

Д.М. Балданова, канд. техн. наук, доц.  
Б.Б. Танганов, д-р хим. наук, проф., акад. МАН ВШ, ЕАЕ (Лондон), РАЕ, РИА  
Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления

УДК 544.35.03:537.311

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

*В рамках плазменно-гидродинамической теории растворов электролитов предложена теоретическая модель оценки электропроводности кислот и оснований, учитывающая радиусы гидратированных ионов. Полученные результаты хорошо коррелируют с экспериментальными данными.*

**Ключевые слова:** электропроводность, радиус, гидратированные ионы, кислоты, основания.

D.M. Baldanova, Cand. Sc. Engineering, Assoc. Prof.  
B.B. Tanganov, D. Sc. Chemistry, Prof., Acad. of IHEAS, EAE (London), RANH, RAE

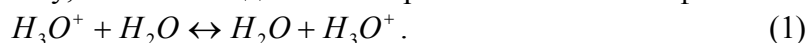
## METHOD FOR ELECTRICAL CONDUCTIVITY DETERMINATION OF ACIDS AND BASES SOLUTIONS

*Theoretical evaluation model of electrical conductivity of acids and bases, taking into account the radii of hydrated ions is proposed in the framework of the plasma hydrodynamic theory of electrolyte solutions. The obtained results are in good agreement with the experimental data.*

**Key words:** electrical conductivity, radius, hydrated ions, acids, bases.

### Введение

Исследование электропроводности имеет большое значение при изучении процессов сольватации и транспортных свойств ионов в растворах электролитов. Особенно интересными являются растворы кислот и оснований, так как ионы гидроксония и гидроксила движутся по эстафетному механизму, а механизм движения противоионов неэстафетный:



В процессе (1) ионы  $H_3O^+$  группируют 4 молекулы воды [1]. При этом отрицательные заряды диполей воды направлены к  $H_3O^+$ , что облегчает туннельный переход протона  $H^+$  в  $H_3O^+$  к молекулам воды и далее.

В случае процесса (2) ионы  $OH^-$  ориентируют 2 молекулы  $H_2O$  положительными зарядами диполей. Тогда за счет туннельного эффекта ионы  $H^+$  из  $H_2O$  переходят к иону  $OH^-$ .

Эти процессы и объясняют аномально высокую электропроводность растворов кислот и оснований.

### Метод определения электропроводности растворов кислот и оснований

На кафедре «Неорганическая и аналитическая химия» ВСГУТУ разработана плазменно-гидродинамическая концепция состояния ионов в растворах электролитов. В рамках данной теории получено уравнение для теоретических оценок электропроводности водных растворов электролитов [2]:

$$\Lambda = \frac{N_A e^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \cdot 1,11 \cdot 10^{-12}}{6\pi\eta R_s \left(1 + \frac{R_s}{r_D}\right)}, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}. \quad (3)$$

Для кислот и оснований остается неформализованной величина  $R_s$ . Обзор литературы показал, что значения радиусов гидратированных ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$  вообще отсутствуют. Приемлемых методов теоретических оценок этих величин, соответствующих данным Стокса, нет.

Эффективные радиусы этих гидратированных ионов формализуются известной задачей механики [3] о системе, состоящей из одной частицы с массой  $M$  и  $n$  частиц с одинаковыми массами  $m$ .

Если исключить движение центра инерции, то проблема сводится к задаче движения  $n$  частиц с  $M$  – массой ионов  $H_3O^+$  или  $OH^-$ ;  $m$  – массой молекул воды;  $n_s$  – гидратным числом.

Рассматривается гидратный комплекс, в котором  $\vec{R}$  – радиус-вектор  $H_3O^+$  или  $OH^-$ ;  $R_a$   $a = (1,2,3,\dots,n)$  – радиус вектор гидратированных молекул воды в гидратном комплексе. Расстояние от  $H_3O^+$  или  $OH^-$  до молекул в этом комплексе обеспечивается выражением:

$$\vec{r}_a = \vec{R}_a - \vec{R}, \quad (4)$$

а начало координат в центре инерции формализуется равенством:

$$M \cdot \vec{R} + m \sum_a \vec{R}_a = 0. \quad (5)$$

Очевидно, введение в уравнение (5) значения  $R_a$  из [4] дает безразмерное равенство в оригинальной постановке задачи

$$\frac{\vec{R}}{\sum_a \vec{r}_a} = -\frac{m}{M + n_s \cdot m}. \quad (6)$$

Гидратированные ионы имеют центрально-симметричное распределение вещества и заряда, и при их движении под действием внешнего поля меняется система отсчета. Тогда возможно умножение левой и правой частей уравнения (6) на величину  $R_a \cdot M$ . Далее в левую часть уравнения (6) вводится значение  $r_a$  из выражения (4), что приводит к следующему уравнению:

$$\sum_a \vec{r}_a = \sum_a \left( \vec{R}_a - \vec{R} \right) = n_s \cdot \vec{R}_a - \vec{R}.$$

В этом случае

$$\frac{\vec{R} \cdot \vec{R}_a}{n_s \cdot \vec{R}_a - \vec{R}} \cdot M = -\frac{M \cdot m}{M + n_s \cdot m} \vec{R}_a. \quad (7)$$

Наглядная трансформация векторных величин к их скалярам в виде модулей возможна в виде

$$\vec{R} \cdot \vec{R}_a \cdot M = -\frac{M \cdot m}{M + n_s \cdot m} (n_s \vec{R}_a \cdot \vec{R}_a - \vec{R} \cdot \vec{R}_a).$$

Угол между векторами  $\vec{R}_a$  и  $\vec{R}_a$  равен  $\alpha = 180^0$ , а между векторами  $\vec{R}$  и  $\vec{R}_a$  –  $\alpha = 0^0$ . Тогда, согласно правилам векторного анализа, скалярное произведение двух векторов равно произведению их модулей на  $\cos \alpha$  (где  $\alpha$  – угол между направлениями этих век-

торов). Поэтому  $\vec{R} \cdot \vec{R}_a = -R \cdot R_a$ , так как  $\cos 180^\circ = -1$  и  $\vec{R} \cdot \vec{R} = R \cdot R$  ввиду того, что  $\cos 0^\circ = 1$ .

Приведенные факты дают основание следующему представлению

$$\frac{R \cdot R_a}{R + n_s \cdot R_a} = \frac{M \cdot m}{M + n_s \cdot m} \cdot \frac{R_a}{M} \quad (8)$$

Таким образом, приведенная симметричная форма выражения (8) в скалярных аргументах с учетом приведенной массы системы, равной  $\frac{M \cdot m}{M + n_s \cdot m}$ , показывает, что

$$\frac{R \cdot R_a}{R + n_s \cdot R_a} = r \text{ есть эффективный приведенный радиус системы.}$$

Радиус молекулы воды в жидком состоянии при 298 K равен  $R = 1,15 \cdot 10^{-8}$  см [5], радиус  $R_{H_3O^+} = 1,35 \cdot 10^{-8}$  см и радиус  $R_{OH^-} = 1,53 \cdot 10^{-8}$  см [4]. Далее гидратное число  $n_s^{H_3O^+} = 4$  [1] и  $n_s^{OH^-} = 2,2$  из уравнения (8) при  $r_i = 1,53 \cdot 10^{-8}$ .

При этих значениях  $R$ ,  $R_a$  и  $n_s$  эффективные радиусы ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$  равны:

$$R_s(H_3O^+) = \frac{1,35 \cdot 10^{-8} \cdot 1,15 \cdot 10^{-8}}{1,34 \cdot 10^{-8} + 4 \cdot 1,15 \cdot 10^{-8}} = 0,261 \cdot 10^{-8} \text{ см,}$$

$$R_s(OH^-) = \frac{1,53 \cdot 10^{-8} \cdot 1,53 \cdot 10^{-8}}{1,53 \cdot 10^{-8} + 2,2 \cdot 1,15 \cdot 10^{-8}} = 0,43 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

### Результаты исследования

Полученные значения радиусов гидратированных ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$  могут быть использованы при оценке электропроводности водных растворов кислот и оснований. Результаты теоретических оценок эквивалентных электрических проводимостей растворов электролитов в рамках плазменно-гидродинамической модели по уравнению (3) приведены в таблицах 1, 2 и на рисунках 1, 2. Литературные значения  $\Lambda_{лит}$  взяты из [6].

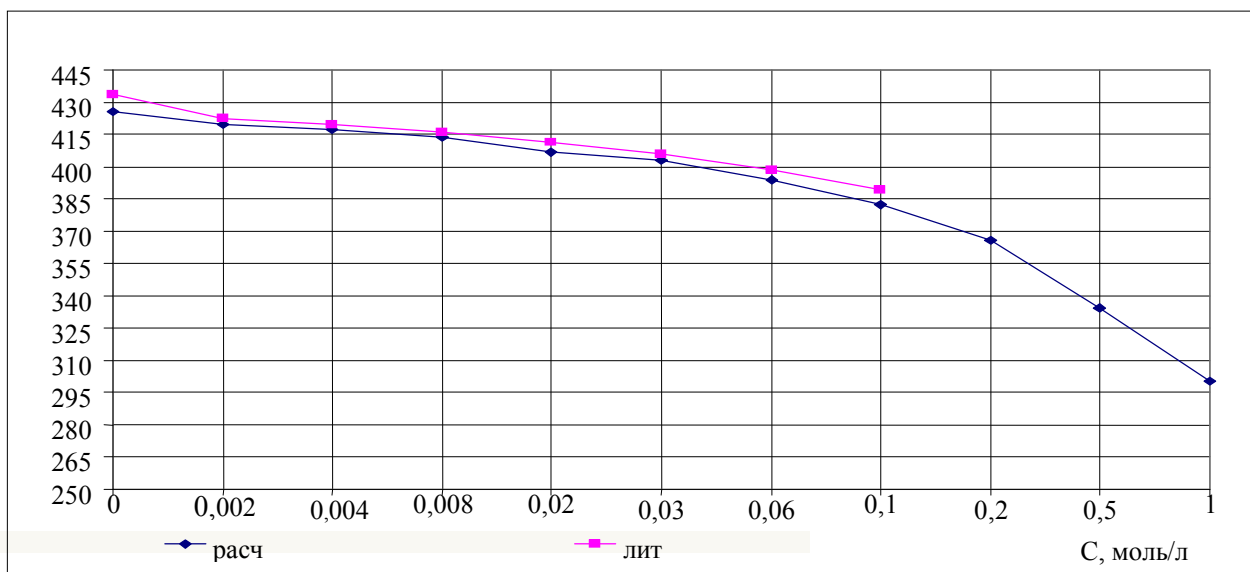


Рис. 1. Графическая зависимость электропроводности  $\Lambda$  водного раствора  $HBr$  от концентрации при 298K

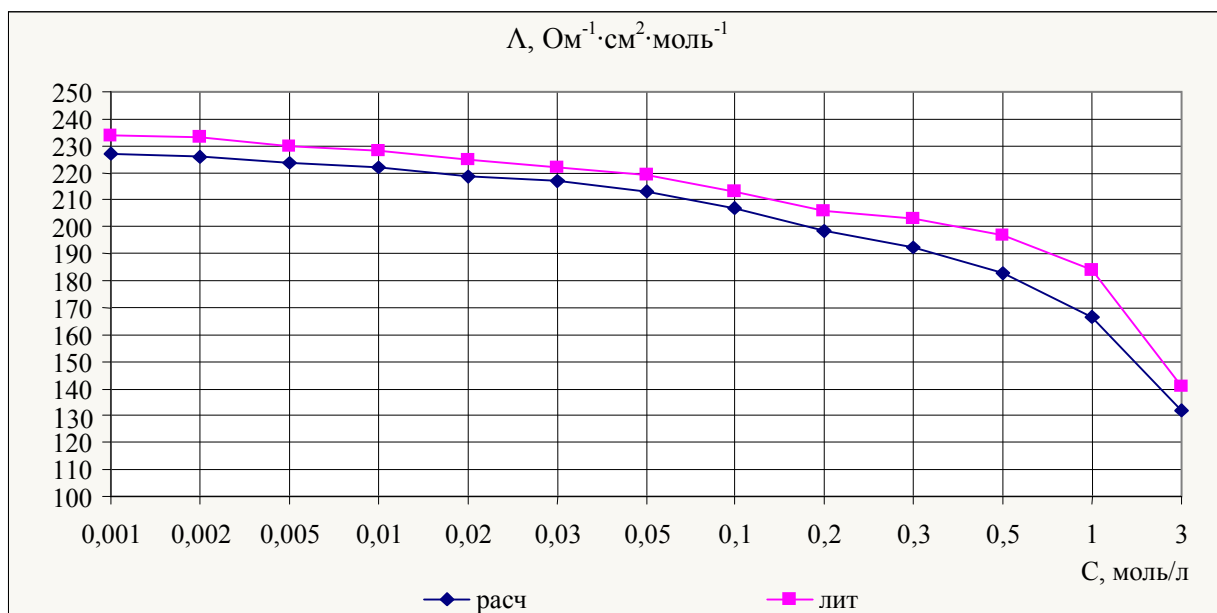


Рис. 2. Графическая зависимость электропроводности  $\Lambda$  водного раствора  $KOH$  от концентрации при 291К

Таблица 1

Концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности ( $\Lambda$ ,  $Ohm^{-1} \cdot cm^2 \cdot mole^{-1}$ )  $HCl$  при 291К

$$\mu = 9,24; r_s^{Kt} = 0,26 \cdot 10^{-8} \text{ см}; r_s^{An} = 1,34 \cdot 10^{-8} \text{ см}; r_s^{npus} = 0,22 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

$C$ , моль/л	0	0,001	0,01	0,1	5	10
$X = (z_{kt} z_{an} \cdot C / \mu)^{1/2}$	0,000	0,010	0,033	0,104	0,736	1,040
$\exp(-0,84 \cdot X)$	1,000	0,991	0,973	0,916	0,539	0,418
$r_D = 0,02814(\epsilon T / C)^{1/2}$	$\infty$	48,50	15,34	48,50	6,85	4,85
$\Lambda_{теор}$	372	367	361	340	146	91
$\Lambda_{лит}$	378	377	370	351	150	66

Таблица 2

Концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности ( $\Lambda$ ,  $Ohm^{-1} \cdot cm^2 \cdot mole^{-1}$ )  $NaOH$  при 291К

$$\mu = 9,75; r_s^{Kt} = 1,75 \cdot 10^{-8} \text{ см}; r_s^{An} = 0,43 \cdot 10^{-8} \text{ см}; r_s^{npus} = 0,345 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

$C$ , моль/л	0	0,001	0,01	0,1	10
$X = (z_{kt} z_{an} \cdot C / \mu)^{1/2}$	0,000	0,010	0,32	0,319	1,011
$\exp(-0,82 \cdot X)$	1,000	0,992	0,973	0,764	0,427
$r_D = 0,02814 \cdot (\epsilon T / C)^{1/2}$	$\infty$	136,5	43,16	4,315	1,3647
$\Lambda_{теор}$	226	223	216	159	18,000
$\Lambda_{лит}$	220	208	200	160	20,0

### Заключение

Таким образом, полученные значения электропроводности кислот и оснований на основе плазменно-гидродинамической модели состояния ионов в растворах электролитов, учитывающие теоретически оцененные радиусы гидратированных ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$ ,

имеющих центрально-симметричное распределение вещества и заряда, хорошо коррелируют с литературными данными.

#### Библиография

1. *Белл Р.* Протон в химии. – М.: Мир, 1977. – 256 с.
2. *Балданов М.М., Балданова Д.М., Жигжитова С.Б. и др.* Плазменно-гидродинамическая теория растворов электролитов и электропроводность // Доклады АН ВШ РФ. – 2006. – №1 (6). – С. 25–33.
3. *Кравцов В.А.* Масса атомов и энергий связей ядер. – М.: Атомиздат, 1974. – 163 с.
4. *Мищенко К.П. [и др.]*. Краткий справочник физико-химических величин. – Л.: Химия, 1967. – 308 с.
5. *Робинсон Р.* Растворы электролитов. – М.: ИЛ, 1963. – 646 с.
6. Справочник химика. Т. III. – М.: Химия, 1969. – 1005 с.

#### Bibliography

1. *Bell R.* Proton in chemistry. – M.: Mir, 1977. – 256 p.
2. *Baldanov M.M., Baldanova D.M., Zhigzhitova S.B. et al.* Plasma-hydrodynamic theory of electrolyte solutions and electrical conductivity // Reports of AS HE RF. – 2006. – N 1 (6). – P. 25–33.
3. *Kravtsov V.A.* Mass of the atoms and the binding energies of the nuclei. – M.: Atomizdat, 1974. – 163 p.
4. *Mishchenko K.P. [et al.]*. Quick Reference Book of physical and chemical values. – L.: Khimia, 1967. – 308 p.
5. *Robinson R.* Electrolyte solutions. – M.: IL, 1963. – 646 p.
6. Chemist's reference book. Vol. III. – M.: Khimia, 1969. – 1005 p.