

УДК 541.133

ЭМПИРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДНОГО РАСТВОРА СОЛИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Ю. П. Перелыгин¹, И. Г. Кольчугина²

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

^{1,2}pyr@pnzgu.ru

Аннотация. Актуальность и цели. В настоящее время известно несколько уравнений, которые устанавливают зависимость эквивалентной электропроводности раствора (λ) от концентрации соли не более 0,1 г-экв/л. Таким образом, цель данной работы обусловлена необходимостью получения уравнения зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации соли в растворе при более высоких концентрациях солей в водном растворе. **Результаты.** Теоретическое обоснование известных экспериментальных данных позволило установить, что зависимость эквивалентной электропроводности раствора (λ) от концентрации соли (c) должна описываться уравнением следующего вида:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{Kc}{\lambda_0},$$

где λ_0 – предельная эквивалентная электропроводность ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$); K – константа, которая зависит от вида растворителя, растворенного вещества и температуры. Как показывают расчеты, выполненные с применением метода наименьших квадратов, зависимость $1/\lambda$ от c для растворов хлорида натрия, нитрата кальция и хлорида алюминия (при температуре 25°C) линейна и описывается соответственно следующими уравнениями:

$$\frac{1}{\lambda} = 0,00934 + 0,0021c,$$

$$\frac{1}{\lambda} = 0,0089 + 0,00633c,$$

$$\frac{1}{\lambda} = 0,0088 + 0,0073c.$$

Данные уравнения обладают достаточно высокой точностью, поскольку их коэффициент корреляции равен 0,993–0,997. **Выводы.** Предлагаемое уравнение достаточно хорошо соблюдается при концентрации соли в растворе вплоть до 5 г-экв/л.

Ключевые слова: электропроводность растворов, концентрации солей, коэффициент корреляции

Для цитирования: 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.

Введение

В машино- и приборостроении достаточно широко используются водные растворы солей, кислот и щелочей как на стадии изготовления деталей [1] и нанесения гальванических покрытий [2], так и при электрохимико-термической обработке металлов и сплавов [3].

Известно [4, 5] несколько уравнений, которые устанавливают зависимость эквивалентной электропроводности раствора (λ) от концентрации соли, в том числе уравнения Кольрауша, уравнение Онзагера – Фуосса, формула Шедловского, уравнение Робинсона – Стокса и формула Фалькенгагена, выполняются в растворах с концентрацией соли не более 0,1 г-экв/л.

В [6] предлагается для описания зависимости удельной электропроводности (ЭП) от концентрации использовать приведенные значения электропроводности (отношение удельной ЭП к ее максимальному значению) и приведенное значение концентрации (отношение концентрации к ее значению в максимуме ЭП). Предлагаемое уравнение нелинейно, что затрудняет его использование.

Таким образом, получение линейного уравнения, которое позволит определять эквивалентную электропроводность при более высоких концентрациях солей, представляет определенный как теоретический, так и практический интерес.

Зависимость λ от разведения $\nu = 1/c$ (c – концентрация растворенного вещества, г-экв/л) [7] имеет такой же вид, что и зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата (уравнение Михаэлиса – Ментена) [8]. Это предполагает возможность использования уравнения Михаэлиса – Ментена

$$\nu = \frac{\nu_{\max} c}{c + K},$$

где c – концентрация субстрата; K – константа Михаэлиса – Ментена, для установления зависимости эквивалентной электропроводности раствора от концентрации вещества в растворе в следующем виде:

$$\lambda = \frac{\lambda_0 \nu}{K + \nu}, \quad (1)$$

где λ_0 – предельная эквивалентная электропроводность ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$); K – константа, которая, по-видимому, зависит от вида растворителя, растворенного вещества и температуры.

Разделим единицу на левую и правую части последнего уравнения, аналогичного принятому в [8], получим следующее уравнение:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{Kc}{\lambda_0}. \quad (2)$$

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 $K/(\lambda_0)$. Это позволяет определить λ_0 и K .

Экспериментальная часть

В табл. 1 приведены значения эквивалентной электропроводности (λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$) от концентрации (c , г-экв/л) для растворов хлорида натрия, нитрата кальция и хлорида алюминия, которые заимствованы из [9].

Таблица 1

Значения эквивалентной электропроводности (λ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$) от концентрации (c , г-экв/л) соли

c	0,001	0,01	0,1	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
λ , (NaCl)			106,7	85,76	74,71	65,57	57,23	49,46
λ , ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)		115,8	95,76	66,7	50,2	38,9	30	23,28
λ , (AlCl_3)	138	106,9		56,2	43,7		25,4	

На рис. 1 приведены зависимости $1/\lambda$ от c для растворов хлорида натрия (3), нитрата кальция (2) и хлорида алюминия (1), которые представляют собой прямые, что свидетельствует о выполнимости уравнения (2). Как видно из данного рисунка, уравнение (2), а, следовательно, и уравнение (1), соблюдаются достаточно хорошо вплоть до концентрации хлорида натрия, нитрата кальция до 5 г-экв/л и хлорида алюминия до 4 г-экв/л.

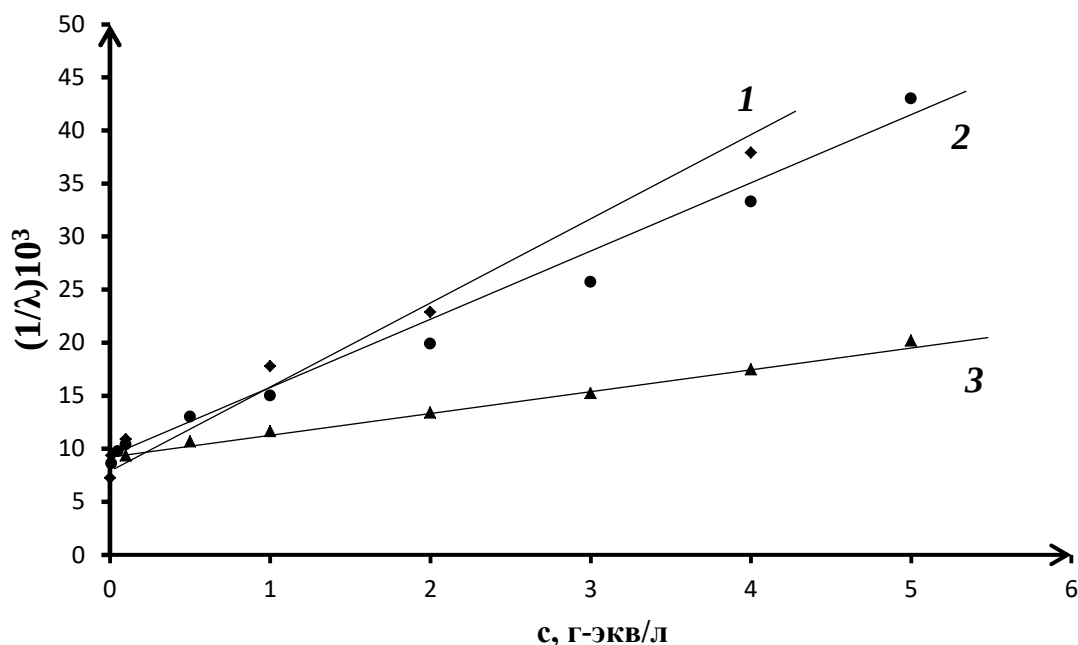


Рис. 1. Зависимости $1/\lambda$ от концентрации раствора (c) хлорида натрия (3), нитрата кальция (2) и хлорида алюминия (1)

Как показывают расчеты, выполненные с применением метода наименьших квадратов, зависимость $1/\lambda$ от c для растворов хлорида натрия, нитрата кальция и хлорида алюминия (при температуре 25 °С) описывается соответственно следующими уравнениями, которые соответствуют уравнению (2):

$$\frac{1}{\lambda} = 0,00934 + 0,0021 c,$$

$$\frac{1}{\lambda} = 0,0089 + 0,00633 c,$$

$$\frac{1}{\lambda} = 0,0088 + 0,0073 c.$$

Коэффициент корреляции данных уравнений равен 0,993–0,997, что свидетельствует о достаточно высокой сходимости приведенных уравнений с результатами экспериментальных данных.

В табл. 2 приведены значения параметров λ_0 и K , вычисленные по данным из последних трех уравнений, и табличные значения λ_0 из [9].

Из табл. 2 видно, что вычисленные значения предельной эквивалентной электропроводности достаточно неплохо коррелируют с известными значениями [9], а константа K зависит от вида соли и, очевидно, температуры. Размерность константы K , как видно из уравнения (2), равна ... л/г-экв.

Таблица 2

Значения параметров λ_0 и К

Раствор соли	Предельная эквивалентная электропроводность λ_0 ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$)		Константа К
	Экспериментальное	Табличное	
NaCl	107	126,6	0,226
Ca(NO ₃) ₂	112,4	131	0,71
AlCl ₃	114,4	139	0,83

Вывод

Таким образом, приведенные уравнения (1) или (2) могут быть использованы для расчета эквивалентной электропроводности растворов солей в достаточно широкой области концентраций, вплоть до 5 г-экв/л, которая зависит от вида соли, очевидно, температуры и от тех процессов, которые могут протекать в растворе, например, гидролиза.

Список литературы

1. Раскатов В. М., Чуенков В. С., Бессонова Н. Ф., Вейс Д. А. Машиностроительные материалы: краткий справочник. М. : Машиностроение, 1980. 511 с.
2. Груев И. Д., Матвеев Н. И., Сергеева Н. Г. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры: справочник. М. : Радио и связь, 1988. 304 с.
3. Белкин П. Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. М. : Мир, 2005. 336 с.
4. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М. : Иностранная литература, 1963. 646 с.
5. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М. : Химия, 1976. 488 с.
6. Артемкина Ю. М., Щербаков В. В. Описание концентрационной зависимости удельной электропроводности водных растворов сильных электролитов // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25, № 2. С. 22–26.
7. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М. : Высш. шк., 1975. 560 с.
8. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М. : Высш. шк., 1999. 327 с.
9. 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

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

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.