

УДК 544.345-128

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Танганов Б.Б., Бубеева И.А.

ФГОУ ВПО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления»,
Улан-Удэ, e-mail: tanganov@rambler.ru

Представлена теоретическая модель теплопроводности, основанная на подвижности ионов с учетом характеристик отдельных сольватированных ионов и свойств растворителя. Оценена возможность получения значений коэффициента теплопроводности водных растворов смесей электролитов в рамках данной модели.

Ключевые слова: коэффициент теплопроводности, растворы электролитов, сольватированные ионы, подвижность ионов

USING A THEORETICAL MODEL FOR THE STUDY THERMAL CONDUCTIVITY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF A MIXTURES ELECTROLYTES

Tanganov B.B., Bubeeva I.A.

East-Siberian State University Technology and Management, Ulan-Ude, e-mail: tanganov@rambler.ru

The theoretical model of thermal conductivity based on ion mobility, taking into account the characteristics of individual solvated ions and solvent properties. The possibility of obtaining the values of the thermal conductivity of aqueous solutions of mixtures of electrolytes in the model.

Keywords: thermal conductivity, electrolyte solutions, the solvated ions, ion mobility

В ряду наиболее важных транспортных свойств как электропроводность, вязкость, диффузия и теплопроводность растворов электролитов, одним из самых интересных как с прикладной, так и фундаментальной точки зрения является теплопроводность. Теплопроводность водных растворов электролитов, несмотря на попытки многих ученых, является неизученной областью исследования. В литературных источниках встречаются значения теплопроводности только нескольких наиболее используемых электролитов, изученных в узкой области изменения температур и концентраций.

Цель исследования. Реальных попыток создать единую теоретическую модель расчета коэффициента теплопроводности растворов электролитов невозможно вспомнить, что мы и стараемся воплотить в наших работах [1].

При решении проблемы теплопроводности водных растворов смесей электролитов в рамках разработанной теоретической модели состояний ионов в растворах электролитов, основанной на концепции ионной плазмы, введены мольные доли ионных составляющих при оценке приведенных масс сольватированных и несольватированных ионов.

Материалы и методы исследования

На растворах электролитов была апробирована теоретическая модель оценки теплопроводности водных растворов индивидуальных электролитов в широком диапазоне изменения концентраций и температур. Данная модель основывается на ион-дипольном

взаимодействии, учитывающемся в уравнениях для оценки сольватных чисел большинства ионов с известными радиусами, масс и радиусов сольватированных ионов. Кроме того решена проблема подвижности ионов и молекул электролитов, основанная на использовании приведенных масс и размеров гидратированных частиц, параметра Дебая и др. [2-10].

На данном этапе представляет интерес изучение возможности использования разработанной теоретической модели для оценки теплопроводности смесей электролитов.

В общем виде уравнение для определения коэффициента теплопроводности смешанных электролитов имеет вид:

$$\lambda_{(см)} = \frac{\left(\frac{5}{2}RT - 2\hbar\omega\right)N_A}{6\pi\mu_{(см)}r_{s(см)}b(1+r_{(см)}/r_d)},$$

где R – газовая постоянная; T – температура, К;

$\hbar\omega = \sqrt{\frac{4\pi z_i^2 e^2 \hbar^2 C N_A}{1000\mu}}$ – энергия колебательного

процесса «ассоциация – диссоциация»; $z_i e$ – элементарный заряд; \hbar – постоянная Планка; C – концентрация раствора, моль/л; N_A – постоянная

Авогадро; $\mu = \frac{m_{Kl} \cdot m_{An}}{m_{Kl} + m_{An}}$ – приведенная масса не-

сольватированных ионов; m_i – масса несольватированного иона; $\frac{1}{\mu_{(см)}} = \frac{N_1}{m_1} + \frac{N_2}{m_2} + \dots + \frac{N_n}{m_n}$ – приве-

денная масса несольватированных ионов в смеси;

m_1, m_2, \dots, m_n – массы несольватированных ионов в смеси; $N_1 = \frac{C_1}{C}; N_2 = \frac{C_2}{C}; \dots; N_n = \frac{C_n}{C}$ – мольные доли

ионов; $r_{s(см)} = \frac{r_{s1} \cdot r_{s2}}{r_{s1} + r_{s2}}$ – приведенный радиус

сольватированных ионов; $r_s = \frac{N_1}{r_{s1}} + \frac{N_2}{r_{s2}}$ – радиус сольватированных ионов смеси электролитов; $r_s = \sqrt[3]{\frac{25z_i \cdot e \cdot p \cdot h^2 \cdot n_s}{3M \cdot R_s \cdot k_B^2 \cdot T^2}}$ – радиус сольватированных ионов электролита; p – дипольный момент молекулы растворителя; $n_s = \frac{z_i e \cdot R_s^2}{r_i \cdot p} - \frac{5k_B \cdot T \cdot \epsilon \cdot R_s^2}{2e \cdot p}$ – сольватное число иона; R_s – радиус молекулы растворителя; r_i – радиус иона; k_B – постоянная Больцмана; ϵ – диэлектрическая постоянная; M – молярная масса растворителя; $b = \frac{z_i^2 \cdot e^2}{4\epsilon \cdot \Delta H^2} \sqrt{\frac{2}{\mu_s} \left(\frac{5}{2} RT - 2h\omega \right)} \cdot f$ – подвижность иона; ΔH – энергия водородной связи растворителя; $\mu_s = \frac{m_{s(Kr)} \cdot m_{s(An)}}{m_{s(Kr)} + m_{s(An)}}$ – приведенная масса сольватированных ионов; $m_s = m + n_s \cdot M$ – масса

сольватированного иона; $\frac{1}{\mu_{s(cv)}} = \frac{N_1}{m_{s1}} + \frac{N_2}{m_{s2}} + \dots + \frac{N_n}{m_{sn}}$ – приведенная масса сольватированных ионов в смеси; $m_{s1}, m_{s2}, \dots, m_{sn}$ – массы сольватированных ионов в смеси; $f = \exp\left(-\sqrt{\frac{4\pi \cdot z_i^2 \cdot e^2 \cdot C \cdot N_A \cdot h^2}{1000\mu \cdot k_B^2 \cdot T^2}}\right)$ – функция максвелловского распределения по скоростям движения ионов; $r_d = \sqrt{\frac{1000\epsilon \cdot k_B \cdot T}{4\pi \cdot z_i^2 \cdot e^2 \cdot C \cdot N_A}}$ – дебаевский радиус экранирования.

Результаты исследования и их обсуждение

Были изучены разнообразные пары смесей, которые содержали симметричные и несимметричные электролиты. В табл. 1 представлены полученные расчетные данные по теплопроводности водных растворов некоторых смесей I-I электролитов.

Таблица 1

Значения коэффициента теплопроводности водных растворов смесей I-I электролитов

Т, К	C ₁ , моль/л	C ₂ , моль/л	$\lambda \cdot 10^3$, [Вт/(м×К)]		
			KCl и KBr	NaNO ₃ и KBr	NH ₄ Cl и KBr
288	2,5	0,5	533	562	568
	2,0	1,0	532	551	553
	1,5	1,5	525	531	527
	1,0	2,0	514	507	494
	0,5	2,5	498	490	473
293	2,5	0,5	536	565	570
	2,0	1,0	536	554	556
	1,5	1,5	529	535	530
	1,0	2,0	518	510	498
	0,5	2,5	502	493	477
298	2,5	0,5	539	568	573
	2,0	1,0	539	557	559
	1,5	1,5	533	538	534
	1,0	2,0	522	514	501
	0,5	2,5	506	497	481
303	2,5	0,5	543	571	575
	2,0	1,0	543	560	562
	1,5	1,5	536	541	537
	1,0	2,0	526	518	505
	0,5	2,5	510	501	486
308	2,5	0,5	546	574	578
	2,0	1,0	546	563	565
	1,5	1,5	540	545	541
	1,0	2,0	530	521	509
	0,5	2,5	514	505	490
313	2,5	0,5	549	577	581
	2,0	1,0	549	566	567
	1,5	1,5	543	547	544
	1,0	2,0	533	524	513
	0,5	2,5	518	508	495
308	2,5	0,5	553	580	584
	2,0	1,0	553	569	571
	1,5	1,5	548	551	548
	1,0	2,0	538	528	518
	0,5	2,5	522	513	500
323	2,5	0,5	557	583	587
	2,0	1,0	557	572	575
	1,5	1,5	551	555	552
	1,0	2,0	542	532	522
	0,5	2,5	527	517	505

Также были изучены смеси из симметричных и несимметричных электролитов, содержащих многозарядные ионы. В табл.

2 представлены расчетные значения теплопроводности водных растворов таких смесей.

Таблица 2

Значения коэффициента теплопроводности водных растворов смесей II-I(III-I) и I-I электролитов

Т, К	C ₁ , моль/л	C ₂ , моль/л	$\lambda \cdot 10^3$, [Вт/(м×К)]		
			AlCl ₃ и NaNO ₃	BaCl ₂ и KCl	BaCl ₂ и KBr
288	2,5	0,5	583	505	564
	2,0	1,0	560	509	551
	1,5	1,5	547	519	547
	1,0	2,0	529	522	538
	0,5	2,5	507	516	524
293	2,5	0,5	585	506	565
	2,0	1,0	562	510	553
	1,5	1,5	549	520	549
	1,0	2,0	532	522	540
	0,5	2,5	511	517	526
298	2,5	0,5	586	507	567
	2,0	1,0	563	511	555
	1,5	1,5	551	521	551
	1,0	2,0	535	523	542
	0,5	2,5	515	518	528
303	2,5	0,5	587	509	569
	2,0	1,0	565	512	556
	1,5	1,5	554	522	553
	1,0	2,0	538	524	545
	0,5	2,5	519	468	531
308	2,5	0,5	589	510	571
	2,0	1,0	567	513	558
	1,5	1,5	557	523	555
	1,0	2,0	542	525	547
	0,5	2,5	524	520	534
313	2,5	0,5	590	511	572
	2,0	1,0	569	514	560
	1,5	1,5	559	523	556
	1,0	2,0	546	526	549
	0,5	2,5	529	520	536
308	2,5	0,5	592	513	574
	2,0	1,0	572	516	562
	1,5	1,5	563	525	559
	1,0	2,0	551	527	552
	0,5	2,5	535	522	539
323	2,5	0,5	594	514	576
	2,0	1,0	575	517	564
	1,5	1,5	567	526	561
	1,0	2,0	556	529	554
	0,5	2,5	542	523	542

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что теоретическая расчетная модель может применяться для оценки значений коэффициента теплопроводности смесей электролитов. Данная модель может применяться для двухкомпонентных смесей симметричных и несимметричных электролитов.

Предлагаемая модель расчета теплопроводности водных растворов смесей электролитов может быть апробирована на трехкомпонентных водных растворах электролитов. А в дальнейшем разработанная модель позволит проводить теоретические оценки температурной и концентрационной зависимости теплопроводности электролитов в смешанных растворителях. Поскольку смешанные растворители имеют ряд неоспоримых преимуществ перед индивидуальными растворителями, одним из которых является высокая растворяющая способность в отношении плохо или вовсе нерастворимых веществ в индивидуальных растворителях.

Список литературы

1. Бубеева И.А. Разработка теоретической модели оценки коэффициента теплопроводности в рамках плаз-

подобной концепции растворов электролитов: дис.... техн. наук. – Улан-Удэ. 2004. – 136 с.

2. Балданов М.М. Об энергетике гидратации ионов // ЖФХ. – 1981. – Т.55. – №11. – С. 2862.

3. Балданов М.М., Иванов С.В., Иванов В.Ф., Танганов Б.Б. К проблеме устойчивости состояния ионов в растворах электролитов // ЖФХ. – 1995. – Т.69. – №3. – С. 529-531.

4. Балданов М.М., Иванов С.В., Танганов Б.Б. Плазмоподобное состояние растворов электролитов и проблема вязкости // ЖОХ. – 1994. – Т.64. – №5. – С. 719-721.

5. Балданов М.М., Мохосоев М.В., Танганов Б.Б. Неэмпирический расчет сольватных чисел ионов в растворах // ДАН СССР. – 1989. – Т.308. – №1. – С. 106-110.

6. Балданов М.М., Танганов Б.Б. К проблеме сольватных чисел и масс сольватированных ионов в спиртовых растворах // ЖФХ. – 1992. – Т.66. – №4. – С. 1084-1088.

7. Балданов М.М., Танганов Б.Б., Мохосоев М.В. Плазмоподобное состояние растворов электролитов и диссипативные процессы // ДАН СССР. – 1989. – Т.308. – №2. – С. 397-401.

8. Балданов М.М., Танганов Б.Б., Мохосоев М.В. Неэмпирический расчет сольватных чисел ионов в растворах // Проявление природы растворителя в термодинамических свойствах растворов: Межвуз. сб. – Иваново, 1989. – С. 66-70.

9. Балданов М.М., Танганов Б.Б., Мохосоев М.В. Неэмпирический расчет сольватных чисел ионов в растворах // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: тезисы докл. IV Всесоюз. совещания. – Иваново, 1989. – ч. II. – С. 174.

10. Павлов Н.Н., Балданов М.М., Лебедев В.М. Количественная оценка сольватных чисел ионов в растворах // Изв. вузов: Химия и хим. технология. – 1982. – Т.25. – Вып. 12. – С. 1468.