

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

ЛЕБІДЬ ОЛЕКСАНДР ВАЛЕНТИНОВИЧ



**ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ РІВНОВАЖНИХ
І ТРАНСПОРТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИНІВ
1-1 ЕЛЕКТРОЛІТІВ В ЕТИЛЕНГЛІКОЛІ**

02.00.04 - фізична хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків - 1994

AB 31.807

Дисертація є рукописом

Роботу виконано у Харківському державному університеті

- Науковий керівник - кандидат хімічних наук, доцент
В'юник Іван Миколайович
- Офіційні опоненти - доктор хімічних наук, професор
Торяник Олександр Іванович,
Харківська державна академія
технології та організації харчування
- кандидат хімічних наук
Кіресв Олександр Олександрович,
Українська інженерно-педагогічна
академія
- Провідна установа - Київський політехнічний інститут

Захист відбудеться "27" лютого 1995 р: о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 053.06.06 в Харківському державному університеті (310077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. 7-80)

З дисертацією можна ознайомитися в Центральній науковій бібліотеці ХДУ.

Автореферат розісланий "26" березня 1995 р.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00756181 (S)

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Слєта Л.О.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

Актуальність роботи. Однією з центральних проблем теорії електролітних розчинів є встановлення кількісного зв'язку між макроскопічними властивостями і природою, інтенсивністю та динамікою міжчасткових взаємодій в розчині. Рішення цієї задачі можливо в рамках статистичної фізики тільки при послідовному врахуванні внесків від усіх видів міжчасткових взаємодій у властивість, що спостерігається. Рівень теоретичного опису міжчасткових взаємодій в електролітних розчинах ще недостатній, щоб надійно прогнозувати властивості останніх. Якщо в теоретичному опису далекодіючих (кулонівських) взаємодій досягнуто певного прогресу, то опис близькодійючих (некулонівських) взаємодій має, головним чином, якісний або напівкількісний характер. Разом з тим інтенсивність та динаміка близькодійючих взаємодій вносять значний, а часом вирішальний внесок в макровластивості розчину. В зв'язку з цим набуває актуальності задача встановлення зв'язку між експериментально визначеними властивостями та параметрами близькодійючих взаємодій.

Поряд з тим широке застосування неводних розчинів визначає актуальність здобуття нових достовірних даних про властивості неводних розчинів електролітів в широкому інтервалі температур.

Ця робота є продовженням систематичних досліджень властивостей неводних розчинів електролітів, що виконуються на кафедрі неорганічної хімії Харківського держуніверситету.

Мета та задачі роботи. Мета роботи - встановлення закономірностей впливу температури ($5+175^{\circ}\text{C}$) і природи компонентів розчину на електричну провідність, асоціацію та характеристики міжчасткових взаємодій в розчинах 1-1 електролітів в етиленгліколі.

До задачі дослідження входило експериментальне вивчення електричної провідності (ЕП) розчинів 1-1 електролітів в етиленгліколі в широкому інтервалі температур; розрахунок граничних молярних електричних провідностей, констант асоціації і міжіонних некулонівських близькодійючих потенціалів; розрахунок іонних рухомостей та аналіз їх залежностей від температури і природи іона з позицій континуальної та молекулярної теорій; розрахунок кінетичних параметрів ближньої сольватації іонів; порівняльний аналіз одержаних величин в етиленгліколі та розчинниках іншої природи.

Наукова новизна:

- одержано нові дані про питомі та молярні ЕП розчинів 1-1 електролітів в етиленгліколі в інтервалі температур $5+175^{\circ}\text{C}$. З кондуктометричних даних розраховано значення граничних молярних ЕП, констант асоціації та відстаней найбільшого зближення іонів;

- встановлено, що значення атракційної частини коефіцієнта тертя для деяких іонів негативні, що пов'язано з механізмом ближньої сольватації іонів

і значною мірою визначається структурними особливостями розчинника;

- вперше розраховано кінетичні характеристики ближньої сольватації іонів в етиленгліколі в широкому інтервалі температур, встановлено різний характер динаміки взаємодій іон - розчинник залежно від природи і радіуса іона. Показано, що хід температурної залежності параметрів ближньої сольватації зумовлений руйнуванням сітки водневих зв'язків розчинника при підвищенні температури;

- вперше для ряду 1-1 електролітів в етиленгліколі розраховано потенціали близькодючих некулонівських взаємодій. Встановлено, що температурні коефіцієнти некулонівських потенціалів для етиленгліколю, на відміну від ряду нормальних спиртів та апротонних розчинників, за знаком протилежні температурному коефіцієнтові близькодючої частини вільної енергії диполь-дипольної взаємодії молекул розчинника.

Практична цінність. Експериментальні дані з питомої та молярної ЕП розчинів електролітів в етиленгліколі можуть бути використані для метрологічного забезпечення кондуктометричних датчиків рідких середовищ в широкому інтервалі температур. Знайдені закономірності та свідомості про характер міжчасткових взаємодій поглиблюють існуючі уявлення про неводні електролітні розчини. Дані про граничні молярні ЕП та константи асоціації можуть бути використані для розрахунків хімічних рівноваг, при моделюванні хімічних процесів в розчинах, як довідковий матеріал.

Публікація і апробація роботи. За темою дисертації опубліковано 8 робіт. Матеріали дисертації було докладено на Всесоюзній нараді з хімії неводних розчинів неорганічних та комплексних сполук (м. Ростов-на-Дону, 1985), Всесоюзній конференції "Кислотно-основні рівноваги та сольватація в неводних середовищах" (м. Харків, 1987), Всесоюзній конференції з хімічної термодинаміки і калориметрії (м. Горький, 1988), Всесоюзній конференції "Хімія і застосування неводних розчинів" (м. Харків, 1989), Всесоюзній конференції "Рідкофазні матеріали" (м. Іваново, 1990).

Особистий внесок автора полягає в отриманні наукових результатів, викладених у дисертації, проведенні вимірювань та математичної обробки даних, проведенні порівняльного аналізу особистих і літературних даних, участі у формулюванні висновків та обґрунтувань.

До захисту вносяться такі основні результати та положення:

1. Значення питомих та молярних ЕП, констант асоціації, відстаней найбільшого зближення, короткодючих некулонівських потенціалів для 11 електролітів та граничні молярні ЕП, атракційні та в'язкісні коефіцієнти тертя, динамічні параметри ближньої сольватації, розміри косфер Герні для 12 іонів в етиленгліколі при 5-175°C.

2. Вид залежностей параметрів іонного транспорту (граничної молярної

ЕП, коефіцієнтів тертя) від радіуса іона та температури зумовлений, головним чином, власною просторово-часовою структурою розчинника та її зміною під впливом іона.

3. Механізм ближньої сольватації іонів в етиленгліколі принципово різний: залежно від розміру та природи іони характеризуються позитивною сольвофільною сольватацією, негативною сольвофільною сольватацією або сольвофобною сольватацією.

4. Температурна залежність близькодійної некулонівської частини міжіонного потенціалу в етиленгліколі зумовлена значним внеском іон-молекулярної взаємодії, на відміну від ряду нормальних спиртів і апротонних розчинників.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, 4-х глав, підсумків роботи, списку літератури та Додатку. Робота містить 40 таблиць і 29 малюнків. Загальний об'єм дисертації 180 сторінок, в тому числі 37 сторінок Додатку. Бібліографія нараховує 194 найменування.

Перша глава включає обґрунтування вибору об'єктів та методів дослідження, а також літературний огляд по властивостям і структурі рідкого етиленгліколю та розчинів електролітів на його основі. Друга глава містить опис методики експерименту та математичної обробки експериментальних даних. У третій главі подано обговорення впливу температури, структури розчинника, а також природи і розміру іона на величини іонних рухомостей та динаміку ближньої сольватації іонів. Четверта глава присвячена розгляду міжіонних некулонівських близькодійних потенціалів, їх зміні під впливом температури, природи електроліту, характеру міжмолекулярної взаємодії в розчиннику.

Основний зміст роботи

В роботі виконано дослідження питомої (κ) та молярної (λ) ЕП розбавлених розчинів ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) 1-1 електролітів (LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, Me₄NCl, Et₄NCl, Bu₄NCl, NaF, NaBr, NaBPh₄) в етиленгліколі (ЕГ) в інтервалі температур 5+175°C.

Підготовку об'єктів дослідження проводили згідно методик, наведених в літературі. Розчини готували гравіметричним методом. Оскільки розчинник та деякі електроліти мають високу гігроскопічність, всі операції проводили в боксі з сухою атмосферою. Термостатування здійснювали в рідинних термостатах з точністю $\pm 0.02^\circ\text{C}$. ЕП розчинів вимірювали в контактних двохелектродних ячееках з платиновими електродами за допомогою моста змінного струму Р5058 на частоті 1000 Гц. Підсумкова погрішність визначення λ , яку оцінено згідно з ГОСТ 8.207-76, не перевищувала 0,6% для температур 5+95°C і 0,9% - для більш високих температур.

Математична обробка результатів вимірювань. Математична обробка експериментальних кондуктометричних даних має за мету отримання параметрів, що відносяться до граничного розведення - граничної молярної ЕП (λ_0), константи асоціації (K_A) та відстані найбільшого зближення (R). Отримані внаслідок розрахунку параметри будуть фізично змістовні тільки за умови використання теоретичних рівнянь, що адекватно відображують реальний стан іонів в розчині, а також відповідних методів оптимізації. З метою пошуку оптимального варіанта розрахунку частину експериментальних результатів було оброблено за кількома різними методами оптимізації з використанням різних рівнянь концентраційної залежності молярної ЕП (рівняння Лі-Уїтона, MSAT і Фуосса-Хсія-Фернандеса-Пріні). На підставі порівняння здобутих результатів зроблено висновок, що для систем з досить низьким рівнем асоціації ($K_A < 50$), якими є розчини 1-1 електролітів в етиленгліколі, найкращі результати дає так званий консистентний метод оптимізації, тобто оптимізація двох параметрів (λ_0, R) та розрахунок K_A як функції R (за рівнянням Ебелінгу). Як теоретичну залежність λ від концентрації найкраще використовувати рівняння Лі-Уїтона.

Граничні молярні ЕП іонів в етиленгліколі. Експериментальні граничні молярні ЕП було розділено на іонні складові (λ^i_0) при 25°C - з використанням літературних даних про числа переносу іонів K^+ , Cl^- , при інших температурах - на підставі припущення $\lambda^i_0(Bu_4N^+)/\lambda^i_0(BPh_4^-) = const$. Для всіх досліджених іонів λ^i_0 підвищуються зі зростанням температури, що в першу чергу пов'язано зі зменшенням в'язкості (η) розчинника. Тому подальший аналіз впливу температури та природи і розміру іонів на їх рухомість провадився з використанням добутку Вальдена-Пісаржевського $\lambda^i_0\eta$.

Залежність добутку $\lambda^i_0\eta$ від радіуса іона (R_i) екстремальна при всіх досліджених температурах. Для іонів великого розміру (Me_4N^+ , Et_4N^+ , Bu_4N^+ , BPh_4^-) залежність $\lambda^i_0\eta$ від R_i визначається, головним чином, гідродинамічним тертям; експериментальні значення $\lambda^i_0\eta$ для цих іонів досить близькі до розрахованих за законом Стокса і зростають зі зменшенням іонного радіуса. На рухомість іонів, менших за розміром, істотно впливає іон-молекулярна взаємодія, тому для них значення $\lambda^i_0\eta$ зменшуються зі зменшенням іонного радіуса. Експериментальні залежності різні для аніонів і катіонів, що пов'язано зі специфікою взаємодії іонів різного знака заряду з молекулами розчинника.

Континуальна теорія Хаббарда-Онзагера (ХО) враховує вплив іон-молекулярної взаємодії на рухомість іонів з позицій діелектричного тертя. За теорією ХО були розраховані значення $\lambda^i_0\eta$ для однозарядних іонів в етиленгліколі, а також ацетонітрилі, диметилсульфоксиді, метанолі, пропанолі і воді. Порівнюючи експериментальні і теоретичні величини, можна від-

митити такі закономірності:

1. Експериментальні значення $\lambda_{i0}^i \eta$ для іонів Na^+ і, особливо, Li^+ завжди нижчі теоретичних, особливо для апротонних розчинників.

2. Для іонів K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- в загальному випадку експериментальні значення можуть бути як вищі, так і нижчі, ніж теоретичні. При цьому для апротонних розчинників розраховані значення $\lambda_{i0}^i \eta$ перевищують експериментальні, для спиртів - порівняні з ними, а для води і етиленгліколю теоретичні значення менші, ніж експериментальні.

3. Положення максимуму на залежності $\lambda_{i0}^i \eta - R_i$ для апротонних розчинників приблизно відповідає іону Me_4N^+ , для спиртів зсувається в інтервал між Me_4N^+ і Cs^+ , для води та етиленгліколю ще більше зміщується в бік зменшення R_i і приблизно відповідає іону Rb^+ .

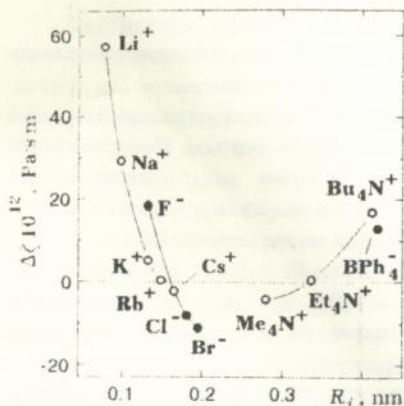
З позицій теорії ХО неможливо дати пояснення цим фактам, оскільки розчинник характеризується лише його діелектричними властивостями без врахування особливостей структури (зокрема, наявності водневих зв'язків, присутності порожот, тощо). Між тим саме мікроструктура та мікродинаміка розчинника поблизу іона найістотніше впливають на іонну рухомість. З точки зору теорії ХО етиленгліколь за своїми діелектричними властивостями дуже близький до диметилсульфоксиду, тому теоретичні значення $\lambda_{i0}^i \eta$ майже однакові для цих двох розчинників. Однак експериментальна залежність $\lambda_{i0}^i \eta - R_i$ для іонів в етиленгліколі значно відрізняється від такої ж залежності для диметилсульфоксиду, і майже однакова з нею для води.

Залежність граничної молярної ЕП іонів від іонного радіуса та температури розглянуто також з позицій молекулярної теорії Волінеса, згідно з якою загальний коефіцієнт тертя (ζ) іона в розчині складається з двох частин $\zeta = \zeta_0 + \Delta\zeta$, де ζ_0 - коефіцієнт тертя, пов'язаний з жорсткими зіткненнями іона і молекул розчинника, $\Delta\zeta$ - атракційна частина коефіцієнта тертя, зумовлена м'якою, притягувальною іон-молекулярною взаємодією. ζ_0 , за Волінесом, можна дорівняти в'язкісному коефіцієнту тертя: $\zeta_0 = 4\pi\eta R_i$. Таким чином коефіцієнт $\Delta\zeta$ можна розрахувати з експериментальних значень λ_{i0}^i :

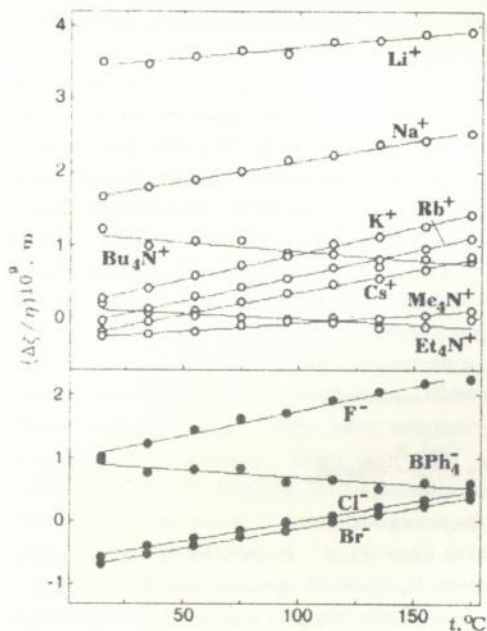
$$\Delta\zeta = \zeta - \zeta_0 = \frac{(ze)_i F}{\lambda_{i0}^i} - 4\pi\eta R_i, \quad (1)$$

де $(ze)_i$ - заряд іона, F - постійна Фарадея.

Для досить великих за розміром іонів (Et_4N^+ , Bu_4N^+ , BPh_4^-) значення $\Delta\zeta$ позитивні і зростають зі збільшенням R_i (мал. 1), що свідчить про наявність додаткового внеску за рахунок іон-молекулярної взаємодії в загальний коефіцієнт тертя цих іонів. Зі зменшенням радіуса іона значення $\Delta\zeta$ спочатку зменшуються, а потім збільшуються, досягаючи мінімального значення для іонів Me_4N^+ (катіони) і Br^- (аніони), і максимального - для іона Li^+ . При



Мал. 1. Залежність атракційного коефіцієнта тертя $\Delta\zeta$ від радіуса іона в етиленгліколі



Мал. 2. Залежність атракційного коефіцієнта тертя $\Delta\zeta$ від температури в етиленгліколі

цьому для деяких іонів (Rb^+ , Cs^+ , Me_4N^+ , Cl^- , Br^-) значення $\Delta\zeta$ негативні, це свідчить про те, що експериментальна провідність для цих іонів вища, ніж розрахована за законом Стокса. Іони Li^+ та Na^+ характеризуються великими позитивними значеннями $\Delta\zeta$, що свідчить про значний внесок іон-молекулярної атракційної взаємодії. Це досить природно, зважаючи на малий радіус і велику напруженість електричного поля на поверхні цих іонів.

Температурну залежність атракційної частини коефіцієнта тертя, скорегованої на в'язкість розчинника

($\Delta\zeta/\eta$), зображено на мал. 2.

Для іонів Et_4N^+ , Bu_4N^+ , BPh_4^- значення $\Delta\zeta/\eta$ з підвищенням температури зменшуються, для всіх інших іонів - зростають. Для всіх іонів, що мали негативні значення $\Delta\zeta$, при певній температурі відбувається зміна знака $\Delta\zeta$ на позитивний.

Знайдені закономірності в зміні іонної рухомості залежно від радіуса іона та температури можна пояснити з врахуванням особливостей структури розчинника. Фізико-хімічні властивості етиленгліколю переконливо свідчать про те, що він є дуже асоційованою рідиною за рахунок водневих зв'язків. На відміну від одноатомних спиртів, що утворюють переважно лінійні ланцюгові асо-

цяти, етиленгліколь, подібно до води, утворює просторову сітку водневих зв'язків. Це зумовлює характер молекулярного руху - для ЕГ, як і для інших рідин з просторовою сіткою Н-зв'язків, характерна френкелівська картина руху молекул, тобто активовані стрибки з одного положення рівноваги в сусіднє. Для рідин, що не мають такої сітки, характерний колективний рух - безперервний дрейф часток в полі гідродинамічних флуктуацій. Саме однаковий характер молекулярного руху в воді та в ЕГ зумовлює подібність залежностей $\lambda_{0\eta}^2 - R_i$ для цих двох розчинників.

Іон в розчині значною мірою впливає на стан водневих зв'язків між молекулами розчинника поблизу себе. Залежно від розміру, іони можуть руйнувати існуючі водневі зв'язки, або викривляти їх, сприяти створенню нових зв'язків. При цьому змінюється характер молекулярного руху молекул розчинника поблизу іона, що веде до відхилення локальної в'язкості поблизу іона від її макроскопічного значення. Високі позитивні значення $\Delta\zeta$ для іонів Li^+ і Na^+ пов'язані як з підвищенням локальної в'язкості, так і з наявністю атракційної взаємодії з молекулами розчинника (можливий рух сольватної оболонки як кінетичного цілого з іоном). Низькі (а іноді негативні) значення $\Delta\zeta$ для іонів середнього розміру пов'язані зі зменшенням атракційної взаємодії та зі зниженням локальної в'язкості. Крім того, зважаючи на наявність порожнин в структурі розчинника, можливий рух іонів по мікрофлуктуаціях густини, за так званим механізмом РТС (passing-through-cavities), що також зменшує коефіцієнт тертя іонів. При підвищенні температури сітка водневих зв'язків розчинника послаблюється, або частково руйнується. Це приводить до зростання атракційної взаємодії іон - молекули розчинника і підвищення $\Delta\zeta/\eta$ з ростом температури. Крім того, зменшується ймовірність зниження локальної в'язкості поблизу іона та можливості рухатися за механізмом РТС. Тому температурні коефіцієнти $\Delta\zeta/\eta$ закономірно зростають з підвищенням радіуса катіонів в ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Rb}^+$.

Для іонів великого розміру (Et_4N^+ , Bu_4N^+ , BPh_4^-), температурний коефіцієнт $\Delta\zeta/\eta$, навпаки, негативний. Відомо, що зворотний за знаком, порівняно з іншими іонами, температурний коефіцієнт властивостей для великих іонів звичайно приймають як прояв сольвофобної сольватації.

Підкреслимо, що залежності $\Delta\zeta - R_i$ та $\Delta\zeta/\eta - t$ для іонів у воді, розраховані за літературними даними, виявляють ті ж самі закономірності, що й для етиленгліколю, на відміну від спиртів та апротонних розчинників.

Таким чином, на характер залежностей іонної рухомості від радіуса іона та температури в першу чергу впливають динамічні (кінетичні) властивості найближчих до іона молекул розчинника, які насамперед залежать від особливостей його структури.

Динаміка іонної сольватації. Динаміку іонної сольватації характеризують, порівнюючи динамічні властивості найближчих до іона молекул та молекул в об'ємі розчинника. Із кондуктометричних даних оцінено динаміку ближньої сольватації наступним чином. Замінімо радіус R_{HO} теорії Хаббарда-Онзагера на ефективне значення R_{HO}^{ef} , яке задовольняє експериментальному коефіцієнту тертя. З використанням теорії діелектриків Онзагера-Кірквуда-Фреліха (ОКФ) та виразу Дебая для часу діелектричної релаксації полярної молекули можна показати, що

$$R_{HO} = \left\{ \frac{(ze\mu_V)^2}{12(4\pi\epsilon_0 k_B T)^2} \cdot \frac{(\epsilon_\infty + 2)^2}{\epsilon(2\epsilon + \epsilon_\infty)} \cdot (g_K \gamma_D)_0 \right\}^{1/4}, \quad (2)$$

і, відповідно,

$$R_{HO}^{ef} = \left\{ \frac{(ze\mu_V)^2}{12(4\pi\epsilon_0 k_B T)^2} \cdot \frac{(\epsilon_\infty + 2)^2}{\epsilon(2\epsilon + \epsilon_\infty)} \cdot (g_K \gamma_D)_{ef} \right\}^{1/4}. \quad (3)$$

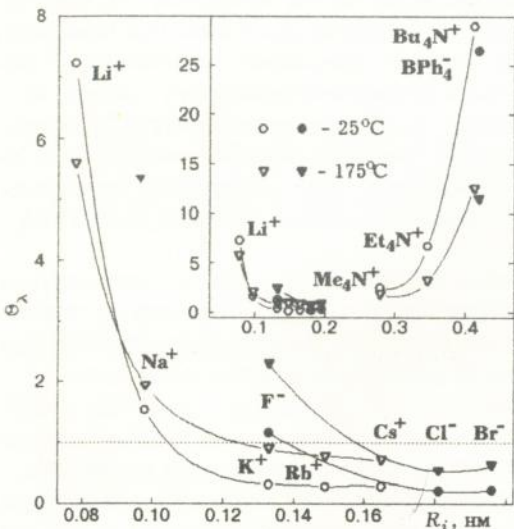
Рівняння (2) і (3) містять добуток $g_K \gamma_D$, який залежить від динамічних властивостей молекул розчинника. Відношення

$$\Theta_\lambda = (g_K \gamma_D)_{ef} / (g_K \gamma_D)_0 \quad (4)$$

можна використати як кількісну характеристику динаміки ближньої сольватації. Згідно з цим підходом були розраховані параметри Θ_λ для

однозарядних іонів в етиленгліколі, а також за літературними даними - в деяких інших розчинниках.

На мал. 3 зображено залежність динамічного параметра Θ_λ для іонів в ЕГ від радіуса іона, а на мал. 4 - від температури. Для іона літія характерні досить високі значення Θ_λ , тобто цей іон досить значно сповільнює рух найближчих до себе молекул розчинника. Менші значення Θ_λ характерні для іонів Na^+ , F^- , а для іонів K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- значення Θ_λ менші за одиницю, тобто ці іони прискорюють рух молекул



Мал. 3. Залежність динамічного параметра Θ_λ від радіуса іона в етиленгліколі

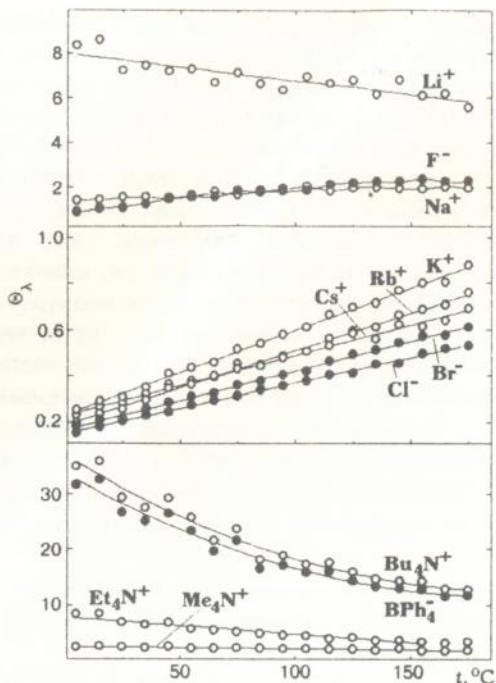
розчинника. Великі і зростаючі зі збільшенням радіуса іона значення Θ_λ характерні для іонів тетраалкіламонію та тетрафенілборату.

Одержані дані можна інтерпретувати наступним чином. В загальному випадку вплив іонів на динаміку ближньої сольватації визначається двома складовими: сольвофільною та сольвофобною сольватацією. Перша пов'язана з дією іона на розчинник за рахунок електричного поля іона. Сольвофільна сольватація, в залежності від радіуса іона та особливостей структури розчинника (наявності порот, характеру асоціації, особливостей молекулярного руху, тощо), може бути як позитивною, так і негативною. Сольвофобна сольватація проявляється

тільки для іонів великого розміру, як ефект перешкод: рух молекул розчинника уповільнюється, оскільки частина об'єму розчину стає недоступною для них через існування власного об'єму іона. Сольвофобна сольватація зростає зі збільшенням радіуса іона і зменшується з підвищенням температури.

Як свідчать значення Θ_λ , іони Li^+ , Na^+ , F^- в ЕГ сольватовані сольвофільно і позитивно ($\Theta_\lambda > 1$), оскільки мають досить невеликий іонний радіус і створюють високу напруженість електричного поля. Ці іони значною мірою руйнують початкову структуру розчинника і викликають перерозподіл водневих зв'язків. Іони K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- також характеризуються сольвофільною сольватацією, але негативною ($\Theta_\lambda < 1$). Ці іони можуть розміщуватись в порожнечах розчинника, що викликає скривлення початкової структури, пов'язане з розтягуванням та згинанням Н-зв'язків.

Температурний коефіцієнт ($\partial\Theta_\lambda/\partial t$) для сольвофільно сольватованих катіонів в ряду $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$ має максимум, що є наслідком двох протилежних тенденцій. Перша пов'язана з руйнуванням структури розчинника за



Мал. 4. Залежність динамічного параметра Θ_λ від температури

рахунок електричного поля іона і послаблюється в ряду від Li^+ до Cs^+ . Протилежна тенденція пов'язана з впливом температури на структуровану рідину і узгоджується з загальним правилом, що сформулював Самойлов: "структура рідини руйнується зі зростанням температури тим більше, чим менше вона порушена".

Іони великого розміру (Et_4N^+ , Bu_4N^+ , BPh_4^-), маючи досить слабку напруженість електричного поля на власній поверхні, майже не змінюють орієнтації молекул розчинника. Для них характерна сольвофобна сольватація як ефект перешкод (Θ_λ набагато більше одиниці). Сольвофобна сольватація зменшується з ростом температури.

Додамо, що залежності $\Theta_\lambda - R_i$ та $\Theta_\lambda - t$ для іонів у воді мають аналогічні закономірності, що ще раз підтвержує тезу про вирішальний вплив власної структури розчинника на динаміку взаємодії іон - розчинник.

Близькодючі некулонівські потенціали. З використанням експериментальних констант іонної асоціації за моделлю Расая-Фрідмана були розраховані некулонівські квадратичні потенціали $d_{ij}/k_B T$ при $105 \pm 175^\circ\text{C}$:

$$\exp\left(-\frac{d_{ij}}{k_B T}\right) = \left[K_A^{\text{exp}} - K_A^{\text{Coul}}(R) \right] / \left[K_A^{\text{Coul}}(a) - K_A^{\text{Coul}}(R) \right], \quad (5)$$

де K_A^{exp} - експериментальна константа асоціації, a - сума радіусів іонів, $R = a + d_S$, d_S - діаметр молекули розчинника. Теоретичну функцію $K_A^{\text{Coul}}(x)$ розраховували за Ебелінгом:

$$K_A^{\text{Coul}}(x) = \frac{8\pi N_A}{1000} x^3 \sum_{m=2}^{\infty} \frac{b^{2m}}{(2m)(2m-3)}. \quad (6)$$

Для електролітів з однаковим протієюном значення $d_{ij}/k_B T$ зменшуються зі зростанням розміру катіона або аніона в усьому температурному інтервалі. Аналогічні залежності характерні для електролітів у воді, спиртах та апротонних розчинниках.

З підвищенням температури потенціал $d_{ij}/k_B T$ зменшується (мал. 5), а для деяких електролітів наявний слабкий мінімум. Для інтерпретації цих даних можна використати модель, яка пов'язує некулонівський потенціал з міжчастковими взаємодіями в розчині:

$$\frac{d_{ij}}{k_B T} = \frac{A_A G^*}{RT} = -\frac{A_m G^*}{RT} + \frac{A_{mm} G^*}{RT}. \quad (7)$$

В рівнянні (7) $A_A G^*$ - частина змінення енергії Гіббса в процесі іонної асоціації за рахунок близькодючої взаємодії; $A_m G^*$ відповідає зміщенню відносно іонів деякої кількості молекул розчинника, що входили до сольватних оболонок, та зміненню енергії іон-молекулярної взаємодії молекул, що залишилися в сольватних оболонках, при зближенні іонів до контактної пари; $A_{mm} G^*$ описує змінення в енергії міжмолекулярної взаємодії тих молекул, що зазнають енергетичних змін при зближенні іонів.

Внесок першої складової ($\Delta_{im}G^*$) завжди позитивний, і може бути описаний, в першому наближенні, в рамках простої електростатичної моделі з домінуючим вкладом іон-дипольної взаємодії. Простий розрахунок показує, що значення $-\Delta_{im}G^*$ повинні зменшуватись зі зростанням радіуса іона, що відповідає знайденим експериментально залежностям $d_{ij}/k_B T$ від R_i .

Для кількісної оцінки величини $\Delta_{im}G^*$ можна скористатися теорією ОКФ в модифікації Вінкельманна, що дозволяє розрахувати сумарну вільну енергію дипольної взаємодії в рідкому діелектрику:

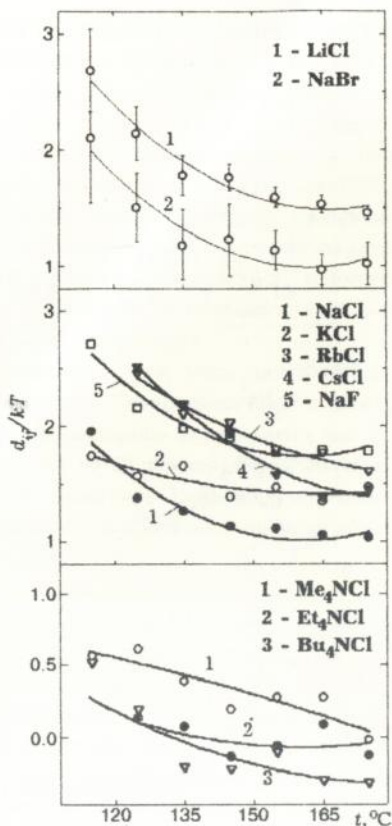
$$\Delta_d F = \Delta_d F^e + \Delta_d F^*, \quad (8)$$

де $\Delta_d F^e$ і $\Delta_d F^*$ відображують відповідно електростатичну взаємодію на далеких відстанях та короткодючі взаємодії за рахунок орієнтаційних кореляцій диполей молекул розчинника. Літературні дані свідчать, що для апротонних розчинників та в гомологічному ряді спиртів (від метанолу до октанола) температурна залежність $d_{ij}/k_B T$ симпатна температурній залежності $\Delta_d F^*/RT$. Згідно з цією закономірністю, некулонівські потенціали $d_{ij}/k_B T$ в ЕГ повинні зростати з підвищенням температури, але отримані експериментальні $d_{ij}/k_B T$ мають протилежний температурний хід. Ми пов'язуємо це з переважним внеском складової $\Delta_{im}G^*/RT$ в загальний потенціал $d_{ij}/k_B T$.

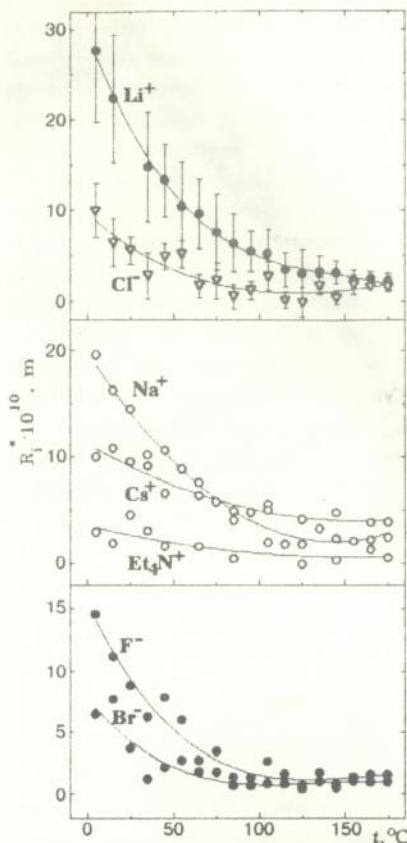
Радіуси сольватних оболонок іонів в етиленгліколі. Параметр найближчого зближення іонів R в кондуктометричному рівнянні Лі-Уїтона має особливий фізичний зміст, що надає змогу використати значення R для оцінки товщини сольватних оболонок іонів R_i^* :

$$R = R_i + R_j = (a_i + R_i^*) + (a_j + R_j^*), \quad (9)$$

де R_{ij} - радіуси косфер Герні (сольватних оболонок) іонів, a_{ij} - кристалграфічний (структурний) радіус іона. З рівняння (9) можна одер-



Мал. 5. Залежність некулонівських квадратичних потенціалів d_{ij}/kT від температури



Мал. 6. Залежність товщин косфер Герні R_i^* від температури

знака заряду іона.

ПІДСУМКИ РОБОТИ

1. Виконані вимірювання електричної провідності розчинів LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, Me₄NCl, Et₄NCl, Bu₄NCl, NaF, NaBr и NaBPh₄ в етиленгліколі при температурах 5+175°C в інтервалі концентрації електроліту $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

2. З кондуктометричних даних вперше розраховані граничні молярні електричні провідності, параметри найбільшого зближення іонів і константи

жати сумарну товщину сольватних оболонок катіона і аніона $R^* = R_i^* + R_j^*$. Значення R^* можна розділити на іонні складові за припущенням $R^*(\text{Bu}_4\text{NCl}) = R_i^*(\text{Cl}^-)$. Найбільшим значенням R_i^* характеризується іон Li⁺ (мал. 6), для якого при досить низьких температурах (5+45°C) товщина сольватної оболонки відповідає 3–4 діаметрам молекули розчинника. Для інших катіонів лужних металів та галогенід-аніонів цей параметр відповідає 2–3, а для іона Me₄N⁺ – одному діаметру молекули ЕГ. Досить високі значення R_i^* пов'язані з можливістю передачі впливу електричного поля іона на сусідні шари молекул ЕГ по ланцюжку Н-зв'язків. Підвищення температури руйнує сітку Н-зв'язків, внаслідок чого значення R_i^* закономірно знижуються. При досить високих температурах (вище 105°C) параметр R_i^* відповідає одному діаметру молекул ЕГ для катіонів лужних металів і практично дорівнює нулю для інших іонів. На відміну від транспортних характеристик (λ_i^0), параметр R_i^* нечутливий до

асоціації 11 електролітів в етиленгліколі в інтервалі температур 5+175°C. Показана переважність застосування рівняння Лі-Уїтона та консистентного методу обробки кондуктометричних даних для систем з низькими значеннями констант іонної асоціації.

3. Розраховані граничні молярні електричні провідності для 12 іонів різних розмірів, знака заряду і будови в етиленгліколі при 5+175°C. Встановлено значну подібність залежностей іонного добутку Вальдена-Пісаржевського $\lambda_{0\eta}^i$ від радіуса іона та від температури для етиленгліколю і води. Показано, що характер залежності $\lambda_{0\eta}^i - R_i$ визначається, головним чином, не діелектричними параметрами розчинника, а особливостями його структури - наявністю просторової сітки водневих зв'язків.

4. Температурну залежність коефіцієнтів тертя іонів розглянуто з позицій молекулярної теорії: з врахуванням макроскопічної в'язкості розчинника і іон-молекулярної близькодійоючої взаємодії. Встановлено, що для іонів Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- при невисоких (нижче 65°C) температурах значення атракційної частини коефіцієнта тертя $\Delta\zeta$ негативні. Показано, що знак і величина $\Delta\zeta$ залежать від механізму близької сольватації і значною мірою визначаються динамікою молекул розчинника.

5. Одержано параметри динаміки близької сольватації (Θ_i) 12 іонів в етиленгліколі при 5+175°C. Встановлено, що механізм близької сольватації принципово відрізняється для іонів різного розміру: іони Li^+ , Na^+ , F^- характеризуються позитивною сольвофільною сольватацією, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- - негативною сольвофільною сольватацією, Me_4N^+ , Et_4N^+ , Bu_4N^+ , BPh_4^- - сольвофобною сольватацією. Температурні коефіцієнти динамічних параметрів Θ_i протилежні за знаком для сольвофільно і сольвофобно сольватованих іонів. Показано, що хід температурної залежності параметрів близької сольватації зумовлений руйнуванням сітки водневих зв'язків розчинника при підвищенні температури.

6. Вперше для ряду 1-1 електролітів в етиленгліколі розраховано параметри близькодійоючої некулонівської взаємодії d_{ij}/kT . Встановлено, що, на відміну від ряду нормальних спиртів і апротонних розчинників, температурні коефіцієнти потенціалів d_{ij}/kT протилежні за знаком температурному коефіцієнту близькодійоючої частини вільної енергії диполь-дипольної взаємодії молекул розчинника $\Delta_d F^*/RT$, що пов'язано зі значним внеском іон-молекулярної взаємодії в величину d_{ij}/kT для електролітів в етиленгліколі.

7. В рамках моделі Лі-Уїтона оцінено розміри сольватних оболонок (косфер Герні) іонів в етиленгліколі, величина яких залежить від температури, радіуса іона і його сольватуючої здібності. Показано, що товщина косфер Герні іонів визначається взаємною орієнтаційною

впорядкованістю молекул етиленгліколю в полі іона та станом сітки Н-зв'язків в чистому розчиннику.

Основний зміст дисертації викладено в публікаціях:

1. Вьюнник И.Н., Лебедь А.В. Исследование электропроводности и диссоциации KCl в этиленгликоле при повышенных температурах // Вестн. Харьк. ун-та.- 1985.- №275: Химические равновесия, кинетика и реакции в растворах.- С.18-23.

2. Вьюнник И.Н., Лебедь А.В. Исследование влияния температуры на электропроводность хлоридов лития и цезия в этиленгликоле // Вестн. Харьк. ун-та.- 1987.- №300: Физико-химия электролитов и координационных соединений.- С.26-28.

3. Термодинамика диссоциации и сольватации 1-1 электролитов в широком интервале температур в неводных и смешанных растворителях / И.Н.Вьюнник, С.М.Губский, А.В.Лебедь и др. // Термодинамика химических соединений.-Горький.- 1988.-С.62-64.

4. Лебедь А.В., Вьюнник И.Н., Шкодин А.М. Исследование влияния температуры на диссоциацию хлорида калия в этиленгликоле методом электропроводности // Тез. докл. VI Менделеевской дискуссии "Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярном уровне", 25-27 октября 1983 г. - Харьков, 1983.- Ч.II.- С.369.

5. Вьюнник И.Н., Лебедь А.В. Температурная зависимость электропроводности и диссоциации хлоридов щелочных металлов в этиленгликоле // Тез. докл. V Всесоюзного совещания по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений, 24-26 сентября 1985 г. - Ростов-на-Дону, 1985.- С.284.

6. Вьюнник И.Н., Лебедь А.В. Влияние сольватации на диссоциацию и ионную миграцию хлоридов тетраалкиламмония в этиленгликоле в диапазоне температур 278-418 К // Тез. докл. Всесоюзн. научн. конф. "Кислотно-основные равновесия и сольватация в неводных средах", 2-4 июня 1987 г. - Харьков, 1987.- С.83-84.

7. Лебедь А.В., Губский С.М. Политермическая зависимость ионной подвижности 1-1 электролитов в одно- и двухатомных спиртах // Тез. докл. II Всесоюзн. конф. "Химия и применение неводных растворов", 3-5 октября 1989 г. - Харьков, 1989.- Т.1.-С.128.

8. Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Лебедь А.В. Влияние межчастичных короткодействующих взаимодействий на свойства жидкофазных материалов // Тез. докл. I Всесоюзн. конф. "Жидкофазные материалы", 15-20 октября 1990 г. - Иваново, 1990.- С.27.

Лебедь А.В. Температурная зависимость равновесных и транспортных свойств растворов 1-1 электролитов в этиленгликоле.

Диссертация - на правах рукописи - на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. Харьковский государственный университет, Харьков, 1994.

Изучена электрическая проводимость растворов LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, Me₄NCl, Et₄NCl, Bu₄NCl, NaF, NaBr, NaBPh₄ в этиленгликоле при 5-175°C. Получены значения предельных молярных электрических проводимостей, параметров наибольшего сближения, констант ассоциации и некулоновской близкодействующей части межионного потенциала. Рассчитаны предельные молярные проводимости, аттракционные части коэффициентов трения, динамические параметры ближней сольватации и размеры косферы Гэрни для 12 индивидуальных ионов в этиленгликоле. Установлено, что механизм ближней сольватации для разных ионов принципиально различен: ионы Li⁺, Na⁺, F⁻ характеризуются положительной сольвофильной сольватацией, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Cl⁻, Br⁻ - отрицательной сольвофильной сольватацией, Me₄N⁺, Et₄N⁺, Bu₄N⁺, BPh₄⁻ - сольвофобной сольватацией. Показано, что температурная зависимость параметров ближней сольватации обусловлена разрушением сетки водородных связей растворителя при повышении температуры.

Ключові слова: розчини електролітів, етиленгліколь, температурна залежність, електропровідність, асоціація, сольватація, міжчасткові взаємодії.

Lebed A.V. Temperature dependence of equilibrium and transport properties of 1-1 electrolyte solutions in ethylene glycol.

Cand.Sci.Chem.Thesis (manuscript) on physical chemistry (02.00.04), Kharkov State University, Kharkov, 1994.

Electrical conductance of LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, Me₄NCl, Et₄NCl, Bu₄NCl, NaF, NaBr, NaBPh₄ solutions in ethylene glycol have been studied at 5-175°C. Values of limiting molar conductance, closest approach parameters, association constants and non-coulombic short-range part of interionic potential have been evaluated. Limiting molar conductance, attractive part of friction coefficient, dynamic parameter of short range solvation and sizes of Gurney cospheres have been calculated. It is deduced that mechanisms of short range solvation are different for the ions of different sizes: Li⁺, Na⁺, F⁻ ions are characterized by positive solvophilic solvation, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Cl⁻, Br⁻ - by negative solvophilic solvation, Me₄N⁺, Et₄N⁺, Bu₄N⁺, BPh₄⁻ - by solvophobic solvation. It is shown that temperature dependence of parameters of short range solvation is caused by the breaking of H-bonds net of solvent with temperature increasing.

Підписано до друку 04.01.1995. Формат 60x84 1/16. Друк
офсетний. Ум. друк. арк. 1,0. Ум. фарбо-відб. 1,0. Тираж 100 пр.
Зак. № 2.

Ротапринт Інституту монокристалів НАН України. Харків,
пр. Леніна, 60. Тел. 30-70-97.

456628

AB 31.807

AB 31.807