

ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ КОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ. НОВІ ЕМПІРИЧНІ РІВНЯННЯ

Єфімов П.В.¹, Крамаренко А.В.², Томак В.О.¹

¹Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
pavel.v.efimov@karazin.ua

Однією з найважливіших особливостей розчинів електролітів є електрична провідність. Особливу увагу заслуговують концентровані розчини. В той же час для концентрованих розчинів електролітів практично немає теорій, що мали б за собою міцне теоретичне підґрунтя. Найчастіше використовуються емпіричні рівняння. Найбільшої популярності набуло рівняння Casteel-Amis, яке описує залежність питомої електричної провідності від молярності розчину електроліту і має чотири параметри, що не дозволяє використовувати його для малих експериментальних вибірок. Тому актуальним є пошук альтернативних емпіричних моделей електричної провідності концентрованих розчинів.

Розглянуто концентраційні (у молярній шкалі) та температурні залежності питомої κ і молярної Λ електричної провідності (ЕП) водних розчинів сульфатів двовалентних металів (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) у широкому інтервалі концентрацій, при температурі 5-35°C. Запропоновано ряд емпіричних рівнянь для досліджуваних залежностей.

Модифіковане кубічне рівняння (МКР):

$$\kappa = C \cdot c^{3k} + Q \cdot c^{2k} + L \cdot c^k,$$

де C , Q , L , k емпіричні параметри. Аналогічне рівняння із фіксованим параметром $k=0.5$. Проаналізовано кореляцію розрахованих параметрів. Зроблено припущення щодо достатності двох параметрів: максимум питомої ЕП κ_m і відповідна концентрація c_m . Зроблено припущення, що у нормованих координатах, κ/κ_m від c/c_m , досліджувані системи ізоморфні.

Проаналізовано залежності виду

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = \frac{y}{y-x} \cdot \left(\frac{c}{c_m}\right)^x + \frac{x}{x-y} \cdot \left(\frac{c}{c_m}\right)^y$$

для узагальненої вибірки. Показано, що за достатнього наближення $x=1$. Розглянуті емпіричні залежності з $y=5/4$ та $y=4/3$. Показано, що вони дають зівставні результати з МКР. Запропонований підхід протестований на даних ЕП водних розчинів низки солей. Розглянуто аналогічні двопараметричні $\kappa(\kappa_m, c_m; c)$ рівняння інших авторів. Проаналізовано температурну залежність функцій від κ_m и c_m . Запропонована залежність питомої ЕП від температури і концентрації

$$\kappa = (A_{25} + a \cdot \theta) \cdot c - (B_{25} + b \cdot \theta) \cdot c^{5/4},$$

де θ – нормована температура, а A_{25} , a , B_{25} , b емпіричні параметри. Запропоновано узагальнене рівняння молярної ЕП концентрованих розчинів електролітів:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\Lambda_0 - \Lambda_m) \cdot \left(\frac{c}{c_m}\right)^{\frac{\Lambda_m}{\Lambda_0 - \Lambda_m}},$$

де Λ_0^* ефективна гранична молярна ЕП, а Λ_m молярна ЕП при c_m . Виявлено, що Λ_0^* и Λ_m лінійно залежать від температури. Знайдено, що середнє значення показника ступеня близьке до 1/3, що зближує узагальнене рівняння молярної ЕП з квазірешітковою моделлю розчинів електролітів.