

Ю.М. Артемкина, Ю.Д. Загоскин, Н.М. Кузнецов, В.В. Щербаков

Юлия Михайловна Артемкина, Юрий Дмитриевич Загоскин, Никита Михайлович Кузнецов, Владимир Васильевич Щербаков (✉)

Кафедра общей и неорганической химии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9, Российская федерация

E-mail: yulyart@muctr.ru, shcherb@muctr.ru (✉)

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

*Проанализированы концентрационная и температурная зависимости удельной электропроводности (ЭП) водных растворов HCl, HBr, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>. Показано, что при температуре 298,15 К максимальная удельная ЭП растворов кислот не превышает значение предельной высокочастотной ЭП воды. Получено аналитическое уравнение, позволяющее на основе максимальной ЭП раствора и отвечающей ей концентрации рассчитывать ЭП растворов кислот в широком интервале концентраций и температур.*

**Ключевые слова:** удельная электропроводность, водные растворы, неорганические кислоты

Yu.M. Artemkina, Yu.D. Zagoskin, N.M. Kuznetsov, V.V. Shcherbakov

Yuliya M. Artemkina, Yuriy D. Zagoskin, Nikita M. Kuznetsov, Vladimir V. Shcherbakov (✉)

Department of General and Inorganic Chemistry, D. Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Miusskaya sq., 9, Russia

E-mail: yulyart@muctr.ru, shcherb@muctr.ru (✉)

## REGULARITIES IN ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF SOME INORGANIC ACIDS

*The concentration and temperature dependences of the specific electric conductivity (EC) of aqueous solutions of HCl, HBr, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HBF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, and H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> were analyzed. It was shown that at a temperature of 298 K maximum specific EC of solutions of acids does not exceed the value of the limit high-frequency EC of water. The analytical equation allowing on the basis of maximum EC and corresponding to it concentration to calculate the EC of acid solutions in a wide range of concentrations and temperatures was obtained.*

**Key words:** specific conductivity, aqueous solutions, inorganic acids

Способность проводить электрический ток является важнейшим свойством растворов электролитов. Максимальная удельная проводимость наблюдается в водных растворах сильных неорганических кислот [1, 2]. При повышении концентрации удельная электропроводность (ЭП) водных растворов неорганических кислот возрастает и в концентрированных растворах проходит через максимум.

Максимум на концентрационной зависимости удельной ЭП является характерным свой-

ством системы электролит-вода [1, 3-6]. Отвечающую максимуму ЭП концентрацию обычно связывают с гидратацией ионов и ассоциацией электролита [3]. В частности, усиление гидратации ионов приводит к уменьшению концентрации, отвечающей максимуму ЭП. В работе [4] выделяются две структурные области в растворе. Слева от максимума – область, построенная на основе структуры воды, и справа – область слабо проводящей ионной подсистемы со структурой расплава или кристаллогидрата. В растворах сильных

электролитов повышение температуры приводит к смещению максимума в сторону больших концентраций [1,5], в то время как в водных растворах слабых электролитов положение максимума ЭП практически не зависит от температуры [7,8].

На рис. 1 в качестве примера приведены построенные по данным справочника [9] зависимости удельной ЭП водных растворов HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> от концентрации электролита. Следует отметить, что абсолютные величины максимальной ЭП водных растворов сильных кислот близки и практически не зависят от их природы. При температуре 298,15 К, например, максимальная удельная ЭП водных растворов HCl, HBr, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> равна 0,84±0,02 См/см [2,9]. Эта величина совпадает со значением предельной высококачественной (ВЧ) ЭП воды [10].

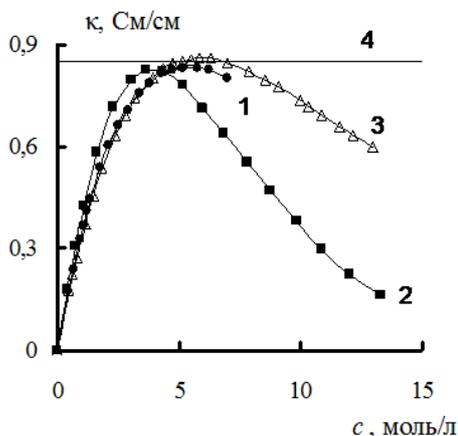


Рис. 1. Зависимость удельной ЭП водных растворов от концентрации; 1 – HBr, 2 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 – HNO<sub>3</sub>; 4 – κ<sub>∞</sub> воды; T=298,15 К

Fig. 1. The dependence of the specific EC of aqueous solutions of HBr (1), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2), HNO<sub>3</sub> (3) and κ<sub>∞</sub> of water (4) at T=298.15 K on the electrolyte concentration according to [9]

Предельная ВЧ ЭП воды κ<sub>∞</sub> [10] определяется отношением ее фундаментальных характеристик: статической диэлектрической проницаемости (ДП) ε<sub>s</sub> к времени дипольной диэлектрической релаксации τ:

$$\kappa_{\infty} = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\tau} \quad (1)$$

В этом выражении ε<sub>0</sub> – абсолютная ДП вакуума (ε<sub>0</sub>=8,85·10<sup>-14</sup> Ф/см). Для воды при 298,15 К ε<sub>s</sub>=78,35, а τ=8,25 пс [11]. Подставляя эти величины в выражение (1) получаем κ<sub>∞</sub>(H<sub>2</sub>O)=0,84 См/см. Диэлектрические характеристики воды, таким образом, как бы ограничивают максимальную ЭП водных растворов электролитов. В данном случае – растворов неорганических кислот (рис. 1).

Если максимальные при данной температуре значения удельной ЭП водных растворов неорганических кислот близки, то отвечающие им

концентрации зависят от природы кислоты. При этом, чем больше число атомов в молекуле кислоты, тем меньше величина концентрации c<sub>max</sub>, отвечающей κ<sub>max</sub> (табл. 1).

Таблица 1

Молярная концентрация (c<sub>max</sub>), соответствующая максимальной удельной проводимости (κ<sub>max</sub>) водных растворов неорганических кислот [9,12]  
Table 1. Molar concentration (c<sub>max</sub>), corresponding to the maximum specific conductivity (κ<sub>max</sub>) of aqueous solutions of inorganic acids [9,12]

Электролит	T, К	c <sub>max</sub> , МОЛЬ/Л	κ <sub>max</sub> , СМ/М
HCl	273,15	5,74	0,563
HBr	298,15	5,15	0,833
HNO <sub>3</sub>	293,15	5,84	0,806
HClO <sub>4</sub>	273,15	4,57	0,518
HBF <sub>4</sub>	297,65	4,39	0,658
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	298,15	3,64	0,825
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	298,55	2,60	0,760
H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	298,35	2,83	0,741

С ростом температуры, как выше отмечалось, происходит смещение концентрационного максимума удельной ЭП растворов кислот в сторону более высоких концентраций. На рис. 2 в качестве примера для водного раствора серной кислоты приведена зависимость c<sub>max</sub> от температуры.

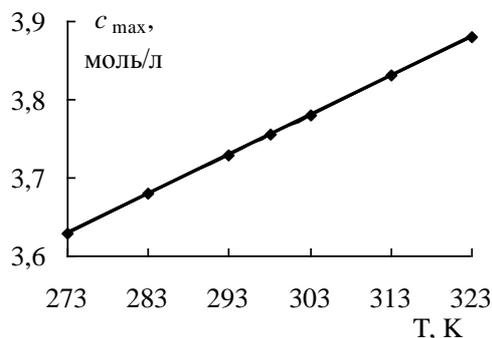


Рис. 2. Зависимость концентрации, отвечающей максимуму удельной электропроводности раствора серной кислоты, от температуры

Fig. 2. The dependence of the concentration corresponding to the maximum of specific conductivity of sulfuric acid on temperature

Как следует из представленной на рис. 2 зависимости, при повышении температуры практически линейно увеличивается концентрация, отвечающая максимальной проводимости раствора.

В опубликованной нами ранее работе [8] максимальная ЭП раствора κ<sub>max</sub> и отвечающая ей концентрация c<sub>max</sub> были использованы для обобщения концентрационной и температурной зависимости удельной ЭП водных растворов органических кислот. В этой работе было показано, что в широком интервале концентраций и температур на единую кривую укладываются величины при-

веденной электропроводности (отношение ЭП к максимальному ее значению при данной температуре  $\kappa/\kappa_{\max}$ ), если в качестве аргумента использовать приведенную концентрацию (отношение концентрации раствора к ее величине, отвечающей максимальной удельной ЭП  $c/c_{\max}$ ) [8].

Для обобщения ЭП водных растворов неорганических кислот в настоящей работе были также рассчитаны значения приведенной ЭП ( $\kappa/\kappa_{\max}$ ) и приведенной концентрации ( $c/c_{\max}$ ). Для водных растворов  $\text{HNO}_3$ , например, значения приведенной ЭП получены в интервале температур 253-303 К, а для растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 273-323 К. На рис. 3 приведена зависимость  $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$  для шести водных растворов неорганических кислот. На единую кривую в координатах  $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$  укладываются более 600 значений приведенной ЭП.

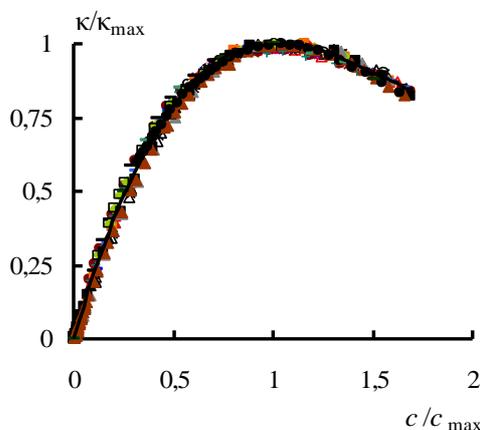


Рис. 3. Зависимость приведенной ЭП  $\kappa/\kappa_{\max}$  от приведенной концентрации  $c/c_{\max}$  для водных растворов  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HBF}_4$  по данным [9, 12]

Fig. 3. Dependence of reduced EP  $\kappa/\kappa_{\max}$  on the reduced concentration  $c/c_{\max}$  for aqueous solutions of  $\text{HNO}_3$  (1),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2),  $\text{HCl}$  (3),  $\text{HBr}$  (5),  $\text{HBF}_4$  (6) according to [9, 12]

Представленная на рис. 3 зависимость  $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$  для водных растворов исследуемых неорганических кислот описывается уравнением:

$$\kappa/\kappa_{\max} = 0,359 (c/c_{\max})^3 - 1,692 (c/c_{\max})^2 + 2,333 c/c_{\max} \quad (2)$$

В табл. 2 и 3 сопоставлены экспериментальные и рассчитанные с использованием уравнения (2) величины удельной электропроводности растворов некоторых неорганических кислот.

Из представленных в этих таблицах данных следует, что погрешность рассчитанных с использованием уравнения (2) величин удельной электропроводности водных растворов кислот не превышает 3%. С такой ошибкой уравнение (2) может быть использовано для оценки удельной ЭП водных растворов исследованных неорганических кислот.

Таблица 2

Сопоставление экспериментальных ( $\kappa_{\text{эксп}}$ ) [9] и расчетных ( $\kappa_{\text{расч}}$ ) величин удельной ЭП (См/см) водных растворов  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Table 2. Comparison of experimental ( $\kappa_{\text{exp}}$ ) [12] and calculated ( $\kappa_{\text{calc}}$ ) values of specific EC (Sm/cm) of aqueous solutions of  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$c$ , моль/л	$T$ , К	$\kappa_{\text{эксп}}$	$\kappa_{\text{расч}}$	$\delta$ , %
<b>HCl</b>				
3,560	253,15	0,3016	0,2987	1,0
8,127	273,15	0,5359	0,5385	0,5
9,867	283,15	0,5750	0,5774	0,4
<b>HNO<sub>3</sub></b>				
3,208	263,15	0,4001	0,3995	0,1
7,131	273,15	0,5676	0,5758	1,4
8,554	293,15	0,7446	0,7482	0,5
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>				
0,7502	273,15	0,2116	0,2140	1,1
2,309	283,15	0,5746	0,5707	0,7
5,960	293,15	0,7813	0,7776	0,5

Таблица 3

Сопоставление экспериментальных ( $\kappa_{\text{эксп}}$ ) [12] и расчетных ( $\kappa_{\text{расч}}$ ) величин удельной ЭП (См/см) водных растворов  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{H}_2\text{TiF}_6$

Table 3. Comparison of experimental ( $\kappa_{\text{exp}}$ ) [12] and calculated ( $\kappa_{\text{calc}}$ ) values of specific EC (Sm/cm) of aqueous solutions of  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{H}_2\text{TiF}_6$

$c$ , моль/л	$T$ , К	$\kappa_{\text{эксп}}$	$\kappa_{\text{расч}}$	$\delta$ , %
<b>HBF<sub>4</sub></b>				
1,543	286,95	0,3607	0,3551	1,6
2,562	297,85	0,5686	0,5633	0,9
4,751	318,85	0,8139	0,8165	0,3
<b>H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub></b>				
1,027	308,55	0,5871	0,5780	1,6
1,859	318,35	0,8871	0,8823	0,5
3,175	288,35	0,6439	0,6511	1,1
<b>H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub></b>				
1,170	318,35	0,6148	0,6059	1,4
2,552	308,75	0,8154	0,8178	0,3
3,799	298,35	0,6863	0,7048	2,7

## ВЫВОДЫ

Показано, что при 298,15 К максимальная удельная электропроводность водных растворов неорганических кислот ( $\kappa_{\max}$ ) по своей величине совпадает со значением предельной высокочастотной ЭП воды ( $\kappa_{\infty}$ ), которая равна 0.84 См/см.

В координатах приведенная ЭП ( $\kappa/\kappa_{\max}$ ) – приведенная концентрация ( $c/c_{\max}$ ) обобщены концентрационная и температурная зависимости удельной ЭП водных растворов исследованных неорганических кислот. Установлено, что на единую кривую укладываются более 600 экспериментальных значений ЭП.

Получено аналитическое уравнение, позволяющее с погрешностью, которая не превышает

3%, в широком интервале концентраций рассчитывать удельную ЭП водных растворов исследованных неорганических кислот.

*Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194) и при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 10.2093.2014/К.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Иванов А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. Вып. 10. С. 3 – 16;  
**Ivanov A.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1989. V. 32. N 10. P. 3 – 16 (in Russian).
2. **Добош Д.** Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М.: Мир. 1980. 365 с.;  
**Dobosh D.** Electrochemical Data: Handbook for Electrochemists in Industry. Universities. – Amsterdam: Elsevier. 1975.
3. **Валяшко В.М., Иванов А.А.** // Журн. неорг. химии. 1979. Т. 23. № 10. С. 2752-2759;  
**Valyashko V.M., Ivanov A.A.** // Zhurn. Neorg. Khimii. 1979. V. 23. N 10. P. 2752-2759 (in Russian).
4. **Лященко А.К., Иванов А.А.** // Журн. структ. химии. 1981. Т. 22. № 5. С. 69-75;  
**Lyashchenko A.K., Ivanov A.A.** // Zhurn. Struct.. Khimii. 1981. V. 22. N 5. P. 69-75 (in Russian).
5. **Федотов Н.В.** // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 9. С. 2398;  
**Fedotov N.V.** // Zhurn. Fizich. Khimii. 1979. V. 53. N 9. P. 2398 (in Russian).
6. **Щербаков В.В.** // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 11. С. 1394-1397;  
**Shcherbakov V.V.** // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. N 11. P. 1292-1295.
7. **Харькин В.С., Лященко А.К.** // Ж. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2250-2255;  
**Kharkin V.S., Lyashchenko A.K.** // Zhurn. Fizich. Khimii. 1992. V. 66. N 8. P. 2250-2255 (in Russian).
8. **Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.** // Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55. № 9. С. 1573-1575;  
**Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V.** // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. N 9. P. 1487-1489.
9. **Lobo V.M.M., Quaresma J.L.** Handbook of electrolyte solutions. Amsterdam: Elsevier. 1989. Pt.A. 1268 p. Pt.B. P. 1169-2353.
10. **Щербаков В.В., Артемкина Ю.М.** // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 1058 – 1061;  
**Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M.** // Russ. J. Phys. Chem. 2013. V. 87. N 6. P. 1048 – 1051.
11. **Kaatze U.** // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 132. N 3. P. 291-293.
12. **De Diego A., Madariaga J.M., Chapela E.** // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 201 – 208.