

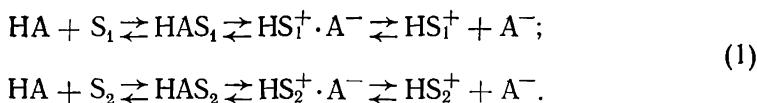
## ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОТ СОСТАВА ДВОЙНОГО СМЕШАННОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

М. И. Булейшвили, Ю. Я. Фиалков, В. Л. Чумак

Связь предельной эквивалентной электропроводности  $\lambda_0$  с макрофизическими и сольватационными характеристиками растворителей относится к наименее изученным разделам теории электролитных растворов. Большинство закономерностей по данному вопросу [1, 2] установлено лишь эмпирически. К последним относится экспоненциальная зависимость скорректированной электропроводности (электропроводности, исправленной на вязкость  $\eta$ ) от величины обратной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  [2—4] в универсальных либо условно универсальных средах (среды с постоянной энергией сольватации).

В случае широко применяющихся на практике двойных смешанных растворителей, оба компонента которых специфически сольватируют электролит, отсутствуют какие-либо теоретические исследования, позволяющие объяснить и прогнозировать изменение  $\lambda_0\eta$  с составом растворителя.

Рассмотрим данный вопрос на примере раствора Н-кислоты в смешанном растворителе  $S_1$ — $S_2$ , общую схему диссоциации в котором можно представить в таком виде:



Здесь рассмотрена величина эквивалентной электропроводности, относящаяся к бесконечному разбавлению, поэтому в схему (1) не введены ионные тройники. Кроме того, поскольку в подавляющем большинстве случаев электропроводность Н-кислот изучали в донорных растворителях, можно в первом и достаточно хорошо приближении считать, что анионы в таких растворителях не сольватированы. Таким образом, перенос тока в данном смешанном растворителе осуществляется ионами  $\text{HS}_1^+$ ,  $\text{HS}_2^+$ ,  $\text{A}^-$ .

Вклад каждого из перечисленных ионов в общий перенос тока пропорционален их мольной доли от общего количества, то есть

$$\lambda_0 = \lambda_{0,\text{HS}_1^+} \cdot x + \lambda_{0,\text{HS}_2^+} \cdot (1 - x) + \lambda_{0,\text{A}^-}, \quad (2)$$

где

$$x = \frac{[\text{HS}_1^+]}{[\text{HS}_1^+] + [\text{HS}_2^+]}. \quad (3)$$

С учетом выражения для константы пересольватации  $K_s = \frac{[\text{HS}_2^+] \cdot [\text{S}_1]}{[\text{HS}_1^+] \cdot [\text{S}_2]}$ ,

записав (3) как  $x = \frac{1}{1 + \frac{K_s [\text{S}_2]}{[\text{S}_1]}}$ , получим уравнение, связывающее величину  $\lambda_0$  кислоты в двойном смешанном растворителе с составом последнего:

$$\lambda_0 = \lambda_{0,\text{HS}_1^+} + \lambda_{0,\text{A}^-} + \frac{\lambda_{0,\text{HS}_2^+} - \lambda_{0,\text{HS}_1^+}}{1 + \frac{[\text{S}_1]}{[\text{S}_2] \cdot K_s}}. \quad (4)$$

Уравнение (4) применимо для всего концентрационного интервала двойного смешанного растворителя; для частного случая пересольватации в растворителе  $S_1$  с небольшими добавками второго компонента  $S_2$  идентичное уравнение было выведено в работе [5].

Поскольку на величину ионной миграции оказывает влияние вязкость растворителя  $\eta$ , то более точное описание зависимости от состава смешанного растворителя должно сводиться к коррелированной на вязкость электропроводности  $\lambda_0\eta = \sigma$ . Тогда уравнение (4) может быть представлено в модификации:

$$\sigma = \sigma - \frac{\Delta\sigma}{1 + \frac{1 - [S_2]}{K_s \cdot [S_2]}}, \quad (5)$$

где  $\sigma$  — коррелированная электропроводность исследуемого электролита в смешанном растворителе данного состава;  $\Delta\sigma$  — разность коррелированных ионных подвижностей  $HS_1^+$  и  $HS_2^+$  в том же растворителе.

Величина  $\sigma$  находится экспериментально, а  $\Delta\sigma = \eta(\lambda_{0,HS_1^+} - \lambda_{0,HS_2^+})$  в большинстве случаев неизвестна, поскольку числа переноса в смешанных растворителях практически не изучались и определение их — специфическая и весьма сложная задача.

Поэтому прогноз относительно характера изменения  $\sigma$  с изменением состава смешанного растворителя может быть дан лишь на основании известных общих закономерностей относительно влияния химических и физических свойств растворителей на ионные подвижности [1, 3, 6]. При этом примем во внимание, что увеличение диэлектрической проницаемости ведет к повышению ионной подвижности, а повышение основности растворителя ( $B$ ), которое можно учесть по различным шкалам основности [3, 7], в зависимости от того, ведет ли пересольватация к увеличению либо к уменьшению радиуса катиона, соответственно будет вести к уменьшению либо увеличению ионной подвижности электролита. Таким образом, анализ уравнения (5) должен основываться на изменении  $\sigma$  и основности смешанных растворителей с изменением их состава.

Выберем нумерацию растворителей, чтобы было  $\Delta\sigma > 0$ , тогда, учитывая перечисленные факторы, можно выделить следующие варианты изменения свойств среды с изменением состава растворителя:

1.  $\epsilon_1 > \epsilon_2$  и, соответственно,  $B_1 < B_2$  (1а),  $B_1 > B_2$  (1б).
2.  $\epsilon_1 < \epsilon_2$  и, соответственно,  $B_1 < B_2$  (2а),  $B_1 > B_2$  (2б).

Анализ уравнения (5) применительно к каждому из перечисленных вариантов приводит к следующим выводам. В случае 1а с ростом  $[S_2]$  происходит падение  $\epsilon$  и рост основности среды, следовательно, растёт  $K_s$ . Поэтому в этом же направлении будет уменьшаться  $\sigma$  (см. (5)).

В случае 1б, 2а, 2б изменение величины константы пересольватации  $K_s$  с ростом  $[S_2]$  неопределенно вследствие конкурирующего влияния  $\epsilon$  и  $B$  смешанного растворителя. Поэтому геометрия зависимости  $\sigma = F(S_2)$  может иметь сложный характер в зависимости от скорости изменения с составом величин  $\sigma$ ,  $\Delta\sigma$  либо  $\frac{1 + S_2}{K_s(1 - S_2)}$ , то есть в зависимости от знака и величины производных  $\frac{\partial\sigma}{\partial S_1}$ ,  $\frac{\partial\Delta\sigma}{\partial S_2}$  и  $\frac{\partial}{\partial S_2} \left[ \frac{1 + S_2}{K_s(1 - S_2)} \right]$ .

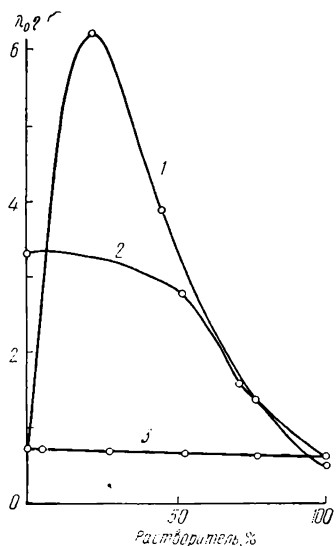
Поскольку литературные данные по электропроводности для растворов Н-кислот в двойных смешанных растворителях достаточно ограничены, для проверки адекватности представленной модели была изучена электропроводность разбавленных растворов 2,4,6-тринитрофенола в двойных смешанных растворителях, образованных водой с диметилсульфоксидом (ДМСО), *n*-пропанолом, а также в растворителе ДМСО — пиридин (Ру). Электропроводность измеряли в концентрационном интервале  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$  г·моль/л при  $25 \pm 0,02^\circ$ .

Данные о предельной эквивалентной электропроводности растворов, полученные по трехпараметровому уравнению Фуосса—Онзагера—Скиннера [8], приведены в работе [9]. На рисунке представлены изотермы  $\lambda_0\eta$  как функция состава перечисленных смешанных растворите-

лей. Зависимость  $\lambda_0\eta(\sigma)=F(S_2)$  в системе вода — ДМСО монотонно падает с ростом содержания второго компонента смешанного растворителя, что свидетельствует о больших размерах ионов  $HS_2^+$  по сравнению с  $HS_1^+$ , и полностью согласуется с приведенным анализом (см. вариант 1а), поскольку молекулярный радиус ДМСО значительно больше, чем воды. Кроме того, монотонному падению  $\sigma$  с ростом содержания ДМСО способствует падение  $\epsilon$  [2—4], а также вероятный

рост величины  $K_s$ , обусловленный уменьшением  $\epsilon$  смешанного растворителя (рост величины  $K$  с ростом  $\epsilon$  способствует быстрому увеличению знаменателя второго члена правой части уравнения (5)).

Достаточно очевидно в рамках предложенной модели (вариант 2а) объясняется зависимость  $\sigma=F(S_2)$  в растворителе ДМСО—Ру. Как следует из эксперимента [9], в данной системе  $\sigma_1>\sigma_2$ , поэтому согласно уравнению (5)  $\Delta\sigma=\sigma_2-\sigma_1$  и, соответственно,  $\sigma$  несколько растет с составом смешанного растворителя.



Зависимость скорректированной предельной электропроводности 2,4,6-тринитрофенола от состава (в мол. % второго компонента) в двойных смешанных растворителях: 1 — вода—пропанол; 2 — вода—ДМСО; 3 — ДМСО—Ру.

Зависимость  $\sigma=F(S_2)$  в смешанном растворителе вода — *n*-пропанол характеризуется наличием небольшого максимума в области смешанного растворителя с большим содержанием воды, что обусловлено структурными эффектами [10], а также большей подвижностью формы  $HS_1^+$  в смесях с высокой  $\epsilon$ , как это имеет место во всех случаях при прототропном механизме, что отвечает варианту 2а рассмотренной зависимости  $\lambda_0\eta$  от состава смешанного растворителя.

Таким образом, геометрия изотерм скорректированной электропроводности для кислот определяется физическими и химическими свойствами двойного смешанного растворителя, и учет этих факторов в рамках предложенной модели позволяет дать прогноз относительно характера изменения электропроводности с изменением состава растворителя.

- Измайлов Н. А. Электрохимия растворов.— М.: Химия, 1966.— 575 с.
- Шкодин А. М. О влиянии растворителей на предельную подвижность ионов.— Изв. вузов. Хим. и хим. технология, 1961, 6, № 8, с. 941—942.
- Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов.— Л.: Химия, 1973.— 376 с.
- Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л. Электролитическая диссоциация триоктилметиламмонийметилсульфата в неводных растворителях.— Журн. физ. химии, 1975, 49, № 9, с. 2412—2413.
- Strehlow H. Der Einfluß von Wasser auf die Äquivalentleitfähigkeit von HCl in Methanol.— Z. Phys. Chem., 1960, 24, N 3/4, S. 240—248.
- Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н. Влияние растворителя на ионную миграцию.— Изв. вузов. Хим. и хим. технология, 1983, 26, № 9, с. 1068—1080.
- Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л.: Химия, 1977.— 359 с.
- Fuoss R. M., Onsager L., Skinner J. F. The conductance of symmetrical electrolytes.— J. Phys. Chem., 1965, 69, N 8, p. 2581—2583.
- Булейшвили М. И., Иванов Т. Н., Чумак В. Л. Электропроводность пикриновой кислоты в двойных смешанных растворителях.— Киев, 1981.— 8 с. Рукопись деп. в ОНИИТЭХим, Черкассы, 22.04.81, № 381 хп-Д81.
- Эрдей-Груз. Т. Явления переноса в водных растворах.— М.: Мир, 1976.— 592 с.