

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

В'ЮНИК ІВАН МИКОЛАЙОВИЧ



ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА МІЖЧАСТИНКОВІ ВЗАЄМОДІЇ
В ЕЛЕКТРОЛІТНИХ НЕВОДНИХ РОЗЧИНАХ

02.00.04 - фізична хімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

ХАРКІВ-1995

AB 33.000

Дисертація є рукописом

Роботу виконано у Харківському державному університеті

Оцінні опоненти:

- доктор хімічних наук, професор
Чумак Віталій Лукич
(Київський політехнічний інститут)
- доктор хімічних наук, професор
Торяник Олександр Іванович
(Харківська державна академія
технології та організації харчування)
- доктор фізико-математичних наук,
професор Кошкін Володимир Мусійович
(Харківський політехнічний університет)
- Інститут фізико-органічної хімії та
вуглехімії НАН України,
(м. Донецьк)

Провідна установа

- Інститут фізико-органічної хімії та
вуглехімії НАН України,
(м. Донецьк)



Захист відбудеться "2" лютого 1996 р. о 12 годині на засіданні спеціалізованої ради Д 02.02.14 при Харківському державному університеті (310077, м.Харків, пл.Свободи, 4, аудиторія 7-80).

З дисертацією можна ознайомитися у Центральній науковій бібліотеці ХДУ.

Автореферат розіслано "28" грудня 1995 р.

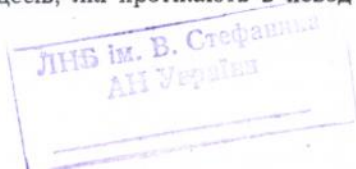
Вчений секретар спеціалізованої ради

Л.О.Слета

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Встановлення кількісних зв'язків між фізико-хімічними властивостями електролітичних розчинів та характером міжчастинкових взаємодій (МЧВ) в них є однією з центральних проблем фізичної хімії. Характер та інтенсивність всієї сукупності взаємодій в розчинах електролітів в значній мірі зазнають змін під впливом температури, тиску, розчинника, концентрації та природи розчиненої речовини. Особливий інтерес викликають політермічні дослідження. В практичному відношенні такі дослідження важливі в зв'язку з запровадженням більш досконалих технологій, потребуючих широкого використання високих та низьких температур. З теоретичної точки зору політермічні дослідження дозволяють глибше зрозуміти процеси, які протікають в розчинах на молекулярному рівні та з'ясувати особливості взаємодії утворюючих розчин частинок. Температура - могутній засіб впливу на хімічні процеси. Вона шляхом зміни енергетичних та структурних характеристик міжмолекулярних взаємодій (ММВ) в розчиннику впливає на процеси іонної міграції, асоціації та сольватації електролітичних частинок. Політермічні дослідження властивостей електролітичних неводних розчинів нечисленні і обмежуються вузьким інтервалом температур та нижчими спиртами, що не дозволяє робити узагальнення. Для більшості електролітичних систем зміну макроскопічних властивостей з температурою через складність та велику різноманітність протікаючих в них взаємодій неможливо прогнозувати.

Основні успіхи в області створення послідовної теорії розчинів електролітів, заснованої на строгому кількісному обліку вкладів від окремих взаємодій в спостережуєму макровластивість, пов'язані з розробкою ефективних методів оптимального поділу всього потенціалу МЧВ на дві складові: близько- та далекодіючу. Врахування обох вкладів дозволить зробити крок в кількісному мікроскопічному описі таких важливих явищ в розчинах як сольватація та асоціація. Але, через сильні іон-молекулярні взаємодії та внаслідок дискретної структури розчинника теоретичний опис міжчастинкових некулонівських взаємодій на близьких відстанях є ще далеко незадовільним і не може бути використаним для складних електролітичних систем без залучення експериментальних даних. Тому систематичне накопичення експериментальних даних з енергетики МЧВ та встановлення закономірностей впливу температури і природи компонентів розчину на його фізико-хімічні характеристики становить дуже актуальну задачу в досягненні більш високого рівня знань про природу процесів, які протікають в неводних розчинах електролітів.



Робота виконана у відповідності до координаційного плану науково-дослідних робіт АН України (шифр теми 2.6.3.1, №№ державної реєстрації 81066837, 0186.133063).

Мета роботи. Основна мета роботи - пошук закономірностей впливу МЧВ на фізико-хімічні властивості електролітних розчинів в широкому інтервалі температур. Встановлення таких закономірностей створює передумови фундаментальної теорії електролітних розчинів. Для рішення поставленої задачі необхідно було:

1) одержати нові достовірні експериментальні дані про електричні провідності (ЕП), константи асоціації, термодинамічні характеристики (ТХ) сольватації іонів та недисоційованих частинок (НЧ) 1-1 електролітів в неводних і змішаних розчинниках в широкому інтервалі температур (200 - 450 К);

2) методично забезпечити обробку експериментальних даних;

3) розробити метод розрахунку ТХ сольватації однозарядних іонів в н-спиртах в широкому інтервалі температур;

4) запропонувати загальний підхід до інтерпретації політерм граничної молярної електричної провідності (ГМЕП) та констант асоціації.

Об'єкти та методи дослідження. Досліджено 60 подвійних (1-1 електроліт - розчинник) та 10 потрійних (1-1 електроліт - бінарний змішаний розчинник) систем. Основним методом дослідження взято кондуктометричний. Крім того, в роботі використано методи: електрорушійних сил (е.р.с.) ланцюгів без переносу, УФ-спектроскопії, мічених атомів, полуменевої фотометрії, діелькометрії, віскозиметрії, денсиметрії.

Наукова новизна:

- вперше на політермах констант асоціації $\ln K_a$ галогенідів лужних металів в н-спиртах експериментально встановлено в зоні знижених температур наявність мінімуму, а в зоні підвищених - максимуму. Закономірності впливу температури, електроліту та розчинника на асоціацію іонів пояснено на основі кількісної оцінки вкладів від близько- та далекодіючих МЧВ;

- запропоновано модель квадратичного короткодіючого некулонівського міжіонного ефективного потенціалу, яка в явному вигляді враховує вклад ММВ в розчиннику;

- для розрахунку ТХ сольватації іонів модифіковано метод, заснований на двошаровій моделі сольватної оболонки іона;

- одержано рівняння концентраційної залежності молярної ентальпії розчинення для асоційованих електролітів;

- запропоновано загальний підхід до пояснення температурної залежності ГМЕП та констант асоціації іонів в неводних і змішаних розчинниках, заснований на оцінці короткодійчих взаємодій в розчинах;

- виявлено кореляцію в зміні короткодійчих потенціалу некулонівської міжіонної взаємодії та вільної енергії дипольної взаємодії під впливом температури, електроліту та розчинника;

- запропоновано метод вивчення структурних змін розчинника поблизу іона, заснований на використанні атракційного коефіцієнта тертя.

Практичне значення. Виявлені закономірності впливу температури та складу змішаного розчинника на ЕП, асоціацію та сольватацію іонів дозволяють глибше зрозуміти характер МЧВ в електролітних розчинах і їх зв'язок з фізико-хімічними властивостями. Результати дослідження використано при розробці наукових основ створення стандартних зразків для калібрування та метрологічного забезпечення кондуктометричних аналізаторів рідких середовищ, працюючих в широкому інтервалі температур.

Запропонований метод обробки калориметричних даних використовується для одержання із концентраційної залежності молярної ентальпії розчинення ТХ сольватації іонів та НЧ, а також констант асоціації.

Встановлені закономірності і кореляції дозволяють прогнозувати геометрію політерм та ізотерм (для змішаних розчинників) короткодійчого некулонівського міжіонного потенціалу, а, отже, констант асоціації, ґрунтуючись на аналізі енергетики дипольних взаємодій в розчиннику.

Одержані в роботі експериментальні результати та закономірності можуть бути використані в довідникових виданнях та монографіях.

На захист винесено:

- методи розрахунку ТХ сольватації електролітних частинок в н-спиртах;

- модель асоціації іонів в розчинах за рахунок некулонівських короткодійчих взаємодій;

- підхід до пояснення політерм ГМЕП та констант асоціації іонів в неводних розчинах;

- кореляція в зміні під впливом температури, електроліту і розчинника короткодійчих потенціалу некулонівської взаємодії та вільної енергії дипольної взаємодії;

- метод вивчення структурних змін розчинника поблизу іона;

- положення про загальні закономірності впливу різних факторів на енергетичні характеристики МЧВ в неводних розчинах 1-1 електролітів та на динаміку найближчих до іона молекул розчинника.

Сукупність проведених нами за останні 20 років досліджень дозволили сформулювати основний науковий напрям: "Політермія міжчастинкових взаємодій в неводних розчинах 1-1 електролітів".

Публікації та апробація роботи. За темою опубліковано 72 статті та 59 тез. Матеріали докладено на: 2, 4 Всесоюз. конференц. по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах (Москва, 1971, Иваново, 1980); 3 Всесоюз. конференц. по аналит. химии неводных растворов и их физ.-хим. свойствам (Горький, 1971); 11, 13 Республ. конференц. по физической химии (Киев, 1974, Одесса, 1980); 1, 2 Украинских республ. совещ. по физ.-хим. анализу (Полтава, 1975, Симферополь, 1978); 1, 2, 4, 5, 6 Всесоюз. совещ. "Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах" (Иваново, 1977, 1981, 1989, 1991, 1995); 3, 4 Украинских республ. конференц. по электрохимии (Черновцы, 1980, Харьков, 1984); 10, 12 Украинских республ. конференц. по неорганической химии (Симферополь, 1981, 1989); 6, 10 Менделеевских дискуссиях (Харьков, 1983, Санкт-Петербург, 1993); 5, 6 Всесоюз. совещ. по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений (Ростов-на-Дону, 1985, 1987); 5, 6 Всесоюз. школах-семинарах "Применение математических методов для описания и изучения физ.-хим. равновесий" (Новосибирск, 1985, 1989); 2 Республ. конференц. по электрохимии (Тбилиси, 1982); Всесоюз. научн. конференц. "Кислотно-основные равновесия и сольватация в неводных растворах" (Харьков, 1987); 7 Всесоюз. конференц. по электрохимии (Черновцы, 1988); 4, 5 Всесоюз. конференц. по химии низких температур (Москва, 1988, 1991), 3 Всесоюз. конференц. по электрохимическим методам анализа (Томск, 1989); 2 Всесоюз. конференц. "Химия и применение неводных растворов" (Харьков, 1989); 1 Всесоюз. конференц. "Жидкофазные материалы" (Иваново, 1990); 8 Всесоюз. совещ. по физ.-хим. анализу (Саратов, 1991).

Особистий внесок автора визначається постановкою та обґрунтуванням програми досліджень, керівництвом та безпосередньою участю у виконанні експерименту, інтерпретації одержаних даних, та теоретичних розрахунків. Основні узагальнюючі положення дисертації сформульовані особисто автором і викладені в публікаціях у співавторстві з аспірантами.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, 6 розділів, висновків, бібліографії та Додатку. Загальний об'єм дисертації 429 сторінок, у тому числі 50 сторінок Додатку, 48 таблиць, 52 малюнки. Список цитованої літератури містить 512 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. Політермічні та ізотермічні залежності вільної енергії дипольної взаємодії в розчиннику. У першому розділі розглядається сучасний стан теорії ММВ в розчиннику. Дається критичний огляд теоретичних та експериментальних методів визначення параметрів ММВ. Подано деякі структурні та фізико-хімічні характеристики досліджених в роботі розчинників. Приведені і проаналізовані політермічні (для індивідуальних розчинників) та ізотермічні (для змішаних розчинників) залежності вільної енергії дипольної взаємодії та її складових, розраховані з експериментальних даних за теорією діелектриків Вінкельмана.

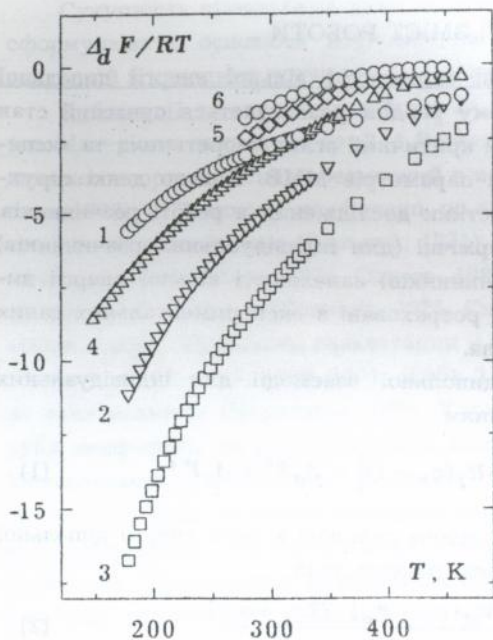
Розрахунок вільної енергії дипольної взаємодії для індивідуальних розчинників здійснювали за рівнянням

$$\Delta_d F = - \frac{N_A}{8\pi\epsilon_0} \left[\mu_V^2 R_f + \mu_V^2 R_f (g_k - 1) \right] = \Delta_d F^e + \Delta_d F^*, \quad (1)$$

де $\Delta_d F^e$ і $\Delta_d F^*$ - далеко- та короткодюча складові вільної енергії дипольної взаємодії відповідно, R_f - фактор реактивного поля,

$$g_k = \frac{\overline{\mu^2}}{\mu_V^2} = \frac{1}{\mu_V^2} \cdot \frac{9k_B T V_M (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot (2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{4\pi N_A \epsilon_s \cdot (\epsilon_\infty + 2)^2} \quad (2)$$

Фактор кореляції Кірквуда g_k характеризує ближній обмінний орієнтаційний порядок в рідкому стані. Відміна фактора g_k від одиниці пов'язана з наявністю короткодючих орієнтаційних ММВ: при $g_k > 1$ в рідині переважає паралельна орієнтація диполів, а при $g_k < 1$ має перевагу тенденція до антипаралельної орієнтації. Нами розраховані величини $\Delta_d F$, $\Delta_d F^e$, $\Delta_d F^*$, g_k для 8 н-спиртів (C_1-C_8), диметилсульфоксиду (ДМСО), ацетонітрилу (АН) в широкому інтервалі температур. Як витікає із рівняння (1) величина і знак та температурна залежність короткодючої складової вільної енергії дипольної взаємодії в значній мірі визначаються фактором кореляції. Фактор g_k для апротонних розчинників близький до одиниці і збільшується при зростанні температури, в той час, як для спиртів він значно більше одиниці і істотно зменшується при зростанні температури, що свідчить про чітко виражену ланцюгову асоціацію спиртів. Останнє підтверджується ІК- та ЯМР-спектрами. Разом з тим, фактор g_k та його температурний коефіцієнт зменшуються в ряді пропанол-етанол-метанол в зоні низьких та середніх температур, в той час, як за даними спектральних та дієлькометричних досліджень ступінь асоціації спиртів за механізмом Н-зв'язку монотонно зростає в ряді октанол-метанол. Такий характер зміни g_k в ряді н-пропанол-метанол дозволяє зробити припущення про те, що в нижчих



Мал. 1. Залежність вільної енергії дипольної взаємодії від температури в н-спиртах: 1,2,3 - MeOH: 1 - $\Delta_d F / RT$; 2 - $\Delta_d F^* / RT$, 3 - $\Delta_d F^e / RT$; 4,5,6 - $\Delta_d F^* / RT$: 4 - PrOH, 5 - PentOH, 6 - HeptOH.

сумарної вільної енергії дипольної взаємодії в змішаному розчиннику одержав рівняння

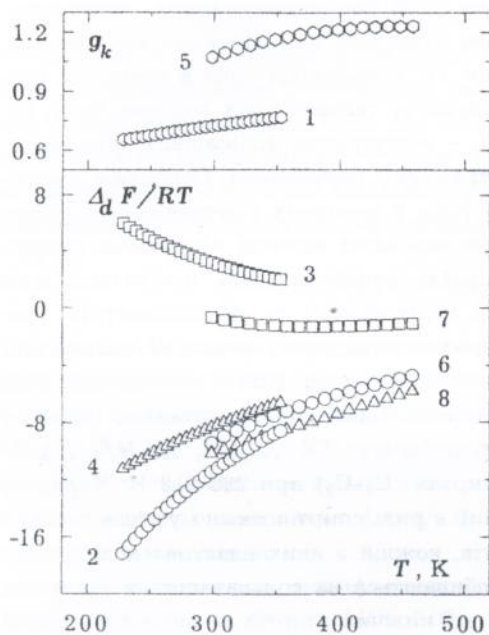
$$\begin{aligned} \Sigma \Delta_d F = - \frac{N_A}{8\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{\tau} x_{\tau} \mu_{\tau}^2 R f_{\tau} + \sum_{\tau} x_{\tau}^2 \mu_{\tau}^2 R f_{\tau} [(g_k)_{\tau} - 1] + \right. \\ \left. + (R f_1 - R f_2) [(g_k)_{12} - 1] \prod_{\tau} x_{\tau} \mu_{\tau} \right\} = \Delta_d F^e + \Delta_d F_{\tau\tau}^* + \Delta_d F_{12}^* \end{aligned} \quad (3)$$

За рівнянням (3) було розраховано $\Sigma \Delta_d F$, $\Delta_d F^e$, $\Delta_d F_{\tau\tau}^*$, $\Delta_d F_{12}^*$, $\Delta_d F^* = \Delta_d F_{\tau\tau}^* + \Delta_d F_{12}^*$ для змішаних розчинників вода-трет-бутанол, вода-2-пропанол, вода-тетрагідрофуран (ТГФ), вода-діоксан, етиленгліколь (ЕТГ)-ТГФ, метанол-діоксан, етанол-діоксан, метанол- CCl_4 , етанол- CCl_4 , етанол-гексан, метанол-деканол, диметилформамід (ДМФ)- CCl_4 , ДМФ-діоксан, ацетонітрил (АН)- CCl_4 , АН-діоксан, ДМФ-ТГФ, АН-бензол, АН-етилацетат, ДМСО-АН, ДМСО-етилацетат, нітрометан-етилацетат, ДМФ-ацетон, АН-метанол, ДМФ-метанол при 298 К. Із аналізу ізотерм вільної енергії диполь-

спиртах проявляється тенденція до утворення структур з антипаралельною орієнтацією диполів. Найбільш імовірними асоціатами, що відображують ці структури можуть бути розгалужені ланцюги та кільцеві асоціати. Температурний коефіцієнт вільної енергії дипольної взаємодії та її далекодуючої складової додатній в усіх розчинниках (мал. 1,2).

Короткодуюча складова при зростанні температури в спиртах збільшується, а в апротонних розчинниках - зменшується. Зміна при зростанні температури фактору g_k та $\Delta_d F^*$ визначається зруйнуванням асоціатів для н-спиртів переважно з паралельною орієнтацією, для апротонних розчинників - з антипаралельною.

Враховуючи специфічну взаємодію між різними молекулами в розчині, Вінкельман для



Мал. 2. Залежність вільної енергії дипольної взаємодії і фактора кореляції Кірквуда для АН (1-4) и ДМСО (5-8): 1, 5 - g_k ; 2, 6 - $\Delta_d F / RT$; 3, 7 - $\Delta_d F^* / RT$; 4, 8 - $\Delta_d F^e / RT$.

відрізняються величиною діелектричної проникності, $\Sigma \Delta_d F / RT$ складає 10 і більше одиниць, в той час як для розчинників з малою різницею діелектричної проникності її зміна не перевищує 2 одиниць. Цікаво відзначити, що в останньому випадку незначна залежність $\Sigma \Delta_d F$ від складу розчинника є результатом своєрідної компенсації далекодіючої складової вільної енергії $\Delta_d F^e$ короткодіючою $\Delta_d F^*$.

Одержані характеристики дипольної взаємодії можуть бути використані при класифікації індивідуальних та змішаних розчинників, а також для інтерпретації властивостей електролітичних розчинів в широкому інтервалі параметрів стану та зі зміною складу змішаного розчинника.

2. Температурна залежність стандартних ТХ сольватації 1-1 електролітів в n-спиртах. В другому розділі викладено сучасні уявлення про іонну сольватацію, приведено короткий огляд політермічних досліджень та методів визначення ТХ сольватації іонів в неводних розчинниках. Іонна

ної взаємодії та її складових встановлено слідуєчі закономірності.

1. В бінарних рідких системах (крім сумішей вода-спирт) $\Delta_d F_{12}^* / RT$ практично не відрізняється від нуля.

2. Для систем, де більш полярним компонентом є вода або спирт, характер ізотерм $\Delta_d F_{rr}^* / RT$ визначається кореляційними факторами індивідуальних компонентів: при збільшенні вмісту компоненту з меншим $(g_k)_r$ спостерігається зростання $\Delta_d F_{rr}^*$.

3. Геометрія ізотерм $\Delta_d F^* / RT$ для сумішей вода - спирт визначається сумою вкладів $\Delta_d F_{rr}^*$ та $\Delta_d F_{12}^*$.

4. Для усіх систем ріст вмісту менш полярного компоненту приводить до монотонного збільшення $\Sigma \Delta_d F$. В розчинниках, компоненти яких сильно

сольватація визначається сукупністю МЧВ (іон-молекулярних, міжмолекулярних та іон-іонних) в розчинах, які в значній мірі залежать від температури. Сучасні теоретичні розрахунки ТХ сольватації іонів в неводних розчинниках в широкому інтервалі температур гальмуються, з одного боку, недосконалістю методів, а, з другого, - відсутністю відповідних фундаментальних знань про молекулярну структуру розчинника. Основним джерелом інформації про ТХ сольватації іонів в неводних розчинниках є експеримент. Серед неводних розчинників найбільш вивчені аліфатичні спирти. Найбільша кількість експериментальних даних про ТХ сольватації іонів одержана з використанням методів калориметрії та потенціометрії. Традиційна калориметрія дозволяє одержати стандартні ентальпії сольватації. В основу експериментального визначення енергії Гіббса сольватації іонів покладено порівняльний метод Ізмайлова. Нами з використанням ланцюгу без переносу $\text{Me(Hg)}|\text{MeF}|\text{AgF}|\text{Ag}$ визначені ТХ $\Delta_c G_i^0$, $\Delta_c H_i^0$, $\Delta_c S_i^0$ сольватації для NaI в дев'яти н-спиртах (C_1 - C_9) при 288-318 К. Характер зміни $\Delta_c G_i^0$, $\Delta_c H_i^0$, $\Delta_c S_i^0$ для NaI в ряді спиртів якісно узгоджується з уявленнями про три групи їх аналогів, кожній з яких властива подібність в структурі та типі ММВ. Останні відбиваються на сольватаційних процесах. Загальна зміна $\Delta_c S_i^0$ при переході від нижчих спиртів до вищих вказує на посилення міцності їх структури. У випадку вищих спиртів енергія ММВ зростає за рахунок росту інтенсивності дисперсійних сил. Починаючи з н-бутанолу іони впроваджуються в молекулярні порожнини розчинника, що не потребує енергії на перебудову структури. Це припущення підтверджується проведеними нами розрахунками об'ємів порожнин.

Для розрахунку ТХ сольватації широко використовуються відносно прості модельні методи. Серед них найбільш прийнятний метод Абрахама, який дозволяє одержати дані, що узгоджуються з експериментом. З використанням двошарової моделі автор подав зміну енергії Гіббса сольватації іона як суму електростатичного та неелектростатичного вкладів

$$\Delta_c G_i^0 = \Delta_c G_e^0 + \Delta_c G_n^0 \quad (4)$$

Електростатичний вклад розраховують за рівнянням Борна з урахуванням ефекту діелектричного насичення. Для розрахунку неелектростатичного вкладу необхідно мати дані про зміну енергії Гіббса сольватації інертних газів та вуглеводнів. Але через відсутність таких даних в широкому інтервалі температур для більшості розчинників неелектростатична складова не може бути визначена. Для її визначення нами запропоновано інший спосіб. По суті неелектростатична складова відповідає утворенню порожнини в розчиннику. Розрахунок зміни ентальпії утворення порожнини проводили

за рівнянням Шкодіна. Для обчислення зміни ентропії утворення порожнини розглянуто початковий (1) та кінцевий (2) стани розчинника при утворенні порожнини. Стан (1) відповідає реальній рідині, а стан (2) - гіпотетичний, утворений невзаємодіючими між собою молекулами в об'ємі реальної рідини. Стан (2) можна одержати шляхом ізотермічного стиснення розчинника, що знаходиться в стані ідеального газу. З урахуванням власного об'єму іона ентропію утворення порожнини можна виразити рівнянням

$$\Delta S_n = (S_{id.g.}^0 + \Delta S_{cm} - S_x^0) \cdot \frac{V_i}{V_s} \quad (5)$$

Зіставлення експериментальних та розрахованих даних з $\sum \Delta_c G_i^0$ показує, що відхилення знаходяться в межах від 0.7 до 4%. Запропонований метод дозволяє вірно передбачити як температурну залежність $\sum \Delta_c G_i^0$, так і її зміну в ряді спиртів. Похибка розрахунку зміни ентальпії сольватації **NaI** в н-пентанолі становить не більше 1.4%, а ентропії - 8.7%. При цьому модель вірно передбачає зменшення $\sum \Delta_c H_i^0$ та $\sum \Delta_c S_i^0$ для **NaI** в н-пентанолі при зростанні температури.

З використанням модифікованого методу нами були розраховані $\sum \Delta_c G_i^0$, $\sum \Delta_c H_i^0$, $\sum \Delta_c S_i^0$ для **LiCl**, **LiBr**, **LiI**, **NaI** та **KI** в вищих н-спиртах (C_5-C_8), а також для **Bu₄NBr** в н-гептанолі в інтервалі температур 278-448 К. Встановлено, що знак $\sum \Delta_c G_i^0$ для досліджених електролітів визначається ентальпійною складовою, а її температурна залежність - ентропійною. Зі зростанням радіуса іона збільшується абсолютне значення $\sum \Delta_c G_i^0$, $\sum \Delta_c H_i^0$, $\sum \Delta_c S_i^0$, що свідчить про визначний вклад кулонівських взаємодій в сольватацію іонів. Для одного і того ж електроліту величина $\sum \Delta_c G_i^0$ збільшується при зростанні числа атомів вуглецю в алкільній групі спирту, а її ентальпійна та ентропійна складові - зменшуються. Вплив ентропійної складової на $\sum \Delta_c G_i^0$ виявляється через зміну ступеню асоціації спирту. Температура слабо впливає на ТХ сольватації іона **Bu₄N⁺** в н-гептанолі, що узгоджується з літературними даними про погану його сольватованість.

Закономірності впливу ММВ в розчиннику на властивості електролітних розчинів підтверджуються і при вивченні розчинності та енергії Гіббса сольватації **NaI** в змішаних розчинниках АН-мезитилен, АН-бензол, метанол-ДМФ при 298 К. Залежності розчинності та енергії Гіббса сольватації **NaI** від складу розчинника (як і від оберненої величини діелектричної проникності) нелінійні. Характер ізотерм lgS та $\sum \Delta_c G_i^0$ пов'язується з ММВ в розчиннику та з впливом на них іонів електроліту.

3. Сольватація недисоційованих частинок. В третьому розділі розглянуто сучасний стан досліджень сольватації НЧ в неводних розчинах 1-1

електролітів. Дослідження з термодинаміки сольватації НЧ нечисленні. Принципова можливість визначення ТХ сольватації НЧ впливає з термодинамічного циклу Ізмайлова. За цим циклом для енергії Гіббса сольватації НЧ запишемо

$$\Delta_c G_M^0 = \Delta_g G_2^0 + \sum \Delta_c G_i^0 - \Delta_g G^0, \quad (6)$$

де $\Delta_g G_2^0$, $\Delta_g G^0$ - зміна енергії Гіббса дисоціації електроліту в вакуумі та в розчиннику відповідно.

Використання рівняння (6) стримується відсутністю узгоджених даних з $\Delta_g G^0$ і $\sum \Delta_c G_i^0$. Особливо такі дані відсутні в неводних розчинниках для широкого інтервалу температур.

Нами за рівнянням (6) розраховані $\Delta_c G_M^0$ NaI в н-спиртах (C₁-C₉) при 288-318 К, а також для LiCl, LiBr, LiI, NaI, KI в вищих спиртах (C₅-C₈) при 278-408 К. При обчисленні $\Delta_c G_M^0$ використовували експериментальні та розраховані енергії Гіббса сольватації іонів. Величини $\Delta_c G_M^0$, одержані з використанням розрахованих енергій Гіббса сольватації іонів, перевищують приблизно на 8.5% експериментальні. Але зміна $\Delta_c G_M^0$ з температурою та при переході від спирту до спирту практично однакова і не залежить від використаних величин $\sum \Delta_c G_i^0$. З підвищенням температури $\Delta_c G_M^0$ збільшуються, в той час як $\Delta_c H_M^0$ і $\Delta_c S_M^0$ - зменшуються. Як і у випадку $\sum \Delta_c G_i^0$, знак $\Delta_c G_M^0$ визначається ентальпійною складовою, а її температурний коефіцієнт - ентропійною. Величини енергії Гіббса сольватації НЧ в дослідженому інтервалі температур приблизно в 4-7 разів менші по абсолютній величині, ніж $\sum \Delta_c G_i^0$. Політерми $\sum \Delta_c G_i^0$ та $\Delta_c G_M^0$ мають аналогічний характер, але різний температурний коефіцієнт. Температурні коефіцієнти $\Delta_c H_M^0$ і $\Delta_c S_M^0$ більші ніж для відповідних характеристик сольватації іонів. Залежності $\Delta_c G_M^0$ від радіуса іона для катіонів і аніонів мають протилежний характер, що узгоджується зі зміною поляризуємості іонів.

Подальший прогрес в розвитку вчення про розчини, пов'язаний з систематичним накопиченням даних з сольватації НЧ, потребує розробки коректних методів врахування асоціації іонів при визначенні стандартних ентальпій розчинення $\Delta_{pc} H_i^0$. Намагання врахувати її для асоційованих електролітів в калориметрії при визначенні $\Delta_{pc} H_i^0$ робилися неодноразово. Проте, вони були позбавлені єдиної теоретичної основи і мали частковий характер. Узагальнюючи існуючі підходи до одержання рівнянь концентраційної залежності $\Delta_{pc} H^m$, придатних для опису процесу розчинення електроліту $Y = K_{v+}^{z+} + A_{v-}^{z-}$ в розчиннику S з утворенням в розчині заряджених та нейтральних частинок будь якої складності, з використанням апарату парціальних та уявних молярних величин були одержані рівняння

$$\Delta_{pc}H_y^m = -\frac{10^3}{m_y M_s} RT^2 \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial T} \right) + \frac{1}{m_y} \sum_{t=1}^v m_y^{(t)} \left[\Delta_{pc}H_y^{0(t)} - v^{(t)} RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma^{(t)}}{\partial T} \right) \right] \quad (7)$$

$$\Delta_{pc}H_y^m = \frac{1}{m_y} \left[\sum_{t=1}^v m_y^{(t)} \Delta_{pc}H_y^{0(t)} - v^{(t)} RT^2 \frac{1}{m_y^{(l)}} \int_0^{m_y^{(l)}} \left(\frac{\partial \ln \gamma^{(l)}}{\partial T} \right)_{P, m_{y-1}} dm_y^{(l)} \right] \quad (8)$$

Як стандартний стан електроліту розглядали гіпотетичний розчин стехіометричного складу (іонний або із НЧ), в якому середні концентрація та активність частинок прийнято рівними одиниці, незалежно від температури та тиску, а парціальні молярні об'єм, теплоємність та ентальпія ті ж, що і в нескінченно розбавленому розчині цих же частинок. Стандартним для розчинника вибрано стан чистої рідини.

З використанням сукупного методу за літературними даними з концентраційної залежності $\Delta_{pc}H_y^m$ розраховано $\sum \Delta_{pc}H_i^0$ ($\sum \Delta_c H_i^0$) та $\Delta_{pc}H_M^0$ ($\Delta_c H_M^0$), а також $\Delta_a H^0$ для NaI, LiI, Et₄NBr, Pr₄NBr, Bu₄NBr в н-пропанолі та для NaI в ацетоні, метанолі, етанолі в інтервалі температур 243-328 К. Величини $\Delta_a H^0$, $\sum \Delta_c H_i^0$ і $\Delta_c H_M^0$ добре узгоджуються з одержаними із кондуктометрії та потенціометрії. Максимальна похибка складає біля 3%. В ряді метанол-етанол-пропанол екзотермічність $\sum \Delta_c H_i^0$ для NaI падає, що узгоджується з даними потенціометрії. Знак $\sum \Delta_{pc}H_i^0$ і $\Delta_{pc}H_M^0$ для одного і того ж електроліту однаковий, а величина $\Delta_{pc}H_M^0$ завжди більш позитивна. Політерми $\Delta_a H^0$ для NaI в н-пропанолі, одержані із калориметричних та кондуктометричних даних співпадають, що є доказом справедливості виведених рівнянь (7) і (8). Із аналізу політерм стандартних ентальпій розчинення електролітних частинок витікають наступні закономірності. 1. Політерми $\sum \Delta_{pc}H_i^0$ і $\Delta_{pc}H_M^0$ проходять через максимум. 2. Значення $\sum \Delta_{pc}H_i^0$ та $\Delta_{pc}H_M^0$ позитивні для солей ТАА та негативні для галогенідів лужних металів. 3. Інверсія політерм $\sum \Delta_{pc}H_i^0$ і $\Delta_{pc}H_M^0$ для солей ТАА. Закономірності зміни $\sum \Delta_{pc}H_i^0$ та $\Delta_{pc}H_M^0$ під впливом температури та електроліту пояснені з залученням уявлень про власну структуру розчинника. В точці інверсії політерм відбувається зміна знаку ентальпії асоціації, що обумовлює існування мінімуму на політермах констант асоціації.

4. Вплив температури на міжіонні взаємодії в неводних розчинах 1-1 електролітів. Сучасні уявлення про іон-іонні взаємодії в неводних розчинах електролітів та аналіз впливу на них різних факторів викладено в четвертому розділі. Огляд теоретичних підходів та аналіз стану експериментальних досліджень впливу температури на асоціацію іонів, проведені в дисертації, показують, що на сьогоднішній день немає теорії, яка могла б строго врахувати короткодіючу складову міжіонного потенціалу, а, отже,

теоретично завбачити константи асоціації до іонних пар (K_a) в широкому інтервалі температур без залучення експериментальних даних. Далі в четвертому розділі викладено результати дослідження впливу температури на K_a 1-1 електролітів в неводних розчинниках, в основному, одержані у роботі вперше. Нами з кондуктометричних даних з використанням сукупного методу розраховано константи асоціації **LiCl, LiBr, LiI, NaI, KI, Bu₄NBr, LiBPh₄** в вищих спиртах (C₅-C₈) при 278-448 К; **NaI, KI** в нижчих спиртах (C₁-C₄) при 298-448 К; **LiBr, LiNO₃, NaI, KI, RbI, CsI, Me₄NBr, Et₄NBr, Pr₄NBr, Bu₄NCl, Bu₄NBr, Bu₄NI, Bu₄NNO₃, Bu₄NCNS, Bu₄NClO₄, Bu₄NBPh₄** в н-пропанолі при 200-368 К; **LiCl, NaCl, NaBr, NaBPh₄, KBr, CsBr, Bu₄NBr, Bu₄NBPh₄** в ДМСО при 298-418 К; **LiClO₄, NaClO₄** в АН при 228-338 К; **NaI** в сумішах АН-бензол, АН-мезитилен, АН-хлороформ при 278-318 К; **LiClO₄, NaClO₄** в сумішах ДМСО-етилацетат та АН-етилацетат при 278-328 К; **HCl** в сумішах ЕТГ-діоксан та вода-діоксан при 278-318 К.

Узагальнюючи літературні та власні результати політермічних досліджень K_a 1-1 електролітів в неводних та змішаних розчинниках встановлено ряд цікавих закономірностей. 1. Політерми $\ln K_a$ для більшості систем спирт-електроліт мають в зоні підвищених температур максимум, а в зоні знижених - мінімум. Положення екстремуму зсувається в зону більш низьких температур зі збільшенням радіуса катіона та довжини алкільного радикалу спирту, зі зменшенням радіуса аніона, та при заміні катіонів ТАА на катіони лужних металів. 2. В апротонних розчинниках політерми $\ln K_a$ представлені монотонно зростаючими кривими, які не збігаються з розрахованими за електростатичними теоріями. 3. Інверсія кривих залежності $\ln K_a - 1/\varepsilon$ при зміні температури для 1-1 електролітів в змішаних розчинниках.

Встановлені закономірності в зміні K_a під впливом різних факторів пояснено на підставі теорії дисоціації електролітів Ізмайлова, а також з залученням уявлень про короткодючі некулонівські взаємодії (КНВ).

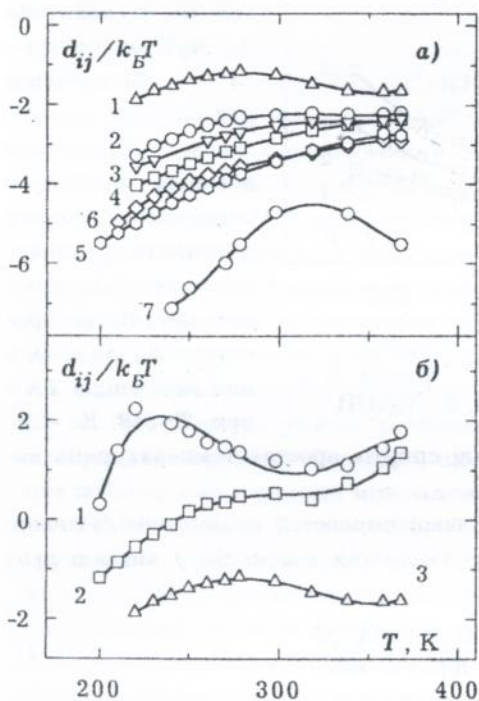
Послідовний розгляд асоціації іонів з позицій статистичної фізики пов'язаний з урахуванням КНВ в міжіонному потенціалі

$$U_{ij} = \begin{cases} \infty & , \quad r < a \\ U_{ij}^{к\text{у}A} + d_{ij} & , \quad a < r < R, \\ U_{ij}^{к\text{у}A} & , \quad r > R \end{cases} \quad (9)$$

де d_{ij} - ефективний потенціал короткодії (ПК), який пов'язаний з специфічною взаємодією іонів з найближчими молекулами розчинника, $R = a + na_s$, $a = r_i + r_j$, a_s - розмір молекули розчинника.

З урахуванням моделі Расая-Фрідмана (9) експериментальну K_a^e зобразимо

$$K_a^e = 4\pi N_A \exp\left(-\frac{d_{ij}}{k_B T}\right) \int_0^R r^2 \exp\left(\frac{2q}{r}\right) w(r) dr + \int_R^\infty r^2 \exp\left(\frac{2q}{r}\right) w(r) dr \quad (10)$$



Мал. 3. Залежність $d_{ij}/k_B T$ від температури для: а) солей ТАА в н-пропанолі: 1 - Bu_4NCl , 2 - Bu_4NBr , 3 - Bu_4NNO_3 , 4 - Bu_4NI , 5 - Bu_4NClO_4 , 6 - Bu_4NSCN , 7 - Bu_4NPh_4 ; б) 1-1 електролітів в н-пропанолі: 1 - $LiBr$, 2 - NaI , 3 - Bu_4NCl .

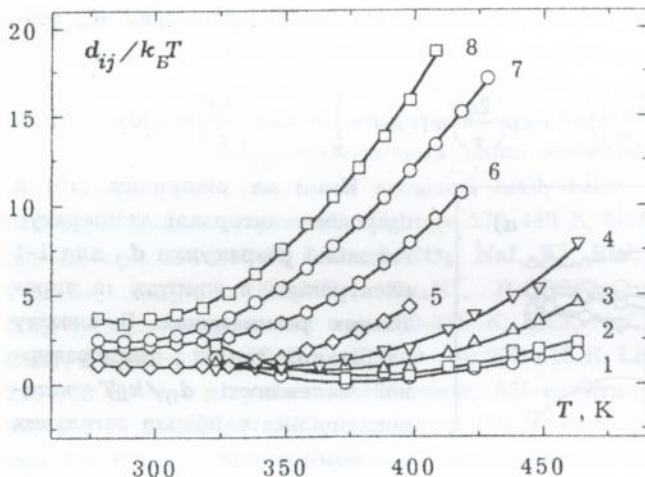
шості електролітів. Тому максимум, на політермах $d_{ij}/k_B T$ для Bu_4NPh_4 в н-пропанолі (мал. 3), або мінімум для NaI в метанолі та етанолі (мал. 4) є скоріше підтвердженням цієї закономірності, ніж виключенням з неї.

3. Величина $d_{ij}/k_B T$ зменшується для електролітів з загальним протіоном в апротонних розчинниках зі зростанням радіуса для катіонів луж-

Нами за рівнянням (10) в широкому інтервалі температур виконано розрахунки d_{ij} для 1-1 електролітів в спиртах та апротонних розчинниках. З аналізу одержаних даних з температурної залежності $d_{ij}/k_B T$ встановлено ряд найбільш загальних закономірностей.

1. Величини d_{ij} знакозмінні. Знак d_{ij} залежить від розчинника, електроліту та температури (мал. 3) і визначає характер взаємодії між протилежно зарядженими сольватованими іонами на близьких відстанях.

2. Для більшості електролітів в апротонних розчинниках політерми $d_{ij}/k_B T$ мають вигляд кривих з від'ємним температурним коефіцієнтом. Для спиртових розчинів електролітів переважає тенденція до росту d_{ij} з підвищенням температури. Проте для $LiBr$, Bu_4NCl , NaI , KI , RbI , CsI в н-пропанолі політерми $d_{ij}/k_B T$ мають S-образний вигляд (мал. 3), що, можливо, в спиртах є характерним для біль-



Мал. 4. Політерми $d_{ij}/k_B T$ NaI в н - спиртах: 1 - MeOH, 2 - EtOH, 3 - PrOH, 4 - BuOH, 5 - PentOH, 6 - HexOH, 7 - HeptOH, 8 - OctOH.

його зменшення. В гомологічному ряді спиртів зростає температурний коефіцієнт ПК.

Для інтерпретації встановлених закономірностей подамо енергетичний ефект асоціації іонів за рахунок короткодіючих взаємодій у вигляді двох вкладів

$$\frac{d_{ij}}{k_B T} = \frac{\Delta_n G^*}{RT} = -\frac{\Delta_{i-s} G}{RT} + \frac{\delta \Delta_{s-s} G}{RT}, \quad (11)$$

де $\Delta_{i-s} G$ - складова ПК, пов'язана з відривом молекул розчинника, розміщених поблизу від іонів, $\Delta_{s-s} G$ - вклад, що пов'язаний зі зміною енергії взаємодії молекул розчинника, які знаходилися поблизу іонів, зі своїми сусідами при віддаленні перших на деяку відстань від іону, δ - враховує зміну ММВ під дією змінюваного при асоціації електричного поля іонів.

Вклад $\Delta_{i-s} G/RT$ завжди позитивний і задовільно описується в рамках електростатичної іон-дипольної моделі. Для кількісної оцінки ММВ в іон-молекулярних системах (вклад $\Delta_{s-s} G/RT$) використовували уявлення теорії Вінкельмана, в якій розчинник розглядається як сукупність електричних диполів, здатних орієнтуватися по полю. Використання цієї теорії можливо за умов монотонного або незначного ефекту дії електролітної частинки при зміні температури та різниці електричного поля частинок (іонів і диполів) лише в інтенсивності.

них металів та зі зменшенням радіуса катіонів тетраалкіламонію (ТАА) та аніонів. У випадку спиртів величина $d_{ij}/k_B T$ зменшується зі збільшенням радіуса іонів.

4. Збільшення довжини алкільного радикалу спирту приводить у випадку галогенідів лужних металів до зростання d_{ij} (мал. 4), а для галогенідів ТАА при $T < 318$ К - до

Проведений зіставляючий аналіз політерм $d_{ij}/k_B T$ та $\Delta_d F/RT$, $\Delta_d F^*/RT$, $\Delta_d F^e/RT$ дозволив зробити наступні висновки.

1. Політерми $d_{ij}/k_B T$ і $\Delta_d F^*/RT$ для апротонних розчинників симбатні, а $d_{ij}/k_B T$ і $\Delta_d F^e/RT$, $\Delta_d F/RT$ - антибатні. Зменшення $\Delta_d F^*$ при зростанні температури в апротонних розчинниках визначається процесом зруйнування переважно кільцевих асоціатів.

2. У більшості випадків в спиртах спостерігається симбатний характер політерм $d_{ij}/k_B T$ і $\Delta_d F^*/RT$, $\Delta_d F/RT$, $\Delta_d F^e/RT$. Але, на відміну від апротонних розчинників збільшення $\Delta_d F^*/RT$ в спиртах при підвищенні температури пов'язано зі зруйнуванням ланцюжкових асоціатів

Симбатність політерм $d_{ij}/k_B T$ та $\Delta_d F^*$ свідчить про те, що основний вклад в температурну залежність некулонівських міжіонних взаємодій вносить короткодіюча складова ММВ в розчиннику. Спадаючі ділянки на політермах $d_{ij}/k_B T$ для деяких електролітів в н-спиртах (мал. 3) можна пояснити більш швидким зруйнуванням кільцевих асоціатів в порівнянні з ланцюжковими. Найбільш яскраво цей ефект проявляється для солей, які містять іони з великою орієнтуючою здатністю. Таким чином знак і величина ПК та його температурного коефіцієнта визначаються структурою міжмолекулярних асоціатів. Очевидно, що енергетика ММВ, структура розчинника поблизу іона в значній мірі залежать від його природи та розміру. Модель ПК (рівняння (11)) дозволяє зробити якісні висновки про вплив іонів на структурний стан розчинника в ближньому їх оточенні, а також про його зміну з температурою. Специфіка іон-молекулярної взаємодії зумовлена двома взаємозв'язаними факторами: механізмом взаємодії іона з молекулами та його впливом на ММВ в ближньому оточенні. Катіони лужних металів зв'язані з молекулами по донорно-акцепторному механізму через атом, на якому зосереджений негативний заряд. Дія катіона на молекули полягає в виникненні додаткового потенціалу позитивного заряду та посиленні електронноакцепторних властивостей за рахунок переносу електронної густини. Підвищення позитивного заряду на атомах ближньої до іона молекули розчинника спричиняє посилення її зв'язку з молекулами другої сольватної оболонки. Зі зростанням розміру катіона лужного металу ефект індукування буде зменшуватися, що приведе до зменшення вкладу КНВ в асоціацію іонів. У випадку аніонів зв'язок здійснюється через атом, на якому зосереджено позитивний заряд. Підвищення негативного заряду також приводить до посилення зв'язку даної молекули з молекулами другої сольватної оболонки. Але при зменшенні радіуса аніона відбувається ослаблення вкладу КНВ в асоціацію іонів. Для іонів ТАА значну роль у взаємодії іон-розчинник відіграють короткодіючі дисперсійні взаємодії.

Отже, виявлені закономірності в зміні ПК в рядах електролітів з загальним протиіоном обумовлені різним впливом іонів на стан ММВ в ближньому оточенні. Прояв впливу електроліту на структурний стан розчинника поблизу іонів відбивається і на формі політерм $d_{ij}/k_B T$. Дарма що політерми $\Delta_d F^*$ симбатні політермам $d_{ij}/k_B T$, проте вони є не виразними. Додавання до структурованого розчинника електроліту викликає зміну орієнтаційних та поляризаційних кореляцій диполів розчинника, тобто електроліт відіграє роль індикатора структурних змін в розчиннику.

Таким чином, вказані вище закономірності дозволяють розглядати політерми $\ln K_a$ як результат впливу температури і електроліту на співвідношення вкладів далеко- та короткодійчих міжіонних взаємодій. Конкуруюча дія цих вкладів обумовлює існування на політермах $\ln K_a$ в зоні низьких температур - мінімуму, а в зоні високих - максимуму.

За рівнянням (10) були розраховані величини $d_{ij}/k_B T$ ряду 1-1 електролітів при 298 К в слідуючих групах змішаних розчинників: 1) вода-2-пропанол, вода-трет-бутанол; 2) вода-ТГФ, вода-діоксан; 3) ЕТГ-ТГФ; 4) метанол-діоксан, етанол-діоксан, метанол- CCl_4 , етанол- CCl_4 , етанол-гексан, метанол-деканол; 5) ДМФ- CCl_4 , ДМФ-діоксан, АН- CCl_4 , АН-діоксан, ДМФ-ТГФ, АН-бензол; 6) АН-етилацетат, ДМСО-етилацетат, нітрометан-етилацетат, ДМФ-ацетон, ДМСО-АН; 7) АН-метанол, ДМФ-метанол. З аналізу ізотерм $d_{ij}/k_B T-x_2$ встановлено слідуючі закономірності: 1) характер ізотерм $d_{ij}/k_B T-x_2$ значною мірою залежить від розміру та природи іонів і обумовлений різними механізмом та енергетикою їх сольватації; 2) в сольватаоактивних розчинниках (АН-метанол, ДМФ-метанол, ДМСО-АН) $d_{ij}/k_B T$ слабо залежить від складу розчинника; 3) на ізотермах $d_{ij}/k_B T-x_2$ для галогенідів ТАА в сумішах вода-трет-бутанол та вода-2-пропанол виявлено максимум при мольному співвідношенні компонентів розчинника $\sim 1:1$. Зіставляючий аналіз ізотерм $d_{ij}/k_B T$ та $\sum \Delta_d F$, $\Delta_d F^*$, $\Delta_d F_{12}^*$, $\Delta_d F_{rr}^*$, $\Delta_d F^e$ побудований на моделі (11), дозволив зробити слідуючі висновки.

1. Ізотерми $d_{ij}/k_B T$ для електролітів, що містять катіони Li^+ , Na^+ в розчинниках, компоненти яких дуже відрізняються полярністю, симбатні ізотермам $\sum \Delta_d F/RT$, $\Delta_d F^*/RT$, $\Delta_d F^e/RT$. При цьому визначальну роль в зміні $d_{ij}/k_B T$ в залежності від складу розчинника відіграє $\Delta_d F^*$, яка для цих систем визначається орієнтаційними кореляціями однорідних молекул, тобто $\Delta_d F^* = \Delta_d F_{rr}^*$, тому що $\Delta_d F_{12}^* = 0$.

2. Величини $d_{ij}/k_B T$ для солей ТАА в умовно-універсальних змішаних розчинниках від'ємні і практично не залежать від їх складу, що свідчить про те, що іони ТАА індукують формування структури полярного компо-

ненту, тобто вони нібито своєю дією нейтралізують вплив неполярного компонента на структуру полярного.

3. У випадку сольватактивних розчинників (ДМСО-АН, ДМФ-метанол, АН-метанол) кореляція в зміні ізотерм $d_{ij}/k_B T$ і $\Delta_d F^*$ відсутня. Незначній зміні $d_{ij}/k_B T$ в цих розчинниках відповідає мала залежність від складу змішаного розчинника повної енергії дипольної взаємодії. Для цих систем спостерігається свого роду компенсація кулонівської складової повної енергії дипольної взаємодії некулонівською.

4. Геометрія ізотерм $d_{ij}/k_B T$ для галогенідів ТАА в сумішах води з трет-бутанолом та 2-пропанолом передається геометрією ізотерм $\Delta_d F^*$. Остання для цих систем визначається сумою вкладів короткодіючої складової від взаємодії однорідних $\Delta_d F_{rr}^*$ та різнорідних молекул $\Delta_d F_{12}^*$.

На підставі аналізу ізотерм повної енергії дипольної взаємодії та її складових можна прогнозувати геометрію ізотерм ефективного короткодіючого міжіонного потенціалу, а, отже, і констант асоціації 1-1 електролітів в змішаних розчинниках.

5. Рухомість однозарядних іонів в розчинах. В п'ятому розділі викладено сучасні аспекти теоретичного опису та інтерпретації ГМЕП (λ_i^0) іонів в неводних розчинах, розглянуто вплив різних факторів на транспортні властивості розчинів електролітів. Зроблено висновок про те, що сучасні теорії іонної ЕП при нескінченному розведенні не в змозі завбачити в широкому інтервалі температур політермічну залежність λ_i^0 в неводних розчинниках. З проведеного огляду експериментальних політермічних досліджень ГМЕП в неводних розчинниках встановлено, що значна частина даних одержана для сумарних величин у відносно вузькому інтервалі температур. Відомості про λ_i^0 нечисленні і обмежуються окремими розчинниками.

З використанням алгоритму нелінійної оптимізації за рівнянням Лі-Уїгона нами розраховані ГМЕП 1-1 електролітів в н-спиртах (C_1-C_8), ДМСО, АН в широкому інтервалі температур. Аналіз політерм λ^0 дозволив встановити слідуючі закономірності. Для більшості вивчених систем спирт-електроліт політерми λ^0 описуються кривою з максимумом. Температура максимуму на політермах λ^0 для галогенідів лужних металів зменшується при зростанні довжини алкільного радикалу спирту і кристалграфічного радіуса катіона, при зменшенні радіуса аніона та при переході від Bu_4NBr до $LiBr$. $\partial \lambda^0 / \partial T > 0$ для 1-електролітів в етиленгліколі, ацетонітрилі та ДМСО. В широкому інтервалі температур не виконується правило Пісаржевського-Вальдена та експоненціальна залежність $\lambda^0 \eta_0 - 1/\varepsilon$ Шкодіна-Меженого.

Нами за експериментальними λ^0 визначені λ_i^0 для 15 іонів в н-пропанолі при 240-368 К, для 5 іонів в н-гептанолі при 278-348 К, для 12 іонів в ДМСО при 298-418 К. Проведено аналіз закономірностей впливу різних факторів на λ_i^0 з використанням теорії Хабарда-Онзагера. Теоретичні залежності для гідродинамічних умов сковзання та прилипання якісно вірно описують різницю в поведінці одно- та багатоатомних іонів. Найкраще узгодження теорії з експериментом спостерігається для великих ТАА іонів для умови сковзання. Теорія вірно передбачає зменшення $\lambda_i^0 \eta_0$ при переході від нижчих спиртів до вищих. Суттєвим недоліком теорії є те, що вона не в змозі описати різницю в транспортних властивостях катіонів та аніонів. Континуальна теорія навіть якісно не описує температурну залежність λ_i^0 в спиртах. В ДМСО вона якісно вірно передбачає температурну залежність λ_i^0 лише для невеликих іонів.

Недоліки континуальних теорій обумовлені недосконалістю використаних в них моделей, які не враховують, насамперед, короткодійчі іон-молекулярні взаємодії. Цей недолік усунуто в молекулярній теорії Волінеса, яка пояснює механізм іонної провідності в термінах іон-молекулярної взаємодії, структури розчинника поблизу іона та механізму руху молекул розчинника. Вихідною позицією теорії є поділ іон-молекулярного потенціалу на складові, обумовлені відповідно "жорсткою" та "м'якою" взаємодією частинок. Для загального коефіцієнта тертя одержано рівняння

$$\zeta = \zeta_v + \zeta_{am}, \quad (12)$$

де ζ_v - коефіцієнт тертя, обумовлений зіткненням молекул розчинника та іонів як жорстких частинок, ζ_{am} - атракційний коефіцієнт тертя, обумовлений м'якою взаємодією іона і молекул розчинника.

В першому наближенні коефіцієнт ζ_v можна прирівняти до в'язкісного коефіцієнта тертя. Застосування молекулярної теорії для розрахунку ζ_{am} , а отже λ_i^0 , обмежено водними розчинами. Проте, для вивчення впливу температури на рух сольватованого іона в розчинах можна використати її ідеї.

Цікавим є рішення зворотньої задачі - розрахунок ζ_{am} за експериментальними даними λ_i^0

$$\zeta_{am} = z_i e F / \lambda_i^0 - 4 \pi \tau_i \eta_0. \quad (13)$$

З використанням феноменології молекулярної теорії нами за рівнянням (13) розраховано атракційний коефіцієнт тертя для однозарядних іонів в воді ($T=273-473$ К), н-пропанолі (240-368 К), метанолі та етанолі (233-298 К), АН (248-298 К) та ДМСО (298-418 К). Аналіз результатів розрахунку ζ_{am} для однозарядних іонів в воді (таблиця) показує, що атракційний коефіцієнт тертя може служити кількісною характеристикою при розділі іонів по їх дії

на трансляційний рух молекул розчинника на дві групи: іони з позитивною сольватацією ($\zeta_{am} > 0$) та іони з негативною сольватацією ($\zeta_{am} < 0$). Для порівняння в таблиці наведено енергії близької сольватації іонів ΔE_i за Самойловим. Виявилось, що значення ζ_{am} від'ємні для іонів, які за Самойловим гідратовані негативно і навпаки. Спільність явища кінетичної сольватації іонів, розглянутого теоріями Самойлова і Волінеса, та результати розрахунку ζ_{am} для однозарядних іонів в воді дозволяють розуміти під атракційною іон-молекулярною взаємодією не притягання або відштовхування частинок, а дію іона на динаміку ближніх до нього молекул розчинника. Фізично від'ємна величина ζ_{am} значить, що поблизу негативно сольватованого іона локальна в'язкість нижче макроскопічної величини. Коефіцієнт ζ_{am} чутливий до розміру (Li^+ , Cs^+), знаку заряду (K^+ , F^-), атомності (Br^- , CSN^-) та механізму гідратації (Me^+ , I^- , R_4N^+) іонів.

Таблиця

Коефіцієнт атракційної взаємодії ζ_{am} і ΔE_i іонів в воді та етиленгліколі при 298.15 К

Іон	$r_i \cdot 10^{10}$, м	$\zeta_{am} \cdot 10^{12}$, н·с/м	ΔE_i , кДж/моль	ζ_{am}/ζ	$\zeta_{am} \cdot 10^{12}$, н·с/м	
					H_2O	ЕТГ
Li^+	0.78	2.68	2.34	0.67	48.88	0.66
Na^+	0.98	1.43	0.59	0.46	18.7	0.38
K^+	1.33	-0.14	-1.50	-0.07	-8.61	-0.26
Cs^+	1.65	-0.77	-1.30	-0.38	-	-
F^-	1.33	0.55	0.84	0.20	-	-
Cl^-	1.81	-1.03	-0.88	-0.51	-26.76	-0.87
Br^-	1.96	-1.33	-1.63	-0.68	-30.96	-1.00
I^-	2.20	-1.75	-1.00	-0.89	-36.06	-1.08
NH_4^+	1.45	-0.35	-1.46	-0.14	-	-
Me_4N^+	2.16	1.01	0.63	0.29	6.49	0.13
Et_4N^+	2.8	1.59	1.34	0.34	11.24	0.16
Pr_4N^+	3.35	2.83	2.68	0.43	18.18	0.21
Bu_4N^+	3.83	3.63	3.55	0.46	21.59	0.21
NO_3^-	1.79	-0.85	-1.84	-0.39	-24.42	-0.76
ClO_4^-	2.40	-1.75	-1.96	-0.76	-39.96	-1.11

В зміні близької сольватації в рядах однотипних іонів в ЕТГ має місце та ж закономірність, що і в воді (таблиця). Сольватні оболонки позитивно сольватованих іонів в ЕТГ більш структуровані, ніж в воді, що узгоджується з висновками Герца про збільшення часу перебування молекул неводних

розчинників в сольватних оболонках іонів в порівнянні з водою. Проте сольватні оболонки негативно сольватованих іонів в етиленгліколі менш структуровані, ніж в воді, що мабуть зв'язано з особливостями структури води. Від'ємні значення ζ_{am} для однозарядних іонів в ЕТГ свідчать про те, що негативна сольватація проявляється лише в розчинниках з тривимірною сіткою **H**-зв'язків.

Таким чином, величину ζ_{am} слід розглядати як міру структурних і енергетичних процесів, які протікають поблизу рухомого іона та характеризують ближню його сольватацію.

З аналізу політермічних залежностей ζ_{am} та ізотерм $\zeta_{am}-f(r_i)$ для однозарядних іонів в воді, метанолі, етанолі, н-пропанолі, АН та ДМСО встановлено наступні закономірності: 1) в н-спиртах та апротонних розчинниках іони сольватовані позитивно $\zeta_{am} > 0$; 2) в інтервалі температур 273-473 К гідратовані тільки позитивно іони Li^+ , Na^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ , Bu_4N^+ , тільки негативно - Cl^- , Br^- , CSN^- , NO_3^- , ClO_4^- . Для іонів K^+ , Rb^+ , Cs^+ має місце перехід від негативно до позитивної гідратації відповідно при 323, 393, 468 К; 3) для позитивно сольватованих іонів температурний коефіцієнт $\partial\zeta_{am}/\partial T < 0$ і зростає з підвищенням температури, а для негативно, навпаки, $-\partial\zeta_{am}/\partial T > 0$ і падає при зростанні температури; 4) іон-молекулярна взаємодія послаблюється зі зменшенням густини заряду одноатомних іонів та при переході від н-пропанолу до метанолу; 5) для негативно гідратованих іонів доля ζ_{am}/ζ збільшується при зростанні температури, в той час як для іонів Li^+ і Na^+ вона майже не змінюється. Помітна гідрофобна взаємодія спостерігається тільки для іона Bu_4N^+ .

Знайдені закономірності пов'язуються з двоєю взаємопротилежною дією іона на структуру розчинника: руйнуванням іонами міжмолекулярних зв'язків в розчиннику та формуванням в первинній сольватній оболонці власної структури. Обидва ці процеси взаємопов'язані та динамічні і залежать від природи іона і температури. В залежності від природи іона той або інший з них може переважати. Безперечно, що зміна температури буде відбиватися і на процесах, які обумовлюють структуру. Найбільш чутливі до температури ММВ. Асоціативні процеси в розчиннику значно змінюють рухомість його молекул. З підвищенням температури направлені **H**-зв'язки руйнуються інтенсивніше, ніж менш направлені іон-дипольні. Руйнування тепловим рухом структури розчинника повинно сприяти росту інтенсивності обміну молекулами як в розчиннику, так і в первинній сольватній оболонці. У випадку позитивно гідратованих іонів обмін молекулами води в сольватній оболонці лімітується іон-молекулярною взаємодією, а для негативно гідратованих - ММВ.

Відомі дослідження впливу тиску на динаміку ближніх до іона молекул води обмежені як діапазоном тиску, так і набором електролітів, а висновки, зроблені на їх основі, носять суперечливий характер. Нами розраховано ζ_{am} для іонів Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- в воді в інтервалі тиску 0.0981-785 МПа при 298-423 К. На підставі аналізу полібаричних та ізобаричних залежностей ζ_{am} зроблено слідувачі узагальнення: 1) в інтервалі $P=0.0981-785$ МПа при 298 К іони Li^+ , Na^+ гідратовані позитивно ($\zeta_{am}>0$), а іони K^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- - негативно ($\zeta_{am}<0$); 2) в інтервалі $P=0.0981-98.1$ МПа при 298 К $\partial\zeta_{am}/\partial P<0$ для іонів Li^+ і Na^+ , а для іонів Cs^+ , Cl^- , Br^- - $\partial\zeta_{am}/\partial P\approx 0$. При $T>298$ К в інтервалі $P=98.1-785$ МПа $\partial\zeta_{am}/\partial P>0$ для іонів Li^+ і Na^+ , а для іонів K^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- - $\partial\zeta_{am}/\partial P<0$; 3) з підвищенням температури в інтервалі $P=0.0981-785$ МПа ближня гідратація іонів Li^+ , Na^+ послаблюється, а для іонів K^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- - посилюється. При цьому у випадку іона K^+ має місце перехід від негативної гідратації до позитивної. Тиск переходу залежить від температури (при 323 К - 34.3 МПа, 348 К - 230.5 МПа, 373 К - 392 МПа, 398 К - 490 МПа, 423 К - 587 МПа).

Порівняння політермічних та полібаричних залежностей ζ_{am} показує, що при температурі ≥ 323 К тиск діє на ближню гідратацію в напрямку, протилежному температурі. При $T \leq 323$ К і $P \leq 98.1$ МПа тиск викликає таку ж зміну ζ_{am} , як і температура. Руйнуюча дія T та P за цих умов пояснюється на підставі моделі з заповненням порожнин Самойлова. Протилежні знаки температурних та баричних коефіцієнтів ζ_{am} для позитивно та негативно гідратованих іонів, можливо обумовлені зміною співвідношення вкладів від іон-молекулярної та міжмолекулярної короткодійчих взаємодій. Останні мають суто квантове походження. Характерною особливістю КНВ є те, що на "великих" відстанях вони відповідають міжчастинковим притяганням, а на дуже коротких - сильним відштовхуванням. Знак та величина вкладів від іон-молекулярних та міжмолекулярних короткодійчих взаємодій визначають динамічну структуру і кінетичні властивості розбавлених розчинів електролітів.

Таким чином, температура, іони та тиск по різному впливають на структуру води в розчині, що призводить до протилежного їх впливу на динаміку молекул води в процесі гідратації іонів.

Використовуючи ідеї молекулярної теорії для аналізу політерм сумарних ГМЕП в вищих спиртах було встановлено, що екстремальний характер політерм λ^0 є результатом впливу двох протилежних факторів: зменшення в'язкого тертя та збільшення атракційної взаємодії іона з молекулами спирту при зростанні температури.

6. Обробка результатів експерименту. Шостий розділ присвячено вибору та обґрунтуванню методів обробки результатів експерименту з метою

одержання стандартних характеристик розчинів електролітів. Останнє дуже часто пов'язано з екстраполяцією на нескінчене розведення величин, вимірюваних при кінцевих концентраціях. Рішенню цієї задачі передували: обґрунтування моделі рівноваг в електролітному розчині, вибір аналітичної залежності властивості від концентрації, вибір підходящого алгоритму для пошуку невідомих параметрів. Обґрунтування моделі рівноваг в електролітному розчині зводиться до вибору максимальної концентрації, при якій домінує відповідний вид рівноваг. Для кожного розчинника було знайдено максимальну концентрацію, до якої моделі, покладені в основу рівнянь концентраційної залежності ЕП, адекватно описують експериментальні дані. Основна асоціативна рівновага в розчині в інтервалі концентрації електроліту $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ реалізується між іонами та іонними парами. Існуюча безліч рівнянь концентраційної залежності молярної ЕП обумовлена вибором рівноважних функцій розподілу $d_{ij}^0(\tau)$, парного потенціалу взаємодії $U_{ij}^0(\tau)$, відповідних граничних умов при рішенні рівняння неперервності та різним ступенем точності цього рішення. В розділі 6 розглянуто перелік наближень для $d_{ij}^0(\tau)$ і $U_{ij}^0(\tau)$, які використовуються при виведенні теоретичних рівнянь концентраційної залежності ЕП, та проаналізовано одержані рівняння. При цьому перевагу перед усіма існуючими в теперішній час було віддано рівнянню Лі-Уїтона, тому що воно найбільш адекватно описує реальну поведінку іонів в розчині, позбавлено протиріч, пов'язаних з обліком короткодійчих взаємодій між іонами.

Задача одержання стандартних характеристик розчинів електролітів зводиться до пошуку вектора X визначасмих параметрів $X = X(y^{0(t)}, K_a^{(t)}, R^{(t)})$. Для пошуку вектора X вирішували переповнену систему нелінійних рівнянь: 1) концентраційної залежності властивості; 2) закону дії мас; 3) матеріального балансу; 4) концентраційної залежності середніх іонних коефіцієнтів активності. Систему нелінійних рівнянь вирішували відносно вектора невідомих параметрів з використанням алгоритму нелінійної оптимізації (сукупний метод). Як вектор параметрів, що оптимізуються, при обробці кондуктометричних даних розглядали трьохпараметровий, а при обробці калориметричних - чотирьохпараметровий. Проте аналіз результатів розрахунків показує, що для ряду задач величини R статистично незначимі, тому що стандартні відхилення σ_R більші, ніж визначасмі величини R . В зв'язку з цим в послідовних розрахунках оптимізацію вели для кондуктометричних задач за двома параметрами, для калориметричних - за трьома. Аналіз результатів розрахунку λ^0 , K_a і R показує, що серед варіантів оптимізації за двома параметрами найбільш сталим до впливу похибок є двопараметрове рівняння Лі-Уїтона в модифікації Петибриджа і Таба з фіксуванням R рівним б'єрумівській довжині (q). В роботі показана можливість використання

сукупного методу для визначення з кондуктометричних даних граничних молярних ЕП (λ_T^0) іонних трійників та констант асоціації до іонних трійників (K_T). З використанням оптимізації за чотирма параметрами (λ^0 , K_a , λ_T^0 , K_T) для різних концентраційних інтервалів було оброблено літературні та власні експериментальні дані при різних температурах. Встановлено, що у випадку максимальної концентрації, до якої утворення іонних трійників є малоймовірним, експериментальні залежності $\lambda=f(C)$ краще описуються моделлю рівноваги з утворенням в розчині іонних пар, а при більш високих концентраціях - іонних пар та трійників. При цьому для більшості випадків λ^0 і K_a , одержані оптимізацією за чотирма параметрами для широкого інтервалу концентрацій, знаходяться в межах стандартних відхилень для оптимізації за двома параметрами.

Проведено зіставлення констант асоціації іонів в іонні пари для NaI в n-спиртах, одержаних з кондуктометричних, потенціометричних та калориметричних даних. Показано, що при проведенні прецизійних вимірювань, при виборі ідентичних обґрунтованих моделей іонних рівноваг і єдиного підходу до обробки експериментальних даних можна одержати різними експериментальними методами узгоджені результати.

Додаток містить деякі розрахункові дані.

ВИСНОВКИ

1. На підставі узагальнення фундаментальних характеристик неводних електролітних систем, одержаних для широкого інтервалу температур (200-450 K), вперше встановлено і обґрунтовано наступні закономірності:

а) наявність на політермах констант асоціації $\ln K_a$ галогенідів лужних металів в n-спиртах в зоні знижених температур мінімуму, а в зоні підвищених - максимуму. Положення екстремуму на політермах $\ln K_a$ визначається властивостями розчинника та електроліту;

б) для електролітів з загальним протиіоном величина ефективного короткодіючого міжіонного потенціалу d_{ij} зменшується в спиртах при зростанні радіуса іона, в апротонних розчинниках - при зростанні радіуса катіона лужного металу та при зменшенні радіуса катіона TAA та аніона;

в) геометрія політерм $d_{ij}/k_B T$ істотно залежить від розчинника: для більшості випадків в апротонних розчинниках політерми $d_{ij}/k_B T$ мають вигляд монотонних кривих з від'ємним температурним коефіцієнтом, для спиртів характерним є S-образний вигляд політерм;

г) кореляція в зміні під впливом температури короткодіючих некулонівського потенціалу міжіонної взаємодії та вільної енергії дипольної взаємодії;

д) стандартна енергія Гіббса сольватації недисоційованих частинок для солей з загальним протиіоном в н-спиртах збільшується при зростанні радіуса катіона та при зменшенні радіуса аніона;

е) політерми стандартних ентальпій розчиння $\sum \Delta_{pc} H_i^0$ і $\Delta_{pc} H_M^0$ 1-1 електролітів в нижчих спиртах мають максимум, положення якого зміщується в зону більш низьких температур при переході від солей ТАА до солей лужних металів, а також в ряді н-пропанол-метанол;

є) інверсія політерм $\sum \Delta_{pc} H_i^0$ і $\Delta_{pc} H_M^0$ для бромідів ТАА в нижчих н-спиртах;

ж) диференціююча дія температури на рухомість і асоціацію однозарядних іонів в ізоелектричних розчинниках, одержаних шляхом варіювання їх складу та температури, що призводить до інверсії залежностей $\ln K_a - 1/\epsilon_s$, $\ln \lambda^0 \eta_0 - 1/\epsilon_s$.

2. Запропоновано та послідовно здійснено загальний підхід до трактовки політерм граничної молярної електричної провідності та констант асоціації іонів в неводних розчинниках, заснований на обліку некулонівських короткодійючих взаємодій.

3. Побудовано модель асоціації іонів в розчинах за рахунок некулонівських короткодійючих взаємодій, яка якісно вірно пояснює закономірності впливу різних факторів на ефективний короткодійючий потенціал. Показано, що останній визначається короткодійючою ММВ в розчиннику.

4. Показано, що знак і величина короткодійючого потенціалу та його температурного коефіцієнта визначаються структурою міжмолекулярних асоціатів в розчиннику та впливом іонів на останню. Падіння короткодійючої складової вільної енергії дипольної взаємодії $\Delta_d F^*$ (як і d_{ij}) при зростанні температури обумовлено процесом руйнування переважно асоціатів з антипаралельною орієнтацією диполів, а ріст - з паралельною їх орієнтацією. Іони, змінюючи орієнтаційні та поляризаційні кореляції диполів розчинника, є свого роду індикаторами структурних змін в ньому.

5. Розвинуто калориметричний метод з метою одержання самоузгоджених стандартних ентальпій розчинення (сольватації) електролітних частинок та констант асоціації. Плідність підходу проілюстровано на прикладі 1-1 електролітів в нижчих н-спиртах.

6. Розроблено деякі теоретичні питання термодинаміки розчинів електролітів:

а) на підставі запропонованого способу обчислення ентропії утворення порожнини в розчиннику модифіковано метод розрахунку термодинамічних характеристик сольватації іонів Абрахама;

б) запропоновано метод визначення енергії Гіббса сольватації стехіометричної суміші іонів, використовуючи дані з розчинності, електричної провідності насичених розчинів та констант асоціації;

в) одержано рівняння концентраційної залежності молярної ентальпії розчинення для асоційованого електроліту.

7. Обґрунтовано надійний критерій вибору максимальної концентрації, до якої модель рівноваги іони \leftrightarrow іонні пари адекватно описує експериментальні дані по залежності $\lambda=f(C)$. Показано, що при концентрації електроліту вище максимальної експериментальна залежність $\lambda=f(C)$ описується моделлю, яка враховує утворення іонних пар і трійників.

8. Показана неспроможність континуальних теорій для опису рухомості іонів в н-спиртах в широкому інтервалі температур.

9. Розвинуто метод вивчення структурних змін розчинника поблизу іона за даними дослідження граничної молярної іонної електричної провідності, заснований на використанні атракційного коефіцієнта тертя ζ_{am} .

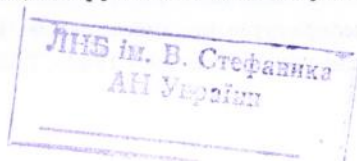
10. На підставі дослідження атракційного коефіцієнта тертя встановлено загальні закономірності впливу різних факторів на динаміку найближчих до іона молекул розчинника:

а) явище негативної сольватації іонів характерне тільки для розчинників з тривимірною сіткою Н-зв'язків (H_2O , ЕТГ і ін.). В н-спиртах та апротонних розчинниках іони сольватовані позитивно ($\zeta_{am}>0$);

б) в структурованих розчинниках (H_2O , ЕТГ) іони з великою густиною поверхневого заряду (Li^+ , Na^+ , F^- і ін.) та іони ТАА сольватовані позитивно;

в) при підвищенні температури кінетична сольватація позитивно сольватованих іонів послаблюється ($\partial\zeta_{am}/\partial T<0$), а негативно сольватованих - посилюється ($\partial\zeta_{am}/\partial T>0$). Тільки для негативно сольватованих іонів при підвищенні температури має місце перехід до позитивної сольватації. До цієї пори вважалося, що при зниженні температури має місце перехід до негативної сольватації для іонів з великою густиною поверхневого заряду (Li^+ , Na^+);

г) при температурі нижче 313 К (в інтервалі тиску 0.0981-98.1 МПа) тиск впливає на кінетичну гідратацію так як і температура ($\partial\zeta_{am}/\partial P<0$ для негативно гідратованих іонів, $\partial\zeta_{am}/\partial P>0$ для позитивно гідратованих іонів). Підвищення тиску (при температурах вище 313 К, а також при тиску вище 98.1 МПа) виявляє на кінетичну гідратацію дію протилежну температурі. Зменшення атракційного коефіцієнта при збільшенні тиску для негативно гідратованих іонів дозволяє зробити висновок, що в умовах експерименту вода є достатньо структурованою, а трансляційна рухомість її молекул поблизу іона зростає швидше, ніж в воді.



ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В ПУБЛІКАЦІЯХ

1. В'юник І.М., Галушков П.Я. Про закономірності в зміні деяких властивостей *n*-спиртів // Вісник Харк. ун-ту.- 1973, № 97 Хімія.- С.27-33.
2. Шкодин О.М., В'юник І.М., Галушков П.Я. Термодинаміка сольватації йодистого натрію в спиртах аліфатичного ряду // Доповіді АН УССР.- 1975, № 2 сер.Б.- С.143-145.
3. Вьюнник И.Н. Жолновач А.М., Пиголь Д.Н. Растворимость и энергия сольватации **NaI** в смесях ацетонитрила и мезитилена при 25°C // Ж. физ. химии.- 1977.- Т.51, № 10.- С.2637-2639.
4. Вьюнник И.Н., Жолновач А.М., Шкодин А.М. Исследование влияния температуры на электропроводность растворов **NaI** в смесях ацетонитрила и бензола // Там же.- 1977.- Т.51, № 2.- С.485-487.
5. Вьюнник И.Н., Галушков П.А. Термодинамические характеристики сольватации недиссоциированных частиц **NaI** в спиртах алифатического ряда // Там же.- 1977.- Т.51, № 11.- С.2979-2981.
6. Вьюнник И.Н., Жолновач А.М., Шкодин А.М. Термодинамика диссоциации **NaI** в смесях ацетонитрила и бензола // Изв. вузов. Химия и хим. технол.- 1977.- Т.20, № 2.- С.234-236.
7. Шкодин А.М., Вьюнник И.Н., Булавин В.И. Исследование температурной зависимости диссоциации **KI** в высших *n*-спиртах методом электропроводности // Там же.- 1982.- Т.35, № 11.- С.1407-1409.
8. Вьюнник И.Н., Жолновач А.М. Температурная зависимость электропроводности растворов **NaI** в смесях ацетонитрила и мезитилена // Ж. общ. химии.- 1979.- Т.49, № 6.- С.1209-1211.
9. Вьюнник И.Н., Жолновач А.М. Температурная зависимость диссоциации **NaI** в смесях ацетонитрила и хлороформа // Ж. физ. химии.- 1979.- Т.53, № 5.- С.1237-1241.
10. Вьюнник И.Н., Жолновач А.М. Растворимость и энергия сольватации **NaI** в смесях ацетонитрила и бензола при 25°C // Там же.- 1980.- Т.54, № 4.- С.861-864.
11. Вьюнник И.Н., Булавин В.И., Шкодин А.М. Политермическое исследование диссоциации **NaI** в высших *n*-спиртах методом электропроводности // Там же.- 1982.- Т.56, № 1.- С.233-234.
12. Вьюнник И.Н., Булавин В.И., Шкодин А.М. Исследование температурной зависимости термодинамических характеристик диссоциации **NaI** в высших спиртах // Ж. общ. химии.- 1981.- Т.51, № 12.- С.2649-2654.
13. Вьюнник И.Н., Булавин В.И., Шкодин А.М. Исследование влияния температуры на диссоциацию **LiI** в высших спиртах методом электропроводности // Там же.- 1982.- Т.52, № 7.- С.1461-1463.

14. Вьюнник И.Н., Булавин В.И. Корреляционное уравнение для расчета констант диссоциации 1-1 электролитов в высших спиртах в широком интервале температур // Там же.- 1985.- Т.55, № 9.- С.1952-1955.
15. Атанов А.Н., Вьюнник И.Н., Иванов Т.Н., Шкодин А.М. Политермическое исследование термодинамических характеристик диссоциации иодистого натрия в метаноле // Сообщ. АН Груз. ССР.- 1984.- Т.115, № 1.- С.101-104.
16. Атанов А.Н., Шкодин А.М., Вьюнник И.Н., Иванов Т.Н. Исследование электропроводности иодистого натрия в метиловом спирте в широком диапазоне температур // Там же.- 1984.- Т.114, № 2.- С.329-332.
17. Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Калитенко В.П. Политермическое исследование электропроводности и диссоциации галогенидов лития в гексаноле // Ж. общ. химии.- 1987.- Т.57, № 3.- С.676-682.
18. Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Губский С.М. Расчет свободной энергии сольватации ионов в спиртах в широком интервале температур // Там же.- 1988.- Т.58, № 3.- С.665-669.
19. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. 1. Алгоритм оптимизации для симметричных электролитов // Там же.- 1989.- Т.59, № 7.- С.1628-1633.
20. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. 2. Сложноассоциированные и несимметричные электролиты // Там же.- 1989.- Т.59, № 7.- С.1633-1637.
21. Вьюнник И.Н., Калугин О.Н. Вклад некулоновских эффектов в температурное изменение параметров ассоциации 1-1 электролитов в высших спиртах // Ж. структур. химии.- 1989.- Т.30, № 4.- С.178-180.
22. Губский С.М., Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Термодинамика растворения электролитов с учетом ассоциации ионов // Ж. общ. химии.- 1989.- Т.59, № 12.- С.2649-2653.
23. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. 3. Существующие варианты // Ж. общ. химии.- 1990.- Т.60, № 6.- С.1213-1216.
24. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. 4. Влияние ошибок в исходных данных на результаты расчета // Ж. общ. химии.- 1990.- Т.60, № 6.- С.1217-1219.
25. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Термодинамика сольватации ионов и недиссоциированных частиц 1-1 электролитов в высших спиртах при повышенных температурах // Ж. общ. химии.- 1991.- Т.61, № 4.- С.802-807.
26. Temperature dependence of the square-mound potential for 1:1 electrolytes in acetone, dimethyl sulphoxide and alcohols // Kalugin O.N., Gubsky

S.M., Vyunnik I.N., Grigo M., Sändig R. / J. Chem. Soc. Faraday Trans.- 1991.- V.87, № 1.- P.63-71.

27. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Влияние температуры на динамику сольватированных ионов в высших спиртах // Ж. структур. химии.- 1990.- Т.31, № 6.- С.83-86.

28. Губский С.М., Вьюнник И.Н. К обработке калориметрических данных. 1. Стандартные энтальпии растворения ассоциированного электролита // Ж. общ. химии.- 1991.- Т.61, № 4.- С.807-813.

29. Губский С.М., Вьюнник И.Н., Нерух Д.А. Температурная зависимость равновесных и транспортных свойств 1-1 электролитов в 1-пропаноле. 1. Предельные молярные электрические проводимости и константы ассоциации // Ж. физ. химии.- 1991.- Т.65, № 1.- С.114-119.

30. Губский С.М., Вьюнник И.Н. Температурная зависимость равновесных и транспортных свойств 1-1 электролитов в 1-пропаноле. 2. Термодинамические характеристики ассоциации и растворения // Там же.- 1991.- Т.65, № 1.- С.120-125.

31. Губский С.М., Вьюнник И.Н. Температурная зависимость равновесных и транспортных свойств 1-1 электролитов в 1-пропаноле. 3. Некулоновские эффекты в процессе межионного взаимодействия // Там же.- 1991.- Т.65, № 1.- С.126-132.

32. Губский С.М., Вьюнник И.Н. Температурная зависимость равновесных и транспортных свойств 1-1 электролитов в 1-пропаноле. 4. Ионная подвижность // Там же.- 1992.- Т.66, № 7.- С.1787-1793.

33. Влияние температуры на ассоциацию перхлоратов лития и натрия в ацетонитриле / Вьюнник И.Н., Губский С.М., Калугин О.Н., Панченко В.Г., Жолновач А.М. // Укр. хим. ж.- 1991.- Т.57, № 12.- С.1259-1263.

34. Межчастичные взаимодействия в растворах 1-1 электролитов в диметилсульфоксиде при 25-145°C. 1. Межионные некулоновские потенциалы и ориентационные корреляции дипольных молекул растворителя / Калугин О.Н., Вьюнник И.Н., Нур Эддин Исам, Губский С.М. // Ж. структур. химии.- 1992.- Т.33, № 2.- С.89-95.

35. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Межчастичные взаимодействия в растворах 1-1 электролитов в смешанных растворителях. 1. Межионные некулоновские потенциалы // Ж. общ. химии.- 1995.- Т.65, № 8.- С.1284-1289.

36. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Межчастичные взаимодействия в растворах 1-1 электролитов в смешанных растворителях. 2. Дипольные межмолекулярные взаимодействия // Там же.- С.1290-1295.

Вьюнник И.Н. Влияние температуры на межчастичные взаимодействия в электролитных неводных растворах.

Диссертация - на правах рукописи - на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. Харьковский государственный университет, Харьков, 1995.

Защищаются результаты экспериментального и теоретического исследования влияния температуры на межчастичные взаимодействия в 60 двойных (1-1 электролит - растворитель) и 10 тройных (1-1 электролит - бинарный смешанный растворитель) неводных системах, опубликованные в 72 научных статьях и 59 тезисах. Предложен и последовательно осуществлен общий подход к трактовке политерм предельной молярной электрической проводимости и констант ассоциации ионов в ионные пары в неводных растворителях, основанный на учете некулоновских короткодействующих взаимодействий. Показано, что короткодействующий потенциал определяется короткодействующим межмолекулярным взаимодействием в растворителе. Развита метод изучения структурных изменений растворителя вблизи иона по данным исследования предельной молярной электрической проводимости.

Ключові слова: електроліт, іон, недисоційовані частинки, неводні розчинники, спирти, температурна залежність, міжчастинкові взаємодії, сольватація, асоціація, електрична провідність, короткодіючі потенціали.

Vjunik I.N. Effect of temperature on interparticle interaction in electrolyte non-aqueous solutions.

This is the dissertation of manuscript low to obtain a doctor of science degree by profession 02.00.04 - physical chemistry. Kharkov State University, Kharkov, 1995.

The results of experimental and theoretical investigation of temperature effect on the interparticle interaction in 60 binary (1-1 electrolyte - solvent) and 10 triple (1-1 electrolyte - binary mixed solvent) non-aqueous systems are defended. Those results have been published in 72 scientific publications and 59 thesis's. The general approach to the interpretation of polytherms of limiting molar electric conduction and association constant of ions into ionic pairs in non-aqueous solutions is suggested. This method is based on the account of non-Coulomb short-range interaction. It is shown that the short-range potential is determined by the short-range intermolecular interaction in solvent. The method of investigation of structural changes near by ion by data of limiting molar electric conductance has been developed.

АВ 33.695

Подписано в печать 21.12.95 Формат 84x108¹/₃₂. Ганитура Times ET.
Печать ризограф. 0,44+0,06 усл. печ. л. Тираж 120 экз. Заказ 1121.
Отпечатано на оборудовании ООО "КиПи-РИЗО"
310166, Харьков, пр. Ленина, 17а, к. 40