной электропроводности (λ) от разведения $v = 1/c$, количества адсорбируемого вещества (a), от его концентрации в растворе (c) и скорости ферментативной реакции (v) от концентрации субстрата (c)

Последнее уравнение после деления числителя и знаменателя на постоянную K_M приходит к следующему виду:

$$v = \frac{v_{\max} \frac{c}{K_M}}{1 + \frac{c}{K_M}},$$

который совпадает с уравнением (1).

Это предполагает возможность использования последнего уравнения и уравнения (1) для установления зависимости молярной электропроводности раствора от разведения вещества в растворе в следующем виде:

$$\lambda = \frac{\lambda_0 \alpha v}{1 + \alpha v}, \quad (3)$$

где λ_0 – предельная молярная электропроводность ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$); α – константа, которая, по-видимому, зависит от вида растворителя, растворенного вещества и температуры.

После несложного математического преобразования (разделим единицу на левую и правую части последнего уравнения), аналогичного принятому в [3], последнее уравнение примет следующий вид:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{c}{\lambda_0 \alpha}. \quad (4)$$

Из данного уравнения следует, что должна соблюдаться линейная зависимость между $1/\lambda$ и c . При этом на оси y при концентрации растворенного вещества, равной нулю, отрезок равен $1/\lambda_0$, а тангенс угла наклона прямой равен $1/(\lambda_0 \alpha)$, что позволяет определить λ_0 и α .

Ранее [4, 5] показано достаточно хорошее совпадение последнего уравнения в растворах хлорида натрия и алюминия, нитрата серебра и кальция.

Известно [2] несколько уравнений, которые устанавливают зависимость эквивалентной электропроводности раствора (λ) от температуры, такие как

$$\lambda_t = \lambda_{t=0} (1 + \alpha t),$$

$$\lambda_t = \lambda_{t=0} (1 + \alpha t - \beta t^2) \text{ и}$$

$$\lambda_t = \lambda_{t=25} [1 + \alpha''(t - 25) - \beta''(t - 25)^2],$$

где, α , β , α'' и β'' – постоянные для данного раствора электролита.

Тем не менее, представляет как научный, так и практический интерес зависимость λ_0 и коэффициента α (моль/м³) от температуры в уравнениях (3) и (4).

Экспериментальная часть

Влияние температуры и концентрации соли на электропроводность раствора определялось на примере раствора хлорида натрия. В табл. 1 приведены значения молярной электропроводности (λ , Ом⁻¹ · моль⁻¹ · м²) раствора хлорида натрия от концентрации (c , моль/м³) при различных температурах¹.

Таблица 1

Значения молярной электропроводности (λ) раствора хлорида натрия и $1/\lambda$ от концентрации (c) при различных температурах

c , моль/м ³	427	854	1710	3420	5130
Температура 25 °С					
$\lambda = \kappa/c$, м ² /(Ом · моль)	0,0095	0,00876	0,0078	0,0062	0,00482
$1/\lambda$, (Ом · моль)/м ²	105,26	114,2	128,2	161,3	207,5
Температура 45 °С					
$\lambda = \kappa/c$, м ² /(Ом · моль)	0,0135	0,0123	0,011	0,00865	0,00684
$1/\lambda$, (Ом · моль)/м ²	74,1	81,3	90,91	115,6	146,2
Температура 65 °С					
$\lambda = \kappa/c$, м ² /(Ом · моль)	0,0165	0,01574	0,0143	0,0112	0,009
$1/\lambda$, (Ом · моль)/м ²	60,6	63,5	70	89,2	111,2
Температура 85 °С					
$\lambda = \kappa/c$, м ² /(Ом · моль)	0,0198	0,0197	0,0176	0,0138	0,0111
$1/\lambda$, (Ом · моль)/м ²	50,4	50,76	56,8	72,7	89,8

Как показывают расчеты, выполненные с применением метода наименьших квадратов, зависимость $1/\lambda$ от c для растворов хлорида натрия при температурах 25, 45, 65 и 85 °С описывается соответственно уравнениями (4):

¹ ГОСТ 8.354–85 Анализаторы жидкости кондуктометрические. Методика поверки / Госстандарт. 1985. 15 с. URL: docs.cntd.ru>document>

$$\frac{1}{\lambda} = 94,11 + 0,0213c;$$

$$\frac{1}{\lambda} = 66,86 + 0,015c;$$

$$\frac{1}{\lambda} = 53,9 + 0,011c;$$

$$\frac{1}{\lambda} = 44,12 + 0,00865c.$$

Аналогичная обработка известных данных для раствора хлорида калия позволила установить, что зависимость $1/\lambda$ от c для растворов хлорида калия при температурах 20, 30, 45, 65 и 80 °С описывается соответственно следующими уравнениями (4):

$$\frac{1}{\lambda} = 87,7 + 0,0074c;$$

$$\frac{1}{\lambda} = 72,22 + 0,0072c;$$

$$\frac{1}{\lambda} = 57,21 + 0,0064c;$$

$$\frac{1}{\lambda} = 45,55 + 0,0051c;$$

$$\frac{1}{\lambda} = 38,04 + 0,0051c.$$

Коэффициент корреляции данных уравнений равен 0,985–0,997, что свидетельствует о достаточно высокой сходимости приведенных уравнений с результатами экспериментальных данных.

Молярная электропроводность раствора хлорида натрия при его концентрации 427, 854, 1710 и 5130 моль /м³ в зависимости от температуры от 25 до 85 °С описывается следующими уравнениями соответственно с коэффициентом корреляции, равным 0,999:

$$\lambda = 0,0055 + 0,0001695t;$$

$$\lambda = 0,00415 + 0,0001813t;$$

$$\lambda = 0,0037 + 0,000164t;$$

$$\lambda = 0,001585 + 0,000113t.$$

Молярная электропроводность раствора хлорида калия при его концентрации 1340 моль/м³ в зависимости от температуры от 20 до 80 °С описывается уравнением с коэффициентом корреляции, равным 0,999:

$$\lambda = 0,0062 + 0,0002t.$$

Аналогичная зависимость имеет место и для предельной молярной электропроводности в зависимости от температуры для раствора хлорида натрия и калия соответственно (рис. 2):

$$\lambda_0 = 0,0057 + 0,0002t;$$

$$\lambda_0 = 0,0065 + 0,0002t.$$

Рассчитанные по уравнению (4) значения молярной электропроводности при бесконечном разбавлении несколько отличаются от значений, приводимых в справочной литературе. Так, при 25 °С молярная электропроводность при бесконечном разбавлении раствора хлорида натрия и хлорида калия, рассчитанная по уравнению (4), равна 0,0106 и 0,0115, а в справочнике [6] приводятся значения 0,01266 и 0,01498 м²/(Ом · моль) соот-

ветственно. Это обстоятельство не мешает с достаточно высокой точностью рассчитывать молярную электропроводность при высоких концентрациях данных солей в растворе.

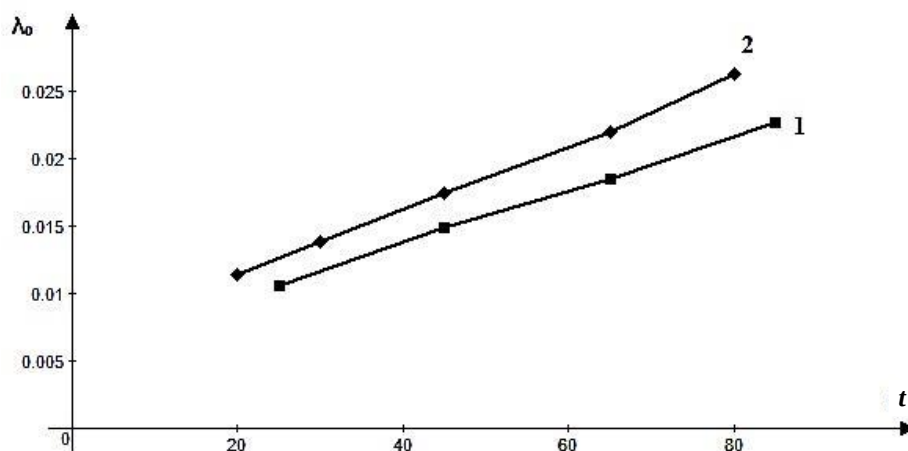


Рис. 2. Зависимость молярной электропроводности при бесконечном разведении (λ_0 , м2/(Ом · моль)) от температуры (t , °C) раствора хлорида калия (1) и хлорида натрия (2)

С повышением температуры значение коэффициента α уравнений (3), (4) раствора хлорида натрия возрастает, а для раствора хлорида калия уменьшается (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость α от температуры

Температура, °C	20	25	30	45	65	80	85
α (NaCl)		4418		4457	4900		5100
α (KCl)	11 851		10 030	8939	8931	7459	

При этом зависимость коэффициента α для раствора хлорида натрия описывается уравнением

$$\alpha = 4000 + 13,37 t,$$

а для раствора хлорида калия – уравнением

$$\alpha = 12\,378 - 61t.$$

Коэффициент корреляции данных уравнений равен 0,999, что свидетельствует о достаточно высокой их точности.

Из уравнения (4) следует, что константа α численно равна концентрации соли в растворе, при которой его молярная электропроводность равна $1/2$ молярной электропроводности при бесконечном разбавлении λ_0 .

Вывод

На примере растворов хлорида натрия и калия показано, что молярная электропроводность и молярная электропроводность при бесконечном разведении с повышением температуры возрастают. Коэффициент α в уравнении (4) с повышением температуры возрастает для раствора хлорида натрия, а для раствора хлорида калия уменьшается. Получены достаточно точные уравнения для расчета зависимости молярной электропроводности раствора хлорида натрия или хлорида калия от концентрации соли и температуры.

Зависимость коэффициента α от вида растворенного вещества и температуры требует теоретического обоснования, чему и будут посвящены последующие работы.

Список литературы

1. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. СПб. : Лань, 2015. 672 с.
2. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М. : Высш. шк., 1975. 560 с.
3. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М. : Высш. шк., 1999. 327 с.
4. Перелыгин Ю. П. О влиянии концентрации соли на эквивалентную электропроводность его водного раствора // Вестник Пензенского государственного университета. 2022. № 1. С. 83–86.
5. Перелыгин Ю. П., Кольчугина И. Г. Эмпирическое уравнение зависимости эквивалентной электропроводности водного раствора соли от концентрации // Вестник Пензенского государственного университета. 2022. № 2. С. 46–49.
6. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. Л. : Химия, 1981. 488 с.

Информация об авторах

Перелыгин Юрий Петрович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», Пензенский государственный университет

Рашевская Ирина Владимировна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Химия», Пензенский государственный университет

Кольчугина Ирина Геннадьевна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Химия», Пензенский государственный университет

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.