

УДК 541.135

© 1991 г.

*Губский С. М., Вьонник И. Н., Нерух Д. А.***ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАВНОВЕСНЫХ
И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ 1—1-ЭЛЕКТРОЛИТОВ
В 1-ПРОПАНОЛЕ****I. ПРЕДЕЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОВОДИМОСТИ
И КОНСТАНТЫ АССОЦИАЦИИ**

На основе выбранной модели равновесий, уравнения концентрационной зависимости молярной электрической проводимости из кондуктометрических данных рассчитаны предельные молярные электрические проводимости и константы ассоциации 1—1-электролитов в 1-пропанол в интервале 200—368 К. Обнаружены минимумы на политермах констант ассоциации.

Глубина и характер межчастичных взаимодействий в значительной мере определяются внешними условиями. Одним из параметров, приводящих к изменению интенсивности всей совокупности взаимодействий (ион-ионных, ион-молекулярных и межмолекулярных), является температура. В связи с этим политермические исследования свойств растворов электролитов позволяют судить о соотношении между различными видами взаимодействий.

Температурные зависимости свойств растворов электролитов в спиртах широко представлены в основном для температур выше 273 К, в то время как при низких температурах ограничены работами Бартеля и Крестова с сотр. [1—4]. Необходимость таких исследований подчеркивает ряд особенностей в поведении жидких переохлажденных систем. При исследовании спиртовых растворов тетраалкиламмониевых солей на политермах констант ассоциации при низких температурах были обнаружены минимумы [1, 5]. Однако природа этого явления удовлетворительного объяснения не получила. С целью дальнейшего изучения закономерностей влияния температуры и природы компонентов на равновесные и транспортные свойства проведено кондуктометрическое исследование электролитных растворов LiBr, LiNO₃, NaI, KI, RbI, CsI, Me₄NBr, Et₄NBr, Pr₄NBr, Bu₄NCl, Bu₄NBr, Bu₄NCl, Bu₄NNO₃, Bu₄NSCN, Bu₄NClO₄, Bu₄NBPh₄ в 1-пропанол при 200—368 К.

Экспериментальная часть

1-Пропанол квалификации «х. ч.» очищали по методике [6]. Дополнительное обезвоживание растворителя осуществляли оксидом кальция и металлическим кальцием. Остаточное содержание воды, контролируемое амперометрическим титрованием реактивом Фишера, не превышало 0,01%. Растворитель, используемый в эксперименте, характеризовался следующими физико-химическими параметрами при 298,15 К: электрическая проводимость $\kappa_s \leq 5 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹·м⁻¹, плотность $\rho_s = 799,4$ кг/м³, диэлектрическая проницаемость $\epsilon_s = 20,42$, вязкость $\eta_s = 0,00177$ Па·с, пока-

затель преломления $n_D=1,3855$ (293,15 К). Соли NaI, KI, RbI, CsI квалификации «ос. ч.» не подвергали дополнительной очистке. Остальные соли имели квалификацию «ч.» или синтезированные в лаборатории, их очищали путем пяти-шестикратной перекристаллизации из соответствующих смесей: Me₄NBr, Et₄NBr, Pr₄NBr, Bu₄NBr — метанол — диэтиловый эфир; Bu₄NCl, Bu₄NI, Bu₄NNO₃, Bu₄NSCN, Bu₄NClO₄ — бензол — гексан; LiBr, LiNO₃ этанол — диэтиловый эфир. Окончательную сушку солей проводили в вакуум-эксикаторе при 333 К до постоянной массы.

Растворы готовили весовым методом. Пересчет массовой концентрации в молярную осуществляли с использованием величин плотности растворов, рассчитанных как в [7].

Электрическую проводимость измеряли при помощи моста переменного тока Р5058 на частоте 1000 Гц. Погрешность значений молярных электрических проводимостей в соответствии с ГОСТ 8.207-76 [8] не превышала 0,8%. Термостатирование проводили с точностью $\pm 0,02-0,05$ К.

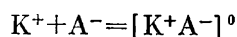
Обсуждение результатов

Величины молярной электрической проводимости (λ) для изученных систем спирт — электролит возрастают с повышением температуры. При обработке кондуктометрических данных важным является выбор модели равновесий в растворе. Процесс ионной ассоциации даже в случае 1—1-электролитов можно рассматривать как многостадийный, что требует учета вкладов образующихся ассоциатов при решении экстраполяционной задачи нахождения величин предельной молярной электрической проводимости (λ_0) и константы ассоциации (K_a). Использование закона действующих масс для описания межионного взаимодействия не предполагает ограничений на глубину реакций ассоциации, т. е. нет однозначного решения вопроса о природе образующихся ассоциатов и их существовании в определенном концентрационном интервале. При измерениях λ в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-4}-5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ принято считать, что основное ассоциативное равновесие реализуется между ионами и ионными парами. Указанный интервал концентраций находится в пределах теоретического критерия концентрации ($c_{\text{макс}}$), вплоть до которой можно пренебречь меж-ионными взаимодействиями более высоких порядков, чем парные [9]

$$c_{\text{макс}}=9,1 \cdot 10^{-15} (\epsilon_s T)^3. \quad (1)$$

В выполненных измерениях концентрация растворов не превышала величины $c_{\text{макс}}$.

Для экспериментального установления модели равновесий было проведено исследование УФ-спектров растворов NaBPh₄ и LiNO₃ в 1-пропаноле при 298,15 К. Анализ матрицы светопоглощений как функции концентрации электролита и частоты по методу [10] свидетельствует о существовании в растворах указанных электролитов в области концентраций $1 \cdot 10^{-4}-5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ двух поглощающих форм, которые соответствуют равновесию



Поскольку для 1—1-электролитов в 1-пропаноле величины K_a различаются не более, чем на 10—15% и максимальная концентрация спектрофотометрического исследования на порядок выше используемой в кондуктометрическом эксперименте, вывод относительно указанного равновесия можно перенести и на другие электролиты.

Из зависимостей λ от c по совокупному методу [11] рассчитаны λ_0 и K_a . Необходимые данные по физико-химическим параметрам 1-пропанола взяты из [12–14]. Расчет ионных коэффициентов активности проводили с использованием второго приближения Дебая – Хюккеля. В качестве теоретического выражения, описывающего концентрационную зависимость λ , применили уравнение Ли и Уитона [15] в модификации [16] (ЛУПТ) для записи аналитических выражений для C_1 – C_5

$$\lambda = \lambda_0 \left[1 + C_1(Rbk) + C_2(Rbk)^2 + C_3(Rbk)^3 \right] - \frac{pk}{(1+X)} \times \left[1 + C_4(Rbk) + C_5(Rbk)^2 + \frac{x}{12} \right], \quad (2)$$

где $x = kR$, $k^2 = 8\pi N_A c / \epsilon_s k_B T$, $b = 2q/R$, $q = e^2 / 2\epsilon_s k_B T$ – параметр Бьеррума, $p = 1,6402 \cdot 10^{-8} / \eta_s$, R – параметр наибольшего сближения ионов, c – молярная концентрация. Выбор уравнения (2) связан с тем, что при его выводе использована наиболее теоретически обоснованная модель, учитывающая изменение межйонного взаимодействия на близких расстояниях

$$V_{ij}(r) = \begin{cases} e_i e_j / \epsilon_s r, & R < r, \\ e_i e_j / \epsilon_s r + W_{ij}^*(r), & 0 < r < R, \end{cases} \quad (3)$$

где $U_{ij}(r)$ – парный межйонный потенциал, $W_{ij}^*(r)$ – потенциал близкого действия.

Оптимизационный процесс проводили по методу Ньютона второго порядка в модификации [17] по алгоритму [18]. Обработка массива экспериментальных кондуктометрических данных в наиболее последовательном трехпараметровом варианте с искомыми параметрами (λ_0 , K_a , R) показывает, что возможность отыскания решения существует лишь в ограниченном интервале температур. При температурах ниже 250 К итерационный процесс расходится. Из трех рассматриваемых параметров наименьшая функциональная связь с целевой функцией Q (Q – сумма квадратов отклонений экспериментальных и теоретических значений λ) наблюдается для R . Изучение влияния R на изменение Q в физически разумном интервале расстояний $((2 \div 16) \cdot 10^{-10}$ м) указывает на существование двух вариантов: 1) для большинства электролитных систем минимум на зависимости $Q = \Phi(R)$ отсутствует, что означает невозможность отыскания трехпараметрового решения; 2) наличие одного минимума, однако, при этом получаемый параметр R , как правило, статистически незначим $\sigma_R \geq R$. Следует также отметить слабую зависимость рассчитываемых значений λ_0 и K_a от выбора R . Указанные выше причины свидетельствуют в пользу перехода к более устойчивому варианту оптимизации с двумя параметрами λ_0 и K_a и фиксированной величиной R , которую, согласно рекомендациям [9], принимали равной бьеррумовскому параметру q .

Результаты расчета предельных молярных электрических проводимостей и констант ассоциации по уравнению (2) с $R = q$ для 1–1-электролитов в 1-пропаноле приведены в табл. 1. Полученные величины находятся в хорошем согласии с литературными данными при 298,15 К (табл. 2).

Предельная молярная электрическая проводимость электролитов монотонно возрастает с повышением температуры. На поллитерах констант ассоциации наблюдается минимум. Для галогенидов щелочных металлов такие зависимости обнаружены впервые. Обобщение литературных данных по температурным зависимостям K_a для 1–1-электролитов в n -спир-

Предельные молярные электрические проводимости и значения $\lg K_a$ 1-1-электролитов в 1-пропаноле при различных температурах

Электролит	200 К	210	220	230	240	250	260	270	278	298	318	338	358	368 К
					$[\lambda_0] \cdot 10^{-4}, \text{M}^2 \cdot \text{OM}^{-1}, \text{MOLE}^{-1}$									
NaI	0,765	1,279	2,15	3,307	4,927	6,79	9,17	12,14	14,57	24,20	38,65	55,9	76,4	85,7
KI	0,769	1,352	2,214	3,45	5,02	7,01	9,70	12,76	15,58	26,10	40,4	60,8	83,4	92,5
RbI	—	—	2,42	3,557	5,31	7,55	10,16	13,34	16,25	26,5	40,8	61,0	84,0	98,9
CsI	—	—	—	3,488	5,29	7,56	10,28	13,60	16,35	27,4	42,6	62,3	86,1	99,9
LiBr	0,516	0,877	1,453	—	3,29	4,66	6,44	8,60	10,97	18,7	30,7	45,7	68,3	81,5
LiNO ₃	—	—	—	—	4,04	5,73	7,91	10,40	13,15	22,00	35,3	56,6	73,9	82,5
Me ₄ LBr	—	—	—	—	4,555	6,384	8,75	11,70	14,96	25,18	39,79	59,8	83,9	96,9
Et ₄ NBr	0,735	1,226	2,003	3,125	5,23	7,34	10,06	13,32	17,0	28,7	45,1	66,4	94,8	111,0
Pr ₄ NBr	—	—	—	—	4,739	6,76	9,13	12,01	14,40	23,90	37,26	55,85	76,71	89,09
Bu ₄ NCl	—	—	—	—	3,222	4,739	7,39	9,83	12,62	21,14	34,1	52,0	75,3	88,4
Bu ₄ NBr	—	—	—	—	3,874	5,240	7,856	10,45	13,28	22,43	35,4	54,26	78,7	92,5
Bu ₄ NI	—	—	—	—	4,08	5,785	7,856	10,45	13,13	24,91	39,2	58,7	84,2	98,5
Bu ₄ NNO ₃	0,692	1,274	2,096	3,284	4,820	6,805	9,392	12,01	14,53	24,09	38,1	57,5	82,7	96,9
Bu ₄ N SCN	—	—	—	—	—	—	8,92	12,01	15,74	24,87	41,2	60,2	86,9	100,1
Bu ₄ NClO ₄	—	—	—	—	—	—	10,56	13,88	17,42	27,40	42,1	62,5	88,6	108
Bu ₄ NBPh ₄	0,866	1,570	2,52	3,77	5,87	8,06	10,66	14,72	16,82	27,40	42,1	62,5	88,6	108
	—	—	—	—	4,07	5,53	—	10,51	13,2	21,3	—	54,1	—	—
						$\lg K_a$								
NaI	2,33	2,23	2,20	2,16	2,145	2,11	2,125	2,18	2,20	2,35	2,612	2,775	3,043	3,18
KI	2,135	2,13	2,051	2,033	2,09	2,130	2,234	2,27	2,38	2,604	2,77	3,054	3,354	3,456
RbI	—	—	2,10	2,147	2,23	2,29	2,36	2,42	2,50	2,62	2,81	3,096	3,381	3,57
CsI	—	—	—	2,30	2,35	2,42	2,48	2,56	2,60	2,80	2,99	3,19	3,44	3,60
LiBr	1,95	1,67	1,53	—	1,70	1,80	1,93	2,05	2,13	2,38	2,69	2,94	3,34	3,51
LiNO ₃	—	—	—	—	2,09	2,14	2,19	2,24	2,30	2,50	2,79	3,10	3,459	3,62
Me ₄ LBr	—	—	—	—	2,58	2,546	2,49	2,55	2,61	2,733	2,888	3,085	3,324	3,465
Et ₄ NBr	2,65	2,60	2,590	2,60	2,61	2,619	2,63	2,64	2,69	2,78	2,89	3,02	3,22	3,34
Pr ₄ NBr	—	—	—	—	2,550	2,551	2,527	2,528	2,534	2,572	2,658	2,825	2,956	3,077
Bu ₄ NBr	—	—	—	—	1,97	1,963	1,98	2,01	2,03	2,18	2,41	2,65	2,89	3,021
Bu ₄ NI	—	—	—	—	2,47	2,436	2,421	2,432	2,44	2,546	2,67	2,866	3,094	3,220
Bu ₄ NBr	—	—	—	—	2,780	2,764	2,737	2,712	2,714	2,731	2,77	2,906	3,14	3,24
Bu ₄ NI	—	—	—	—	—	—	2,524	2,543	2,55	2,60	2,77	2,906	3,143	3,22
Bu ₄ NNO ₃	—	—	—	—	—	—	2,760	2,762	2,760	2,801	2,88	2,985	3,173	3,32
Bu ₄ N SCN	—	—	—	—	—	—	3,03	3,006	2,983	2,969	2,99	3,09	3,24	3,40
Bu ₄ NClO ₄	3,36	3,04	3,23	3,16	3,10	3,06	—	—	—	—	—	—	—	—
Bu ₄ NBPh ₄	—	—	—	—	3,85	3,67	—	3,50	3,34	3,11	—	3,45	—	—

Таблица 2

Значения λ_0 и K_a 1-1-электролитов в 1-пропаноле при 298,15 К ($[\lambda_0]$,
 $[\sigma_\lambda]$ — м²/Ом·моль, K_a — дм³/моль)

Электролит	Данные	$\lambda_0 \cdot 10^{-4}$	K_a	$(\lambda_0 + \Delta\lambda_0) \cdot 10^{-4}$	$K_a \pm \Delta K_a$	$\sigma_\lambda \cdot 10^4$
Обработанные по ЛУНТ						
NaI	[19]	23,92	530,0	23,99±0,06	200±7	0,04
	[20]	24,338	122,8	24,34±0,02	190±2	0,02
	[21]	24,297	205,3	24,21±0,03	188±3	0,04
KI	Наши			24,20±0,06	224±6	0,07
	[19]	25,75	—	26,05±0,46	361±80	0,54
	[20]	26,302	279,9	26,22±0,06	335±5	0,05
RbI	[21]	26,07	336,0	26,02±0,03	338±4	0,02
	Наши			26,10±0,07	401±7	0,07
	[20]	26,959	430,6	26,94±0,04	470±6	0,04
CsI	[21]	26,57	433	26,56±0,02	444±3	0,02
	Наши			26,49±0,07	419±26	0,03
	[20]	27,719	621,5	27,69±0,03	649±6	0,02
Pr ₄ NBr	Наши			27,41±0,11	631±20	0,07
	[19]	24,50	360,0	24,44±0,04	391±7	0,05
	[22]	24,42	270	24,36±0,01	374±2	0,02
Bu ₄ NCl	Наши			23,90±0,04	374±2	0,06
	[22]	22,92	266	22,90±0,04	351±4	0,03
	Наши			22,43±0,05	352±7	0,06
Bu ₄ NClO ₄	[22]	21,16	149	21,15±0,04	150±4	0,02
	Наши			21,14±0,13	150±10	0,12
	[21]	27,13	769	27,25±0,02	885±2	0,007
Bu ₄ NClO ₄	[22]	27,186	904	27,179±0,003	892,5±0,4	0,002
	Наши			27,47±0,09	930±18	0,09
	[21]	24,60	415	24,61±0,06	500±5	0,03
Bu ₄ NI	[22]	24,66	517	24,66±0,02	512±5	0,02
	Наши			24,96±0,05	549±9	0,06

тах [1, 5, 23] и собственных измерений указывает на наличие в области низких температур минимума, в области высоких температур — максимума. Положение экстремумов для электролитов с общим противоионном смещается в область более низких температур с увеличением радиуса катиона и с уменьшением радиуса аниона, при переходе от катионов тетраалкиламмония и катионам щелочных металлов.

Появление экстремумов и закономерности в изменении их положения на политермах K_a можно объяснить на основании единой количественной теории диссоциации электролитов Измайлова [24] и с привлечением представлений о близкодействующих некулоновских взаимодействиях [23]. В соответствии с теорией Измайлова наличие экстремумов на политермах K_a может быть объяснено изменением соотношения от энергетических вкладов от сольватации ионов и недиссоциированных частиц. В работе [23] показано, что с ростом температуры меняется соотношение вкладов от противоположного влияния макроскопической диэлектрической проницаемости среды и близкодействующих эффектов на K_a . Наблюдаемые закономерности будут обсуждены в следующих сообщениях.

Список литературы

1. Barthel J., Wachter R., Gores H.-J. // Modern Aspects of Electrochemistry. N. Y.: Plenum Press Publ. Corp., 1979. V. 13. P. 1-79.

2. *Barthel J., Gores H.-J., Schmeyer G., Wacker R.* // *Phys. and Inorg. Chem.* 1983. V. 111. P. 33.
3. *Колкер А. М., Крестов Г. А.* // *Современные проблемы химии растворов*/Под ред. В. Д. Березина. М.: Наука, 1986. С. 156–191.
4. *Колкер А. М., Сафонова Л. П.* // *Ионная сольватация*/Под ред. Г. А. Крестова. М.: Наука, 1987. С. 199–250.
5. *Колкер А. М., Сафонова Л. П., Каткова В. Ф., Крестов Г. А.* // *Журн. физ. химии.* 1987. Т. 61. № 11. С. 2937.
6. *Неводные растворители*/Под ред. Т. Ваддингтона. М.: Мир, 1971. 369 с.
7. *Калугин О. Н., Губский С. М.* // *Вестн. ХГУ.* 1986. № 289. С. 18.
8. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов исследований. Основные положения. М.: Изд-во стандартов, 1976. 10 с.
9. *Justise J.-C.* // *Comprehensive Treatise of Electrochemistry.* N. Y.: Plenum Press, 1983. V. 5. P. 133–237.
10. *Wallace R. M., Katz S. M.* // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. P. 3890.
11. *Калугин О. Н., Вьюнник О. Н.* // *Журн. общ. химии.* 1989. Т. 59. № 7. С. 1628.
12. *Справочник химика.* М.; Л.: Гос. научно-техн. изд. хим. лит., 1962. Т. I. 1073 с.
13. *Davidson D. W., Cole R. H.* // *J. Chem. Phys.* 1951. V. 19. P. 1484.
14. *Dannhauser W., Bahe L. W.* // *Ibid.* 1964. V. 40. P. 3058.
15. *Lee W. H., Wheaton R. J.* // *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I.* 1979. V. 75. P. 1128.
16. *Pethybridge A. D., Taba S. S.* // *Ibid.* 1980. V. 82. P. 2427.
17. *Фиакко А., Мак-Кормик Т.* *Нелинейное программирование. Методы безусловной оптимизации.* М.: Мир, 1972. 240 с.
18. *Круглов В. О.* // *Вычислительная математика и вычислительная техника.* 1974. Вып. 5. С. 13.
19. *Gores T. A., Sears P. G.* // *J. Phys. Chem.* 1956. V. 60. P. 330.
20. *Wikander G., Isacson U.* // *Z. Phys. Chem. N. F.* 1972. B. 81. S. 57.
21. *Barthel J., Wachter R., Schmeyer G., Hilbinger H.* // *J. Solut. Chem.* 1986. V. 15. P. 449.
22. *Evans D. F., Gardam P.* // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 72. P. 3281.
23. *Калугин О. Н.* *Температурная зависимость физико-химических свойств спиртовых растворов 1–1-электролитов:* Дис. ... канд. хим. наук. Харьков: ХГУ, 1987. 300 с.
24. *Измайлов Н. А.* *Электрохимия растворов.* Харьков: Изд-во ХГУ, 1959. 958 с.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
17.I.1990