

УДК 541.11

КОНДУКТОМЕТРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 1992 г.

Сафонова Л.П., Колкер А.М.

Обобщены теории электропроводности растворов электролитов различной силы и концентрации и модели ионной ассоциации. Рассмотрены методы математической обработки экспериментальных кондуктометрических данных. Проанализированы различные теории, описывающие зависимость предельной ионной электропроводности от свойств растворенного вещества и растворителя.

Библиография — 115 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1748
II. Зависимость электропроводности от концентрации	1748
III. Предельная мольная электропроводность ионов	1761
IV. Параметры ионной ассоциации	1769

I. ВВЕДЕНИЕ

Метод кондуктометрии (измерение электропроводности) находит широкое применение как в фундаментальных исследованиях растворов электролитов, так и при решении многих прикладных задач. Это один из наиболее простых и в то же время точных методов исследования и анализа веществ. Он дает возможность проводить исследования в широкой области температур, давлений, концентраций электролита (от сильно разбавленных до расплавов) и практически в любых растворителях. То обстоятельство, что электропроводность растворов электролитов может быть измерена с высокой точностью при низких концентрациях, позволяет применять достаточно строгие теории и модельные представления, которые дают информацию о состоянии частиц в растворе, их эффективном размере, подвижности и ассоциации. Сочетание кондуктометрического метода исследования с измерением чисел переноса позволяет получить транспортные характеристики индивидуальных ионов без каких-либо допущений.

К настоящему времени опубликовано множество монографий и обзоров, посвященных описанию кондуктометрического метода исследования [1—9]. Однако в большинстве из них основное внимание уделяется теории и практике измерения сопротивления растворов электролитов и в меньшей степени теоретической интерпретации получаемых результатов. В связи с этим в данном обзоре основное вниманиеделено теоретическому описанию зависимости электропроводности растворов электролитов от концентрации, температуры, давления, свойств растворителя, а также вопросам математической обработки результатов эксперимента с точки зрения выбора подходящего алгоритма для отыскания интересующих нас параметров.

II. ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Теория растворов электролитов в настоящее время не позволяет описать с единых позиций концентрационную зависимость электропроводности раствора электролита во всей области составов. Существуют разные подходы к интерпретации электропроводности сильных и слабых электролитов.

1. Разбавленные растворы сильных электролитов

Теоретические вопросы интерпретации концентрационной зависимости электропроводности разбавленных растворов электролитов рассмотрены в работах Онзагера. Теория Онзагера построена на гипотезе о том, что предельная скорость иона v обусловлена действием трех сил: 1) внешней силы eE ; 2) средних межионных сил F_p , обуславливающих так называемый релаксационный эффект торможения; 3) силы электрофоретического торможения F_0 , вызванного тем, что движение центрального иона происходит не в неподвижной среде, а в среде, перемещающейся ему навстречу

$$v = v_e + u_0(eE + F_p),$$

где v — скорость движения иона под действием электрофоретических сил F_0 ; u_0 — подвижность иона при бесконечном разбавлении:

$$u_0 = \frac{v_0}{E} = \lambda^0/zeF,$$

где F — число Фарадея, z — заряд иона.

Силы, вызывающие торможение иона, могут быть определены через функции распределения (f) и парные потенциалы взаимодействия (U). Таким образом, теоретическая проблема электропроводности сводится к оценке этих величин. Парные функции распределения f_{ij}, f_{ji} можно вычислить, решив уравнение непрерывности,

$$-\frac{\partial}{\partial t} f_{ji} = \nabla_P f_{ij} \vec{V}_{ij} + \nabla_Q f_{ji} \vec{V}_{ji} = -\frac{\partial}{\partial t} f_{ji},$$

где $\vec{V}_{ij}, \vec{V}_{ji}$ — скорости двух частиц; ∇_P и ∇_Q — операторы «набла», действующие в окрестностях точек P и Q .

В работе [10] приведено уравнение непрерывности, которое содержит функции распределения двух, трех и четырех частиц. Аналогичное уравнение получено Эбелингом [11, 12] непосредственно из уравнения Лиувилля [13]. Это позволяет установить взаимосвязь между подходом Онзагера к решению задачи электропроводности с точки зрения диффузии и подхода к проблеме электропроводности в рамках статистической физики.

При наложении слабых электрических полей на систему (что имеет место при измерении электропроводности) можно считать, что скорость заряженной частицы прямо пропорциональна напряженности электрического поля E . Это ограничение позволяет упростить решение уравнения непрерывности путем введения следующих аппроксимаций:

$$f_{ij} = f_{ij}^0 + f_{ij}',$$

$$\psi_i = \psi_i^0 + \psi_i',$$

где ψ_i — потенциал средней силы; f_{ij}^0, ψ_i^0 — величины, соответствующие равновесному состоянию; f_{ij}', ψ_i' — вклады, обусловленные наличием внешнего электрического поля. Связь между функцией парного распределения и потенциалом средней силы может задаваться уравнением Пуассона—Больцмана. Выбор U_{ij}, f_{ij}^0 соответствующих граничных условий для решения уравнения непрерывности и различная степень точности этого решения в конечном счете и определяют существующее многообразие уравнений концентрационной зависимости мольной электропроводности (уравнения Питтса [14], Фуосса, Онзагера, Скиннера [15], Фуосса и Хсия [16], Квinta и Вилларда [17], Чена [18] и др.).

В наиболее общем виде все уравнения электропроводности, основанные на теории Дебая—Хюккеля—Онзагера, можно представить так:

$$\lambda = \lambda^0 \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right) + \Delta \lambda_{\text{эл}}, \quad (1)$$

где $\Delta X/X$ и $\Delta \lambda_{\text{эл}}$ отвечают соответственно за релаксационный и электрофоретический вклады в электропроводность. Расшифровку величин $\Delta X/X$ и $\Delta \lambda_{\text{эл}}$ можно найти в оригинальных работах.

Примитивная модель рассматривает поведение твердой заряженной неполяризуемой сферы радиуса a , в континууме, диэлектрическая проницаемость ϵ и вязкость η которого такие же, как в объеме растворителя. При использовании уравнений, основанных на примитивной модели, первоначально предполагают, что электролит полностью диссоциирован, а ассоциация учитывается на втором этапе с помощью соотношения действующих масс. Диэлектрическое насыщение не учитывается и объемное значение ϵ используется вплоть до $r = a_{ij} = R$ (расстояние наибольшего сближения ионов).

Разложив вклады $\Delta X/X$ и $\Delta \lambda_{\text{эл}}$ в ряд по концентрации, можно привести уравнение (1) к виду

$$\lambda = \lambda^0 - Sc^{1/2} + Ec \ln c + I_1 c + I_2 c^{3/2} + \dots, \quad (2)$$

$$\text{где } S = \alpha^0 \lambda^0 + \beta^0, \quad (2a)$$

$$E = E_1 \lambda^0 - h E_2, \quad (2b)$$

$$I_1 = \sigma_1 \lambda^0 + \sigma_2, \quad (2c)$$

$$I_2 = \sigma_3 \lambda^0 + \sigma_4. \quad (2d)$$

Коэффициенты S и E' можно рассчитать из следующих соотношений:

$$\alpha^0 = \frac{kab}{3\sqrt{c}} \frac{1/2}{1 + 1/\sqrt{2}} = \frac{kab}{3\sqrt{c}} 0,29282 = 8,2042 \cdot 10^5 (\epsilon T)^{-1/2}, \quad (3a)$$

$$\beta^0 = \frac{F e l z l}{3\pi\eta C\sqrt{c}} \frac{k}{\sqrt{c}} = 82,4907 \eta^{-1} (\epsilon T)^{-1/2}, \quad (3b)$$

$$E_1 = \frac{\beta^2 k^2}{24c} = 2,9437 \cdot 10^{12} (\epsilon T)^{-3}, \quad (3c)$$

$$E_2 = \frac{\beta k \beta^0}{16\sqrt{c}} = 43,3244 \eta^{-1} (\epsilon T)^{-2}, \quad (3d)$$

$$\beta = ab = (ze)^2 / \epsilon k T = 1,6712 \cdot 10^{-3} (\epsilon T)^{-1}, \quad (3e)$$

$$\frac{k}{\sqrt{c}} = \left[\frac{8\pi N (ze)^2}{1000 \epsilon T k} \right]^{1/2} = 5,02956 \cdot 10^9 (\epsilon T)^{-1/2}, \quad (3f)$$

$$\sigma_1 = 2E_1 \Delta_1, \quad \sigma_2 = 2E_2 \Delta_2, \quad \sigma_3 = -Z E_1 \Delta_3, \quad \sigma_4 = -Z E_2 \Delta_4, \quad Z = \frac{k\beta}{\sqrt{c}}.$$

Выражения для $\Delta_1 - \Delta_4$ и значения h , полученные с помощью различных теорий,

следующие:

Питтс [14]

$$\Delta_1 = \frac{2}{b} + 1,7718 + \ln Z,$$

$$\Delta_2 = \frac{8}{b} + 0,01387 - \ln Z,$$

$$\Delta_3 = \frac{5,1716}{b} + 6,2928,$$

$$\Delta_4 = \frac{16}{\beta_0 b} + 1,25248,$$

$$h = 1;$$

Квинг—Виллард [17]

$$\Delta_1 = \frac{2}{b} + \frac{2}{b^2} - \frac{1}{b^3} + 0,9074 + \ln Z,$$

$$\Delta_2 = \frac{1}{b^2} + \frac{35}{6b} - 1,6764 - 2 \ln Z,$$

$$\Delta_3 = \frac{3,8048}{b^2} + \frac{4,4296}{b} + 1,6094,$$

$$\Delta_4 = \frac{34}{3b} - 3,7844,$$

$$h = 2;$$

Фуосс—Хсиа [16]

$$\Delta_1 = \frac{2}{b} + \frac{2}{b^2} - \frac{1}{b^3} + 0,9074 + \ln Z,$$

$$\Delta_2 = \frac{22}{3b} + 0,01422 - \ln Z,$$

$$\Delta_3 = \frac{3,8284}{b^2} + \frac{4,4748}{b} + 0,6094,$$

$$\Delta_4 = \frac{4}{3b^2} + \frac{16,3906}{b} + 2,6883 -$$

$$-1,2922b + \frac{\beta_0}{Z\lambda^0} \left(\frac{4}{3} - 2,2194 \right),$$

$$h = 1;$$

Фуосс—Жюстис—Чен [19]

$$\Delta_1 = \frac{2}{b} + \frac{2}{b^2} - \frac{1}{b^3} + 0,9074 + \ln Z,$$

$$\Delta_2 = \frac{1}{b^2} + \frac{35}{3b} - 1,0344 - 2 \ln Z,$$

$$\Delta_3 = \frac{3,8284}{b^2} + \frac{4,4748}{b} + 0,6094,$$

$$\Delta_4 = \frac{34}{3b} - \frac{2}{b^2} - 1,3693,$$

$$h = 2.$$

При повышении концентрации и снижении диэлектрической проницаемости растворителя возрастает роль взаимодействий ион—ион. Это приводит к ассоциации ионов, которая снижает электропроводность растворов электролитов. Тогда уравнения (1) и (2) с учетом степени диссоциации электролита α примут вид:

$$\lambda = \alpha \left[\lambda^0 \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right) + \lambda_{\text{ас}} \right], \quad (4)$$

$$\lambda = \alpha \left[\lambda^0 - S(\alpha c)^{1/2} + E' \alpha c \ln(\alpha c) + I_1 \alpha c + I_2 (\alpha c)^{3/2} + \dots \right]. \quad (5)$$

Однако исследователей больше интересует нахождение не степени диссоциации электролита, а константы ассоциации:

$$K_a = \frac{(1 - \alpha) \gamma_a}{\alpha^2 c \gamma_{\pm}^2}, \quad (6)$$

где γ_a — коэффициент активности ионных пар (обычно принимается равным единице); γ_{\pm} — среднеионный коэффициент активности, который чаще всего рассчитывают с помощью теории Дебая—Хюккеля

$$\gamma_{\pm} = \exp \left(- \frac{qk}{1 + kR} \right), \quad (7)$$

где $q = \beta/2$.

Необходимо отметить, что при использовании уравнений (4) и (5) расшифровку

коэффициентов необходимо проводить с учетом того, что $c_i = \alpha c$. Фуосс [20] показал, что для данной серии параметров λ^0, K_a, R значения электропроводности, рассчитанные по уравнению (1), всегда меньше, чем по точному выражению (2), и хорошо согласуются между собой только до значений $kR \approx 0,2$.

Жюстис [21] предложил сделать параметр I_2 в уравнении (5) подгоночным и таким образом учесть все неточности, связанные с вычислением интегральной показательной функции. Следует отметить, что применимость уравнений (4) и (5) ограничивается максимальной концентрацией электролита, вытекающей из условия $kq \approx 0,5$.

Фуосс [22], Ли и Уитон [23–25] предложили уравнения электропроводности, основанные на более реалистической физической картине, чем примитивная модель. В модели Ли и Уитона вокруг иона выделяются три области: в первой ($a_j < r < R_j$, где a_j — кристаллографический радиус иона) молекулы растворителя ориентируются в электрическом поле иона и имеется эффект диэлектрического насыщения; во второй ($R_j < r < R$, где R_j — косфера Герни иона [26]) структура растворителя еще модифицирована под влиянием поля иона и значение диэлектрической постоянной не совпадает с объемной; в третьей ($r > R_j$) свойства растворителя такие же, как в объеме.

Таким образом, авторы учитывают эффекты диэлектрического насыщения, а также включают концепцию об ионной ассоциации с самого начала. В итоге они получили уравнение

$$\lambda = \alpha \left\{ \lambda_0 \left[1 + C_1 \beta k + C_2 (\beta k)^2 + C_3 (\beta k)^3 \right] - \frac{\rho k}{1+t} \left[1 + C_4 \beta k + C_5 (\beta k)^2 + \frac{t}{12} \right] \right\}, \quad (8)$$

$$C_1 = \frac{(1 - 1/\sqrt{2}) \left[1 \left(1 + 1/\sqrt{2} \right) t/2 \right]}{3k_0 k_3},$$

$$C_2 = -\frac{1}{24k_0 k_3} \left[\frac{2 \left[Tr \left(2 + 1/\sqrt{2} \right) t + 1/2 \right]}{k_0} + \frac{H_1(t)}{k_3} \right],$$

$$H_1(t) = \left\{ -1,91421356 - 1,35355t - 0,198t^2 - 3k_3 Tr \left[\left(1 + 1/\sqrt{2} \right) t \right] + 4k_3 k_2 Tr(t) - k_1 k_2 Tr \left(t/\sqrt{2} \right) \right\},$$

$$C_3 = \frac{(3 + 1/\sqrt{2}) Tr \left[\left(3 + 1/\sqrt{2} \right) t \right]}{36k_0 k_3 (1 + 1/\sqrt{2})},$$

$$C_4 = -\left\{ H_2(t)/2 + \frac{\left[1 + (1 + 1/\sqrt{2}) t/2 \right]}{6k_0 k_3 (1 + 1/\sqrt{2})} \right\},$$

$$H_2(t) = \left\{ -Tr(t)/2 + \frac{3Tr \left[\left(1 + 1/\sqrt{2} \right) t \right]}{4k_3} + 0,436886 - 0,3085t \right\},$$

где $t = kR$, $\rho k = \beta_0(\alpha c)^{1/2}$,

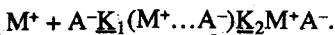
$$k_0 = 1 + t, k_1 = 1 + t + t^2/2, k_2 = 1 + t/\sqrt{2}, k_3 = 1 + t/\sqrt{2} + t^2/4.$$

В работе [27] коэффициенты $C_1 - C_5$ представлены в виде ряда по t и $\ln t$ с

точностью 0,01% в области $0,005 < t < 0,7$.

$$\begin{aligned}C_1 &= -0,09753 + 0,08185t - 0,044144t^2 + 0,01114t^3, \\C_2 &= 0,11798 - 0,18737t + 0,09052t^2 - 0,02393t^3 + 0,08358\ln t, \\C_3 &= -0,19454 + 0,39764t - 0,37557t^2 + 0,25118t^3 - 0,07843t^4 - 0,10296\ln t, \\C_4 &= -0,04724 + 0,06445t - 0,07419t^2 + 0,01784t^3 + 0,12428\ln t + 0,09863t\ln t, \\C_5 &= 0,84185 - 0,90051t + 0,07809t^2 - 0,05333t^3 + 0,50097\ln t + 0,45252t\ln t.\end{aligned}$$

В работах [22, 28] Фоусс предложил уравнение, учитывающее образование сольваторазделенных и контактных ионных пар



Если α_1 — доля свободных ионов, а α_2 — доля контактных ионных пар, то уравнение электропроводности примет вид

$$\lambda = [1 - \alpha_2(1 - \alpha_1)] \left[\lambda^0 \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right) + \Delta \lambda_{\text{ел}} \right]. \quad (9)$$

Образование сольваторазделенных ионных пар описывается выражением

$$K_1 = \frac{(1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2)}{c \alpha_1^2 \gamma_{\pm}^2},$$

а контактных пар из сольваторазделенных —

$$K_2 = \frac{\alpha_2}{(1 - \alpha_2)}.$$

Константа ассоциации равна

$$K_a = K_1(1 + K_2).$$

Все короткодействующие эффекты, по мнению Фуосса, отражены одним параметром K_2 , который может быть вычислен по формуле

$$K_2 = \exp \left[\frac{\Delta E_s}{kT} \right],$$

где ΔE_s — разность энергий ионов в состояниях $r = R$ и $r = a$.

Анализ экспериментальных данных с использованием уравнения (9) сводится к решению уравнения $\lambda = \lambda(c, \lambda^0, R, E_s)$. Величина K_1 рассчитывается при условии, что R известен, по уравнению Фуосса для константы ассоциации — уравнение (28).

Эбелинг с соавт. [29—31] на основе положений неравновесной термодинамики и статистической физики, используя среднесферическое приближение и закон действующих масс, предложил следующее уравнение электропроводности:

$$\lambda = a\lambda^0[1 + S^{\text{Rel}}(t, b) + S^{\text{Int}}(t, b) + S^{\text{Ext}}(t, b)], \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned}S^{\text{Rel}}(t, b) &= \frac{1}{6\sqrt{2}tb} \left[2 - 2b + \sqrt{2}tb - t^2 \right] - \frac{\exp(-\sqrt{2}t)}{6\sqrt{2}tb} \left[2 - 2b + 2\sqrt{2}t - \sqrt{2}tb + t^2 \right] + \\&+ \frac{1}{3(1 + \Gamma R)^2} \left[\left(1 + \frac{t}{\sqrt{2}} - b \right) \exp \left(\frac{2 - \sqrt{2}t}{2} t \right) - 1 - t + b \right] - \frac{t^2}{12b} \left(\frac{1}{3} + b \right) (1 + t - b) \exp(-t),\end{aligned}$$

$$\frac{S^{\text{Int}}(t, b)}{h} = \frac{tb}{2} E_i\left(-\frac{t}{\sqrt{2}}\right) \left[(\sqrt{2} - t) \exp\left(\frac{t}{\sqrt{2}}\right) - (\sqrt{2} + t) \exp\left(-\frac{t}{\sqrt{2}}\right) \right] -$$

$$-\frac{\exp(-\sqrt{2}t)}{t} \left[\left(\sqrt{2} + 2t + \frac{t^2}{\sqrt{2}} \right) b - 2\sqrt{2} - 4t - \sqrt{2}t^2 \right] + \frac{\sqrt{2}}{t} \left[\left(1 - \frac{t^2}{2} \right) b - 2 + t^2 \right] +$$

$$+ \frac{2b^2 \exp(t)}{(1 + \Gamma R)^2} \left[\frac{t^2}{2} E_i\left(-\frac{t^2}{\sqrt{2}}\right) - t^2 E_i(-t) + \left(1 - \frac{2}{b} + \frac{t}{\sqrt{2}} - \frac{\sqrt{2}t}{b} \right) \exp\left(-\frac{t}{\sqrt{2}}\right) - \right.$$

$$\left. - \left(1 - \frac{2}{b} + t \frac{2t}{b} \right) \exp(-t) \right] - t^2 \left(\frac{1}{3} + b \right) \left[\frac{t^2 b}{2} E_i(-t) - \left(1 - \frac{b}{2} + t - \frac{tb}{2} \right) \exp(-t) \right],$$

$$S^{\text{Ext}}(t, b) = -\frac{8tbh}{(1 + \Gamma R)^2},$$

$$\Gamma R = \frac{1}{2} (1 + 2t)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2},$$

$$h = \frac{\epsilon k T N}{3\pi\eta\lambda^0 \cdot 9 \cdot 10^{11}} = \frac{H}{\lambda^0}, \quad H = 1,226956 \cdot 10^{-6} \epsilon T / \eta;$$

$$E_i(-x) = 0,577215665 + \ln(-x) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-x)^n}{n \cdot n!}, \quad b = \frac{\beta}{R}.$$

При расчете степени диссоциации используется значение константы ассоциации, полученное по уравнению Эбелинга [32]

$$K_a = 8 \cdot 10^3 \pi R^3 N \sum_{m=2}^{\infty} \frac{q^{2m}}{(2m)!(2m-3)}, \quad (11)$$

а среднеионный коэффициент активности — из среднесферического приближения

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{10^3 t}{4\pi c N R^3} \left[1 + 2t - (1 + 2t)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (12)$$

Нужно подчеркнуть, что все приведенные выше уравнения описывают концентрационную зависимость только симметричных электролитов.

Выбор того или иного теоретического уравнения для расчета λ^0 , K_a и R достаточно субъективен. Большинство этих уравнений дает практически одно и то же значение λ^0 , в то время как K_a согласуются между собой только по порядку величины. В связи с этим для корректного анализа зависимости кондуктометрических параметров от температуры и радиуса иона все экспериментальные данные должны быть обработаны на основе одного и того же уравнения.

Для получения надежных значений λ^0 и K_a важен не только обоснованный выбор теоретического уравнения, но и математический подход к его решению.

Все представленные выше уравнения можно привести к виду

$$\lambda_i = f(c_i, \epsilon, \eta, T, |z|, \lambda^0, K_a, R),$$

где λ_i — молярная электропроводность симметричного электролита с зарядом иона z при молярной концентрации c_i ; ϵ , η — диэлектрическая проницаемость и вязкость растворителя при температуре T ; λ^0, K_a, R — неизвестные параметры.

Таким образом, задача сводится к тому, чтобы найти такие значения λ^0, K_a, R , чтобы рассчитанные на основе теоретических уравнений значения электропроводности были как можно ближе к экспериментальным. При этом будем иметь в виду, что обработка экспериментальных данных с использованием приведенных выше уравнений

ний электропроводности может производиться только для определенного интервала концентраций. Так как указанные уравнения основаны на концепции образования ионных пар, то верхний предел концентрации ограничен тем значением, при котором ассоциатами более высокого порядка можно пренебречь. Приближенная оценка верхней концентрационной границы (без учета степени диссоциации) может быть осуществлена исходя из соотношения $kq \approx 0,5$ [10], что соответствует $c_{\max} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ (ϵT)³. Нижний предел концентрации ограничен экспериментальными возможностями и чаще всего равен $(0,5-1,0) \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³. Кроме того, важно, чтобы значения нижней и верхней границ концентрационного интервала различались как минимум на порядок.

С математической точки зрения отыскание неизвестных параметров (λ^0, K_a, R) сводится к решению переполненной системы нелинейных уравнений: а) концентрационной зависимости электропроводности (уравнения (5), (8), (10) или другие); б) закона действующих масс (уравнение (6)); в) выражения для среднеионного коэффициента активности (уравнения (7), (12)). Решение системы таких уравнений осуществлялось путем минимизации функции

$$\sigma(\lambda) = \sum_{i=1}^n \omega_i (\lambda_i^{\text{рас}} - \lambda_i^{\text{эксп}})^2 / (n - m - 1), \quad (13)$$

где n — число экспериментальных точек; m — число неизвестных параметров; ω_i — весовой коэффициент.

Часто ω_i принимают равным 1, но так как точность экспериментальных данных снижается с уменьшением концентрации раствора, то Кей с соавт. [33] предложил брать значение весового коэффициента пропорциональным $c^{1/2}$. Более строго весовой коэффициент для каждой точки должен рассчитываться исходя из суммарного среднеквадратичного отклонения $\omega = 1/\sigma_{\lambda}$.

Решение задачи минимизации функции $\sigma(\lambda)$ наиболее часто осуществляется с использованием нелинейного метода наименьших квадратов (МНК), реализация которого не является сложной проблемой при наличии современной компьютерной техники.

В то же время необходимо отметить, что расчеты по МНК требуют знания производных по искомым параметрам. Аналитическое дифференцирование таких сложных зависимостей, какими являются уравнения электропроводности, сопряжено с определенными трудностями. Поэтому для нахождения этих производных часто используют методы численного дифференцирования, что, однако, приводит к увеличению затрат машинного времени. В связи с этим для производных по λ^0 и K_a можно использовать приближенные уравнения

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial K_a} \right) \approx - \frac{\gamma_{\pm}^2 c \alpha}{(1 + K_a \gamma_{\pm}^2 c \alpha)}.$$

Если используется уравнение Ли—Уитона, то

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial K_a} \right) \approx \frac{E_s c \alpha}{(1 + K_a \gamma_{\pm}^2 c \alpha)},$$

где $E_s c \alpha$ соответствует выражению в первых квадратных скобках уравнения (8).

Если используется уравнение вида (5), то

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial K_a} \right) \approx \frac{1 - \alpha^0 (\alpha c)^{1/2} + E'_1 (\alpha c) \ln(\alpha c) + \sigma_1 \alpha c + \sigma_3 (\alpha c)^{3/2}}{(1 + K_a \gamma_{\pm}^2 c \alpha)}.$$

Если используется выражение (1), то

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial K_a} \right) \approx \alpha \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right).$$

Таким же образом могут быть получены производные по λ^0 и из уравнения (10).

При решении подобных задач могут возникнуть случаи, когда производные по K_a и R имеют противоположные знаки. В результате этого поиски минимума могут продолжаться бесконечно долго. Кроме того, для ряда теоретических уравнений электропроводности (Фуосса—Хсиа, Фуосса (1975 г.)) на зависимости $\sigma(\lambda) = f(R)$ в области физически разумных значений R могут наблюдаться два минимума [10], что, по мнению авторов, связывается с внутренней несогласованностью самих уравнений. Также при решении конкретных задач часто возникает ситуация, когда существует большой диапазон пар значений K_a и R , дающих практически одно и то же значение $\sigma(\lambda)$. Поэтому возникают трудности при анализе данных в таких системах.

Устранение перечисленных выше трудностей возможно или путем сканирования по R , предложенное Фуоссом [22] (при этом значения λ^0 , K_a и R выбираются в результате анализа зависимости $\sigma(\lambda) = f(R)$), или путем сведения задачи к двухпараметровой, выбирая физически обоснованное значение R (чаще всего бъеррумовское расстояние — сумму кристаллографических радиусов ионов и диаметра молекулы растворителя). Здесь следует отметить, что многие недостатки отсутствуют при решении задачи минимизации методами прямого поиска (Паузла, деформированного многогранника, Розенброка, покоординатного спуска и др. [34]). Однако в отличие от МНК методы прямого поиска не позволяют найти стандартные ошибки искомых параметров.

Для решения задачи минимизации функции (13) необходимо знать начальные приближения по искомым параметрам. Для λ^0 оно может быть найдено: а) графической экстраполяцией функции $\lambda_i = f(c^{1/2})$ на нулевую концентрацию; б) из правила Вальдена ($\lambda^0 \eta_0 = \text{const}$); в) из уравнения Фуосса—Крауса [35] или Шидловского [36, 37]. Первое приближение для K_a может быть выбрано или из уравнения Оствальда (после задания λ^0)

$$K_a = \frac{(\lambda^0)^2(1 - \lambda/\lambda^0)}{c\lambda^2},$$

или из уравнений Фуосса—Крауса и Шидловского. Первое приближение по R чаще всего задают равным сумме кристаллографических радиусов ионов.

В литературе можно найти и другие подходы к решению уравнения электропроводности. Они основаны на выборе аналитической зависимости между K_a и R , в результате чего задача минимизации сводится к двухпараметровой. Однако при этом следует иметь в виду, что выбор должен определяться той же моделью, которая заложена в теоретическом уравнении электропроводности. Наиболее часто такой подход применяют авторы работ [12, 29, 30, 38], используя связь между K_a и R вида (11). В то же время при использовании уравнения Ли—Уитона наиболее оправдано выражение для K_a , учитывающее близкодействие (32). Поэтому количество неизвестных параметров не уменьшается, а просто происходит замена одного (K_a) на другой (U^*).

Широко применяется также подход, развитый Жюстисом [21], к решению уравнений типа (5). Он предлагает сделать подгоночными параметрами величины λ^0 , K_a , I_2 , при этом для расчета значений I_1 и γ_\pm расстояние R принимается равным расстоянию Бъеррума (q).

Описание алгоритмов и компьютерных программ для анализа кондуктометрических данных можно найти в ряде оригинальных работ [25, 27, 39—41].

Все приведенные выше уравнения описывают концентрационную зависимость электропроводности симметричных электролитов. Для растворов несимметричных электролитов (особенно ассоциированных) или для смесей электролитов уравнений гораздо меньше, хотя такие растворы встречаются чаще (природная вода, технологические растворы и т.д.). Первые попытки количественного описания электропроводности несимметричных электролитов предприняты в работах Ригелато

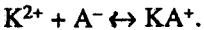
и Дависа [42], Фуосса, Эдельсона [43]. Полученные уравнения для ассоциированных 2—1 (или 1—2)-электролитов основаны на предельном законе Онзагера и на принятии ряда других допущений. В дальнейшем Квант и Виллард [17], Марфи и Кохен [44], Чен [18] в рамках примитивной модели более корректно произвели расчет вкладов от электрофоретического и релаксационного эффектов в электропроводность растворов несимметричных и смешанных электролитов. Итоговое уравнение электропроводности можно найти в оригинальных работах. Здесь приведем уравнение Ли и Уитона [23, 24], полученное на основе их новой модели раствора, содержащего s видов заряженных частиц:

$$\lambda(j) = \lambda^0(j) \left\{ 1 + z_j \sum_{p=2}^s \chi_j^p \sum_{v=1}^s t_v \chi_v^p \left[A_v^p(t)(\beta k) + B_v^p(t)(\beta k)^2 + C_v^p(t)(\beta k)^3 \right] \right\} - \frac{|z_j| \beta^0 c_j^{1/2}}{(1+t)} \left[1 + V_j^{(1)}(t)(\beta k) + V_j^{(2)}(t)(\beta k)^2 + \Pi_j^{(3)} t/6 \right], \quad (14)$$

$$\lambda = \sum_{j=1}^s (|z_j| c_j \lambda(j) / c).$$

Расшифровку коэффициентов этого уравнения можно найти в работе [24]. Однако даже такое сложное уравнение является только приближенным, а выражения для C_v^p и $V_j^{(2)}$ не полными.

Самый простейший случай, для которого может применяться уравнение (14), является случай с 2—1-электролитами, ионы которых ассоциированы по схеме



Для такого раствора в уравнении (14) имеется пять неизвестных параметров: значения предельной электропроводности трех ионов, K_a и R . При таком большом количестве неизвестных параметров решение уравнения становится неоднозначным: В работах [27, 45] показано, как можно свести количество неизвестных параметров к трем, а в работе [41] приведен алгоритм расчета сложноассоциированных и несимметричных электролитов.

Выше представлены наиболее часто используемые теоретические подходы к описанию электропроводности разбавленных растворов слабоассоциированных электролитов. Отметим еще раз, что все приведенные уравнения дают практически одно и то же значение λ^0 , в то время как значения K_a согласуются между собой только по порядку величины. Относительно параметра a (или R) априори можно ожидать, что его величина будет зависеть от вида уравнения, поскольку он определяется выбором граничных условий и математическими приближениями, сделанными авторами. Также нельзя ожидать, что параметр R будет иметь реальный физический смысл при использовании уравнений, основанных на примитивной модели из-за несоответствия самой модели реальной картине. Поэтому экспериментатор должен помнить, что сопоставлять кондуктометрические параметры можно только в том случае, если они получены на основе одного и того же уравнения.

В последнее время появился ряд статистико-механических теорий, позволяющих достаточно строго описывать транспортные свойства растворов электролитов вплоть до средних концентраций [30, 46—49]. Однако уравнения, полученные в этих теориях, достаточно сложны для практического использования.

2. Концентрированные растворы электролитов

В настоящее время нет теоретически строгого уравнения для описания электропроводности концентрированных растворов электролитов. Поэтому для интерпретации транспортных свойств таких растворов существуют три основных подхода: 1) «расширение» уравнений для разбавленных растворов путем введения эмпирических членов; 2) использование уравнений для расплавов солей; 3) описание экспериментальных данных чисто эмпирическими или полуэмпирическими уравнениями. Среди первой группы уравнений наиболее широко используется скорректированное на вязкость уравнение Робинсона и Стокса [1, 50], учитывающее влияние релаксационного эффекта, оцененного Фалькенгагеном с соавт. [51],

$$\lambda = \left(\lambda^0 - \frac{\beta_0 \sqrt{c}}{1 + ka} \right) \left(1 - \frac{\alpha_0 F \sqrt{c}}{1 + ka} \right) \frac{\eta_0}{\eta}, \quad (15)$$

где $F = [\exp(0,2929ka) - 1]/(0,2929ka)$.

Уравнение (15) удовлетворительно описывает электропроводность некоторых солей в воде вплоть до концентраций 5—6 моль · л⁻¹ [52, 53], в то время как для других солей, даже при концентрациях меньше 1 моль · л⁻¹, не наблюдается удовлетворительного согласия [54]. Это уравнение, по всей видимости, хорошо работает до тех пор пока отношение η/η_0 остается малым [55]. В противном случае при расчете коэффициента β^0 (уравнение (36)) необходимо использовать значение вязкости раствора данной концентрации. Авторы работы [56] предлагают расширить применимость уравнения (15), используя при расчете коэффициентов значение как вязкости раствора, так и диэлектрической проницаемости (в результате чего величины β_0 , α_0 , k становятся концентрационно зависимыми). Если расчет по уравнению (15) дает значение электропроводности ниже, чем экспериментальные, то это указывает на наличие ионной ассоциации, учет которой может быть произведен путем введения степени диссоциации α в уравнение (15)

$$\lambda = \alpha \lambda'(\alpha c),$$

где $\lambda'(\alpha c)$ дается уравнением (15) с фактической ионной концентрацией, равной αc , значение α может быть найдено путем серии приближений или из закона действующих масс. Уравнение (10) позволяет описывать концентрационную зависимость электропроводности сильных электролитов в воде вплоть до концентраций ~ 1М.

Среди второй группы уравнений следует выделить уравнение Вогеля—Фултчера—Таммана, описывающее температурную зависимость транспортных свойств стеклообразующих жидкостей и расплавов солей

$$x(T) = AT^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right),$$

где A и B — константы, T_0 — значение идеальной или теоретической температуры стеклования.

Если растворимость электролита достаточно высока, на изотермах электропроводности от состава реализуется максимум, местоположение и высота которого определяются природой компонентов раствора. Для описания таких зависимостей наиболее широко используется эмпирическое уравнение Кастелла и Амиса [57]:

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} = \left(\frac{m}{m_{\max}} \right)^2 \exp \left[b(m - m_{\max})^2 - \frac{a}{m_{\max}}(m - m_{\max}) \right],$$

где κ_{\max} и m_{\max} — значения удельной электропроводности и концентрации, отвечающие экстремуму на зависимости $\kappa = f(m)$; a и b — эмпирические коэффициенты.

Среди эмпирических зависимостей, описывающих удельную электропроводность растворов электролитов, можно отметить корреляционное уравнение, учитывающее целый ряд параметров растворителя и соли [53]

$$\kappa = A \exp \left\{ aDN(r_+)^2 + bAN/(r_-)^2 + \mu \left[c/(r_+)^2 + d/(r_-)^2 \right] + e/\varepsilon \right\} / \eta_0 V_m^{1/3}, \quad (16)$$

где A — коэффициент пропорциональности, DN — донорное число, AN — акцепторное число, μ — дипольный момент растворителя, a, b, c, d, e — эмпирические коэффициенты.

Для ряда случаев уравнение (16) упрощается. Так, для 1М растворов литиевых солей в аprotонных растворителях сольватацией анионов можно пренебречь, поэтому уравнение (16) принимает вид [53]

$$\kappa = A \exp(aDN + b\mu + c/\varepsilon) / \eta_0 V_m^{1/3},$$

где эмпирические коэффициенты постоянны для данной соли во всех аprotонных растворителях.

В работе [58] на основе представлений о том, что электролитические свойства растворов электролитов определяются процессами ассоциации электролита



и взаимодействия его с растворителем



получены уравнения изотерм электропроводности бинарных жидких систем электролит—растворитель.

Для систем без взаимодействия

$$\kappa \eta = \kappa_A \eta_A \left(\frac{V_A}{V} \right)^{n/2} X^{n/2}, \quad (19)$$

где κ_A, η_A, V_A — удельная электропроводность, вязкость и мольный объем электролита соответственно; V — мольный объем раствора; n — стехиометрический коэффициент равновесия (17), X_A — мольная доля электролита.

Для систем со взаимодействием

$$\kappa \eta = \kappa_A \eta_A \left(\frac{V_A}{V} \right)^{n/2} X^{n/2} + Q_i \frac{X_A^{m/2} (1 - X_A)^{l/2}}{V^{(m+l)/2}}, \quad (20)$$

где Q_i — постоянная, определяемая значениями констант K_3 и K_4 равновесия (18), мольным объемом и проводимостью образующегося электролита $A_m S_l$ (Q_i находится из эксперимента расчетным путем); m и l — стехиометрические коэффициенты равновесия (18).

Уравнения (19) и (20) получены при следующих допущениях: 1) механизм переноса тока иономиграционный; 2) подвижность ионов обратно пропорциональна вязкости раствора; 3) константы равновесий (17) и (18) меньше $1 \cdot 10^{-3}$; 4) отношение коэффициентов активности различных частиц в растворе мало меняется с концентрацией.

Данные уравнения адекватно описывают изотермы электропроводности широкого круга систем, образованных алкиламмониевыми солями с растворителями различной природы в области концентраций от расплава соли до разбавленных растворов (1—2 мол.%).

Кроме того, в литературе предложен еще ряд эмпирических и полуэмпирических уравнений для описания удельной электропроводности растворов [59—67]. Некоторые из этих уравнений относятся только к конкретным системам.

3. Растворы слабых электролитов

Для растворов слабых электролитов наблюдается резкое падение λ с ростом концентрации, что прежде всего связано с сильной агрегацией токопроводящих частиц. Для таких систем ионность среды становится малой, поэтому межионные эффекты Дебая—Хюккеля—Онзагера дают относительно слабый вклад, и электропроводность раствора в таком случае описывается более простыми уравнениями. Наилучшими из них являются уравнения Фуосса—Крауса [35] и Шидловского [36, 37]

$$\frac{1}{\lambda S(Z)} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{c \lambda f_A S(Z)}{(\lambda^0)^2}, \quad (21)$$

где $Z = S\sqrt{\lambda c}/\lambda^0$, S — предельный коэффициент Онзагера,

$$\frac{1}{S(Z)} = F(Z) = 1 - Z \left\{ 1 - Z \left[1 - Z \left(\dots \right)^{-\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

для метода Фуосса—Крауса и

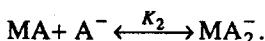
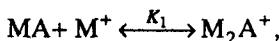
$$S(Z) = \left\{ \frac{Z}{2} + \left[1 + \left(\frac{Z}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^2 = 1 + Z + \left(\frac{Z}{2} \right)^2 + \left(\frac{Z}{2} \right)^3 + \dots$$

для метода Шидловского. Коэффициенты $F(Z)$ и $S(Z)$ можно найти в работах [68] и [69] соответственно. В первом приближении степень диссоциации α рассчитывается по отношению $\alpha = \lambda/\lambda^0$. Тогда зависимость $1/\lambda S(Z)$ от $c \lambda f_A S(Z)$ является линейной, и из нее можно найти значение K_a и λ^0 . Полученные таким образом значения являются первым приближением для константы ассоциации и предельной электропроводности, на основании которых рассчитывается новое значение степени диссоциации по соотношению $\alpha = \lambda S(Z)/\lambda^0$. Расчет проводится до заданной точности степени диссоциации (обычно $1 \cdot 10^{-4}$) методом последовательных приближений.

Для очень слабых электролитов наклон зависимости $1/\lambda S(Z) = f(c \lambda f_A S(Z))$ становится настолько крутым, что возникает неопределенность в экстраполяционной процедуре и приводит к большим погрешностям величин K_a и λ^0 . В этом случае значение λ^0 оценивают, используя закон Кольрауша о независимости ионной миграции и комбинируя значения предельной электропроводности сильных электролитов. Например, для раствора уксусной кислоты в воде можно записать

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = \lambda_{\text{HCl}}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^0 - \lambda_{\text{NaCl}}^0.$$

Отметим, что уравнение (21) выведено при условии, что в результате ионной ассоциации образуются только ионные пары. Однако в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью возможны процессы присоединения ионов к ионной паре с образованием ионных тройников:



Такие процессы наиболее характерны для растворов электролитов с крупными органическими ионами [70, 71]. Обычно принимают, что константы равновесия обоих процессов равны между собой ($K_1 = K_2 = K_t$). В этом случае данные чаще всего анализируют, используя уравнение Фуосса—Крауса [35]

$$\lambda_c^{\frac{1}{2}} = \lambda^0 K_a^{-\frac{1}{2}} + \lambda^0 K_t K_a^{-\frac{1}{2}} c,$$

где λ_t^0 — предельная электропроводность ионных тройников. Чтобы получить значение константы ассоциации образования тройников K_t , величины λ^0 рассчитывают описанным выше методом исходя из электропроводности сильных электролитов, а λ_t^0 находят, используя приближение $\lambda^0 = 3\lambda_t^0$.

Другой подход к определению K_t и λ_t^0 предложен Берониусом [72]. Если обозначить равновесные концентрации ионов M^+ и A^- через $\alpha_1 c$, а M_2A^+ и MA_2^- через $\alpha_2 c$, то уравнение электропроводности запишется

$$\lambda = m(\alpha_1 \lambda^0 + \alpha_2 \lambda_t^0),$$

где m — коэффициент, учитывающий понижение проводимости за счет межионного взаимодействия,

$$m = \left(\lambda^0 - S c_i^{\frac{1}{2}} + E c_i \ln c_i + I_1 c_i + I_2 c_i^{\frac{3}{2}} \right) / \lambda^0,$$

m может быть рассчитан с помощью соотношений (2), (3), $c_i = c(\alpha_1 + \alpha_2)$. Выражения для констант ассоциации имеют вид

$$K_a = (1 - \lambda_1 - 3\lambda_2) / (c \lambda_1^2 f_{\pm}^2),$$

$$K_t = \lambda_2 / [c \lambda_1 (1 - \lambda_1 - 3\lambda_2)].$$

Однако и здесь для расчета λ_t^0 и K_t необходимо сначала определить значения λ^0 и K_a .

В работе [41] предложен совокупный метод и описан алгоритм обработки кондуктометрических данных для случая сложноассоциированных электролитов, использующий формализм Бриккли для описания химических равновесий в растворе, модифицированный метод Ньютона второго порядка для оптимизации искомых параметров и уравнение Ли и Уитона для концентрационной зависимости молярной электропроводности электролита.

III. Предельная мольная электропроводность ионов

Значение предельной электропроводности ионов можно рассчитать исходя из величины λ^0 соответствующего электролита и предельного числа переноса t^0 одного иона, образующего данный электролит. Для бинарного электролита

$$\lambda_+^0 = t_+^0 \lambda^0,$$

$$\lambda_-^0 = (1 - t_+^0) \lambda^0.$$

Аналогичные уравнения можно записать, если известно t_-^0 .

Измерение чисел переноса в неводных растворителях связано с большими трудностями, поэтому часто используют косвенные методы расчета $\lambda_{\text{ион}}^0$, при этом вводят различные допущения. Анализ этих методов проведен в работах [73, 74]. Автор статьи [73] считает, что физически более обоснованным является метод, в котором принимается произведение $\lambda^0 \eta_0$ больших ионов тетраалкиламмония (начиная с Bu_4N^+) в различных органических растворителях и при разных температурах.

Физическим обоснованием служит гипотеза о том, что большие ионы тетраалкиламмония не сольватируются в органических растворителях при любой температуре. В работе приводятся следующие косвенные методы деления на ионные составляющие:

$$(\lambda_{\pm}^0)_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = (\lambda_{\pm}^0)_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\eta_0 \text{H}_2\text{O}}{\eta_0 (\text{CH}_3)_2\text{CO}},$$

$$\lambda_{(\text{Pi}^-)}^0 \eta_0 = 0,267,$$

$$\lambda_{(\text{Et}_4\text{N}^+)}^0 \eta_0 = 0,296,$$

$$\lambda_{(\text{Bu}_4\text{N}^+)}^0 \eta_0 = \begin{cases} 0,208 \\ 0,206 \\ 0,209, \\ 0,201 \\ 0,233 \end{cases}$$

$$\left[\lambda_{\text{iso}-\text{Am}_3\text{BuN}^+}^0 \eta_0 \right]_{n\text{-PrOH}, n\text{-BuOH}} = \left[\lambda_{\text{iso}-\text{Am}_3\text{BuN}^+}^0 \eta_0 \right]_{\text{EtOH}},$$

$$\left[\lambda_{(\text{Hep}_4\text{N}^+)}^0 \eta_0 \right]_{n\text{-PrOH}, n\text{-BuOH}} = \left[\lambda_{(\text{Hep}_4\text{N}^+)}^0 \eta_0 \right]_{\text{EtOH}},$$

$$\lambda_{\text{R}_4\text{N}^+}^0 = ZF^2 / 6\pi N \eta_0 [r_i - (0,0103\epsilon + r_j)],$$

$$\lambda_{M+}^0 = \lambda_{A-}^0, \text{ где } M^+ \text{ и } A^- : \text{ iso-Am}_4\text{N}^+ \text{ и iso-Am}_4\text{B}^-, \text{ Bu}_4\text{N}^+ \text{ и } \text{BPh}_4\text{F}^-,$$

$$\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{ и } \text{Ph}_4\text{B}^-, \text{ MeOctdN}^+ \text{ и } \text{OcdSO}_4^-, \text{ iso-Am}_3\text{BuN}^+ \text{ и } \text{Ph}_4\text{B}^-, \text{ Me}_3\text{PhN}^+ \text{ и } \text{PhSO}_3^-,$$

$$\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{ и } \text{Bu}_4\text{B}^-, \text{ Ph}_4\text{As}^+ \text{ и } \text{Ph}_4\text{B}^-;$$

$$\lambda_{\text{Bu}_4\text{N}^+}^0 = 1,08 \lambda_{\text{iso-Am}_4\text{N}^+}^0,$$

$$\lambda_{\text{Ph}_4\text{B}^-}^0 = 1,01 \lambda_{\text{iso-Am}_4\text{B}^-}^0.$$

Анализ чисел переноса ионов в ряде растворителей проведен в работах [75—77], но данные относятся в основном к температуре 289 К. Исследования температурных зависимостей чисел переноса единичны [78—80].

Зависимость предельной ионной электропроводности от различных факторов удобно анализировать в форме выражения для коэффициента трения ξ (кГ/с)

$$\xi_i = \frac{Z_i^2 F^2}{N_A \lambda_i^0}, \quad (22)$$

где N_A — число Авогадро.

Различные теории дают следующие выражения для коэффициентов* трения сферических ионов радиусом R_i .

*Значения коэффициентов можно найти в оригинальных работах, ссылки на которые приведены рядом с названием модели.

1. $\xi = \xi_v = A\pi\eta R_i$.

Учтены только силы вязкого трения [1].

2. $\xi = \xi_v + \Delta\xi, \Delta\xi = B \frac{(Ze)^2(\varepsilon - \varepsilon_\infty)\tau}{R_i^3\varepsilon(2\varepsilon + 1)}$.

Учтены силы вязкого и диэлектрического трения [81].

3. $\xi = \xi_v + \Delta\xi$,

$\Delta\xi = \eta_0 R_{x0} \sum_{j=1}^{j=4} a_j (R_{x0})^j$ (значения a_j можно найти в [82]),

$R_i^4/R_{x0} \rightarrow 0, \xi = \xi_T = 15,624 \eta R_{x0}^{1/4}$,

$R_i^4/R_{x0} \gg 1, \Delta\xi = A\pi\eta R_i \left[A_1 \left(R_{x0}/R_i^4 \right) - A_2 \left(R_{x0}/R_i^4 \right)^2 \right]$,

$R_{x0} = \frac{(Ze)^2}{16\pi\eta} \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon^2} \tau$.

Учтены силы вязкого и диэлектрического трения [83—85].

3.1. $\xi = \xi_v + \Delta\xi + \Delta\xi_{DH}$,

$R_i^4/R_{x0} \gg 1, \Delta\xi_{DH} = A\pi\eta R_i \left[A_3 \frac{R_{x0}}{R_i^4} \frac{R_{HK}}{R_i^4} \right]$,

$R_{HK} = -\frac{\alpha (Ze)^2(\varepsilon - 2\varepsilon_\infty)}{\varepsilon^2(\varepsilon - \varepsilon_\infty)}$.

Учтено влияние диэлектрического насыщения [86].

3.2. $\xi = \xi_v + \Delta\xi + \Delta\xi_{BB}$,

$R_i^4/R_{x0} \gg 1, \Delta\xi_{BB} = A\pi\eta R_i \left[A_4 \frac{R_{x0}}{R_i^4} \frac{R_R}{R_i^4} \right]$,

$R_R = R_{x0}\eta/\eta_R$, η_R — «вращательная» вязкость;

$R_i^4/R_{x0} \rightarrow 0, \xi = \xi_T = 14,089 \eta R_{x0}^{1/4}$ при $R_R \rightarrow \infty$,

$\xi = \xi_T = 15,624 \eta R_{x0}^{1/4}$ при $R_R \rightarrow 0$.

Учтено влияние так называемой «вращательной» вязкости [87].

3.3. $\xi = \xi_v + \Delta\xi + \Delta\xi_{\text{эл}}$,

$R_i^4/R_{x0} \gg 1, \Delta\xi_{\text{эл}} = A\pi\eta R_i \left(\frac{b - c}{R_i^4} \right)$,

$C = A_5 \frac{(Ze)^2}{4\pi\varepsilon} \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial P} \right)_T$,

$b = A_6 \frac{C}{\beta_T} \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial P} \right)_T$.

Учтено влияние электрострикции [88].

$$4. \quad \xi = \xi_V + \Delta \xi,$$

$$\Delta \xi = A_7 \frac{(Ze)^2(\epsilon - \epsilon_\infty)}{R_i D \epsilon^2}.$$

Дебаевский механизм релаксации дополнен нелокальной трансляционной диффузией молекул вдоль градиента неравновесного поляризационного поля [89].

$$5. \quad \xi = \xi_V + \Delta \xi,$$

$$R_i^4/R_{x0} > 1, \quad \Delta \xi = A \pi \eta R y (1 - g),$$

$$R_i^4/R_{x0} < 1, \quad \Delta \xi = x \cdot 15,624 \eta R_{x0}^{1/4},$$

$$xy = f(g, R^4/R_{x0}),$$

$$0 > g > 1/3.$$

Ион имеет конечную поляризуемость, скачкообразное изменение поляризации у поверхности иона. Растворитель может иметь более одного времени релаксации [90].

$$6. \quad \xi = 2\pi\eta R_i \left\{ \sigma + 2 + \frac{R_{x0}}{R_i^4} \left[\frac{1}{105} \left(56 - 69\sigma + 59\sigma^2 \right) + \left(\frac{\lambda_e}{\lambda_h} - 1 \right) \sigma (1 - \sigma) \right] \right\},$$

$$\sigma = R_i / (R_i + 3\lambda_h).$$

Учитывается рассеяние энергии в полярных жидкостях. Границные условия на поверхности иона определяются электрическим (λ_e) и гидродинамическим (λ_h) параметрами [91].

Континуально-молекулярные модели

$$1. \quad \xi = \xi_V + \xi_D,$$

$$\xi_V = 4\pi\eta_0\sigma \left[1 + \Delta \left(\frac{\sigma}{R_i} - 1 \right) \right]^{-1}; \quad \xi_D = \frac{(Ze)^2(\epsilon - \epsilon_\infty)}{\epsilon(2\epsilon + 1)R_i^4} \tau A_D \left[1 + 3 \left(\frac{R_i}{\sigma} \right)^4 y \right],$$

$$y = \left[\left(1 + 2 \frac{\epsilon}{\epsilon_R} \right) + \left(-\frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{\epsilon} \right) \left(\frac{\epsilon_R}{\epsilon_R - \epsilon_\infty} \right) \left(\frac{2\sigma}{A_D} - \frac{3B_0}{A_D} \right) - \frac{2c\sigma}{A_D} + \right. \\ \left. + \frac{2\sigma}{R_i} \left(\frac{3\epsilon_R + 1}{2\epsilon_R + 1} \right) \left(1 - \frac{\epsilon}{\epsilon_R} \right) \right] / \left[\left(1 + \frac{2\epsilon}{\epsilon_R} \right) - 2 \left(\frac{R_i}{\sigma} \right)^3 \left(\frac{\epsilon_R - 1}{2\epsilon_R + 1} \right) \left(1 - \frac{\epsilon}{\epsilon_R} \right) \right],$$

$$B_0 = \frac{\sigma}{2} \left[1 + \Delta \left(\frac{\sigma}{R_i} - 1 \right) \right]^{-1}, \quad \sigma = R_i + 2R_s,$$

$$A_D = \frac{\sigma}{2} \frac{\eta}{\eta_{\text{эфф}}} \left[1 + \Delta \left(\frac{\sigma}{R_i} - 1 \right) \right]^{-1}, \quad \Delta = \eta \rho_R / \eta_{\text{эфф}} \rho (0 \leq \Delta \leq 1),$$

$$C = \frac{\sigma}{R_i} \frac{\eta}{\eta_{\text{эфф}}} \left[1 + \Delta \left(\frac{\sigma}{R_i} - 1 \right) \right]^{-1}, \quad \rho_R, \eta_R, \epsilon_R, \tau_R — \text{при } R < r < \sigma, \quad \rho, \eta, \epsilon, \tau — \text{в объеме},$$

$$\eta_{\text{эфф}} = \eta_R + \frac{\tau_R}{6M_s} \rho \left[\left(\frac{\rho_R}{\rho} \right)^2 - 1 \right] \left(\frac{\sigma}{R_i} - 1 \right) \left(\sigma \frac{dV(r)}{dr} \right)_{r=\sigma}.$$

При $\varepsilon_R = \varepsilon$

$$\xi_D = \frac{1}{2} \frac{(ze)^2 (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \tau}{\varepsilon(1+2\varepsilon)} \frac{\sigma}{R_i^4} \left\{ \frac{(\rho/\rho_R)\Delta + (R_i/\sigma)^4 [1 + 4\Delta(4\sigma/R_i - 1) - (4\sigma/R_i - 3)(\rho/\rho_R)\Delta]}{1 + \Delta(\sigma/R_i - 1)} \right\}$$

При $\varepsilon_R = \varepsilon, \rho_R = \rho$

$$\xi_D = \frac{1}{2} \frac{(ze)^2 (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \tau}{\varepsilon(1+2\varepsilon)} \frac{\sigma}{R_i^4} \left\{ \frac{\Delta + (R_i/\sigma)^4 [1 + \Delta(12\sigma/R_i - 1)]}{1 + \Delta(\sigma/R_i - 1)} \right\}.$$

При $\varepsilon_R = \varepsilon_\infty \approx 1$

$$\xi_D = \frac{1}{2} \frac{(ze)^2 (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \tau}{\varepsilon(1+2\varepsilon)} \frac{1}{\sigma^3} \left[\frac{1 + 4\Delta(\sigma/R_i - 1)}{1 + \Delta(\sigma/R_i - 1)} \right].$$

Учитывается локальное изменение свойств растворителя вблизи иона [92].

$$2. \xi = A\pi\eta R + \frac{2}{3}(ze)^2 \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon^2} \frac{\tau}{R_e^3}.$$

Учитывается ближний порядок вокруг иона. Принимается во внимание конечный размер молекулы растворителя [93].

Молекулярные модели [94—96]

$$1. \xi = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle F^R(0)F^R(t) \rangle dT = \xi^{HH} + \xi^{SH} + \xi^{HS} + \xi^{SS},$$

S и *H* — соответственно мягкие и жесткие силы между ионом и молекулами растворителя; ξ^{HH} обусловлен жестким взаимодействием частиц как твердых сфер; $\xi^{HH} = 4\pi\eta R_i$; ξ^{SS} соответствует мягким взаимодействиям; $\xi^{SS} = \frac{1}{kT} \langle (F^S)^2 \rangle \tau_F; \langle (F^S)^2 \rangle$ — среднестатистическое колебание мягкой составляющей силы; τ_F — характеристическое время затухания; ξ^{HS}, ξ^{SH} — перекрестные члены.

Как отмечалось в обзоре [4], уравнение Стокса «не работает» пока ионный радиус не достигает размеров 5,5 Å в воде и 10 Å в таких растворителях, как сульфолан. Причина этого — в гидродинамической модели, которая рассматривает растворитель как бесструктурный континуум. Было много попыток развития эмпирических и теоретических модификаций теории Стокса, среди которых необходимо отметить работы [1, 97]. В рамках континуальных моделей признано, что ион испытывает не только гидродинамическое, но и диэлектрическое трение. Движущийся ион ориентирует диполи растворителя вокруг себя и они возвращаются обратно к беспорядочному распределению по истечении какого-то времени (время диэлектрической релаксации τ). Таким образом, на ион действует дополнительная электростатическая сила.

Проверка континуальных моделей, учитывающих диэлектрическое трение, была проведена для большого числа электролитных систем как в протонных, так и апротонных и смешанных растворителях [82, 98, 99]. Результаты таких расчетов разочаровывают, особенно в случае ионов малого размера, для которых эффект диэлектрического трения наибольший (на рис. 1 для примера приведены экспериментальные и теоретические зависимости λ^0 в метаноле от $1/R_i$. Введение диэлектрического насыщения дает слишком малый эффект, чтобы значительно улучшить результат. Кроме того, ни одна из континуальных теорий не может объяснить физическую природу изучаемых явлений.

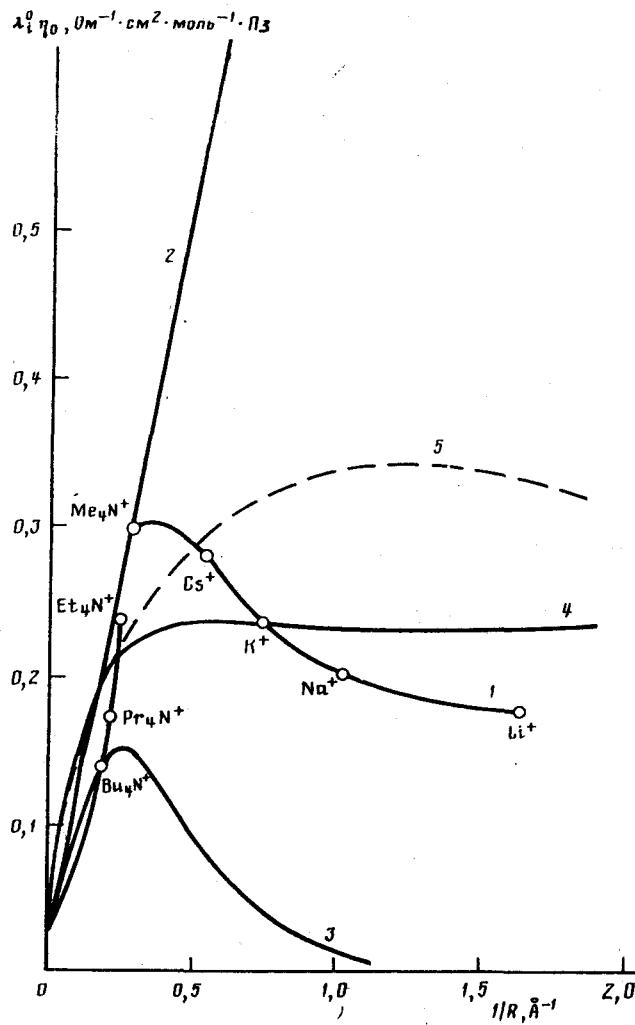


Рис. 1. Экспериментальная (1) и теоретические (2—5) зависимости величины $\lambda_0^0 \eta_0$ в метаноле от обратного радиуса иона при 298, 15 К [85].

Теория: 2 — Стокса, 3 — Цванцига, 4 — Хаббарда — Онзагера, 5 — Волинеса

Идеальная теория ионной электропроводности должна объяснить движение иона с учетом взаимодействия ион—растворитель, структуры растворителя, окружающего ион, и движения молекул растворителя. Волинес начал [94—96] развивать такое молекулярное приближение. Численные расчеты [95], использующие только твердо-сферные радиальные функции распределения и ион-дипольные потенциалы показывают, что расчетные значения электропроводности малых ионов (как и в континуальных теориях) больше экспериментальных (см. рис. 1). В недавно вышедшей работе [100] проведено теоретическое изучение коэффициента диэлектрического трения с молекулярных позиций. Такой подход в принципе аналогичен подходу Волинеса, но имеет и ряд отличий.

Необходимо отметить, что при интерпретации электропроводности широко применяется произведение Вальдена. Как считают авторы статьи [101], одной из причин использования произведения $\lambda_0^0 \eta_0$ является ошибочное чувство того, что после умно-

жения электропроводности на вязкость, снимается вопрос о влиянии вязкости на движение иона и можно обсуждать влияние других факторов. Однако к такому подходу необходимо относиться осторожно. Так как на ионе имеется заряд, то пренебрежение влиянием температуры, давления, природы растворителя на электростатическое взаимодействие иона и растворителя может привести к необоснованно большому акценту на структуру чистого растворителя. В то же время в работе [102] показана корректность использования вальденовского произведения для диагностики структурных особенностей растворителей. Закономерности изменения величины $\lambda^0 \eta_0$ от свойств растворителя и размера иона изучены в [103].

В ряде работ [82, 101] подчеркивается, что обсуждение кондуктометрических данных необходимо проводить с учетом коэффициента остаточного трения

$$\Delta\xi = \xi - \xi_v,$$

где ξ — общий ионный коэффициент трения (определяется из уравнения (22)); ξ_v — стоксовский коэффициент трения при скольжении.

В континуальных теориях $\Delta\xi$ отражает главным образом диэлектрическое трение. В теории Хаббарда—Онзагера выражение для $\Delta\xi$ включает как диэлектрические, так и вязкостные свойства растворителя, в то время как в теории Цванцига — только диэлектрические свойства из-за раздельного описания вязкостного и диэлектрического трения.

Формула для коэффициента остаточного трения также согласуется с формализмом молекулярной теории Волинеса. При этом делаются следующие допущения: составляющая коэффициента трения, обусловленная жесткими столкновениями приравнивается стоксовскому коэффициенту трения $\xi^{HH} = \xi_v$; перекрестные члены ξ^{SH} и ξ^{HS} не учитываются. Тогда $\Delta\xi = \xi^{SS}$. Хотя, как показано в [100, 104], пренебрежение перекрестными членами — необоснованное упрощение.

В молекулярно-континуальной теории Чена—Адельмана [92], в отличие от континуальных теорий, вклад диэлектрического трения мал даже для ионов небольшого размера. Однако введенная функция Δ , характеризующая степень сольватации иона, не определяется на основании микроскопических данных а выбирается путем соответствия экспериментальным кондуктометрическим данным, а значит является подгоночным параметром.

Если аппроксимация иона сферой — слишком грубое допущение, применяют другие геометрические приближения для описания конфигурации иона (эллипсоиды, диски, цилиндры и т.д.). Уравнения для расчета ξ таких конфигураций ионов можно найти в обзоре Спиро [4].

В работе [105] на основании теории диэлектрического трения Хаббарда—Онзагера и теории диэлектриков Онзагера—Кирквуда—Фрелиха предложена новая количественная характеристика (θ) влияния иона на динамическую структуру растворителя. Величина θ рассчитывается на основании значений предельной мольной электропроводности ионов и хорошо коррелирует с другими характеристиками ионной сольватации (энергией ближней сольватации ионов по Самойлову (ΔE_i) и коэффициентом B уравнения Джонса—Дола).

Одним из количественных методов описания температурной зависимости электропроводности является кинетический, использующий теорию переходного состояния. В работе [106] показано, что на базе этой теории возможны различные способы расчета термодинамических характеристик ионной миграции. Здесь мы приводим один из возможных вариантов расчета. Если движение иона рассматривать как миграцию через жидкость посредством серии перескоков от одного положения равновесия к другому, расстояние между которыми равно l ,

то можно записать

$$\lambda_i^0 = \frac{z_i e_i F l^2}{6h} \exp\left(\frac{\Delta G_{\lambda_i^0}^{\#}}{RT}\right), \quad (23)$$

где h — постоянная Планка; $\Delta G_{\lambda_i^0}^{\#}$ — свободная энергия Гиббса активации электропроводности.

Если предположить, что $l = (V_M/N_A)^{1/3}$, то путем дифференцирования выражения (23) по температуре и давлению, можно получить следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \lambda_i^0}{\partial T}\right)_p &= \frac{\Delta H_{\lambda_i^0}^{\#}}{RT^2} + \frac{3}{2}\alpha, \\ \left(\frac{\partial \ln \lambda_i^0}{\partial T}\right)_V &= \frac{\Delta U_{\lambda_i^0}^{\#}}{RT^2}, \\ \left(\frac{\partial \ln \lambda_i^0}{\partial P}\right)_T &= \frac{\Delta V_{\lambda_i^0}^{\#}}{RT} - \frac{2}{3}\beta, \end{aligned} \quad (24)$$

где α — коэффициент термического расширения; β — изотермическая сжимаемость растворителя. Выражение (24) получено в предположении, что энтропия активации электропроводности не зависит от температуры.

Данные по электропроводности позволяют также рассчитать ряд физико-химических характеристик растворов, знание которых в свою очередь дает возможность решить многие прикладные задачи [2, 4]. Так, используя закон Стокса, можно определить радиус движущегося сольватированного иона (стоксовский радиус):

$$R_s = \frac{zF^2}{6\pi N_A \eta_0 \lambda^0} = \frac{0.82z}{\eta_0 \lambda^0},$$

а по значению R_s можно рассчитать число сольватации иона

$$n_s = \frac{V_c - V_{kp}}{V_s} = \frac{1}{V_s} \frac{4}{3} \pi (R_s^3 - R_{kp}^3),$$

где V_{kp} — объем иона с кристаллографическим радиусом R_{kp} ; V_c — объем сольватированного иона радиуса R_s .

Было также предложено [97] радиус сольватированного иона рассчитывать, используя полуэмпирическое соотношение, основанное на законе Стокса:

$$R_s = \frac{zF^2}{6\pi N_A \eta_0 \lambda^0} + 0,0103\epsilon + r_y,$$

где $r_y = 0,85 \text{ \AA}$ для диполярных неассоциированных растворителей и $r_y = 1,13 \text{ \AA}$ для протонных и других ассоциированных растворителей.

Предельная мольная электропроводность индивидуального иона связана с его предельным коэффициентом диффузии D_i уравнением Нернста—Эйнштейна:

$$D_i = \frac{RT\lambda_i^0}{z_i^2 F^2}.$$

Предельный коэффициент диффузии электролита

$$D^0 = \frac{RT}{F^2} \frac{z_+ + |z_-|}{z_+ |z_-|} \frac{\lambda_+^0 \lambda_-^0}{|z_-| \lambda_+^0 + z_+ \lambda_-^0}.$$

Знание данных по электропроводности позволяет рассчитать константу самодиссоциации (автопротолиза) воды ($K_w = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}$) и других чистых растворителей. Исходя из того что ионность среды в чистом растворителе мала ($\lambda = \lambda^0$), можно записать

$$\kappa = \frac{\lambda^0 c_{H^+}}{1000} = \frac{\lambda^0 K_w^{1/2}}{1000}. \quad (25)$$

Значение λ^0 получают так же, как для слабых электролитов, например, $\lambda_{\text{HON}}^0 = \lambda_{\text{HCl}^+}^0 + \lambda_{\text{KCl}}^0 - \lambda_{\text{KCl}}^0$. Аналогично выражению (25), для насыщенных растворов малорастворимых, полностью диссоциированных 1—1-электролитов в первом приближении можно записать

$$\kappa = \frac{\lambda^0 c_{\text{vac}}}{1000} = \frac{\lambda^0 \Pi P^{1/2}}{1000}.$$

Если электролит ассоциирован в растворе, то

$$\Pi P^{\frac{1}{2}} = c_{\text{Hac}} = \frac{1000\kappa}{\lambda^0} + \left(\frac{\kappa \cdot 1000}{\lambda^0} \right)^2 K_a.$$

Таким образом, есть возможность расчета ПР малорастворимых солей.

IV. ПАРАМЕТРЫ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ

В уравнения электропроводности растворов электролитов константа ассоциации вводится с помощью закона действующих масс. Поэтому константа ассоциации, полученная в результате решения этих уравнений, является экспериментальной величиной, свободной от выбора модели ассоциации ионов, но зависящая от выбора модели ионной проводимости. Следует сразу оговориться, что получаемая таким образом константа ассоциации отнесена к молярной шкале концентраций. Однако для сравнения процессов ассоциации ионов в различных растворителях и разных температурах целесообразней пользоваться константой ассоциации, отнесенными к шкале мольных долей ($K_a(X)$), которая связана с K_a в шкале молярной концентрации соотношением

$$K_a(X) = \frac{1000\rho}{M_s} K_a.$$

С другой стороны, K_a может быть рассчитана на основе различных теорий ионной ассоциации.

Константа ассоциации связана с функцией распределения, которая задает распределение ионов противоположного знака вокруг центрального иона. Эта функция распределения связана с потенциалом средней силы соотношением:

$$W^{(s)}(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_s) = -kT \ln f^{(s)}(r_1 \dots r_s).$$

Существует много способов отыскания соответствующих функций распределения и потенциалов средней силы. Однако во всех есть сходные предпосылки. Во-первых, считают, что потенциал средней силы может быть представлен в виде суммы дальности (кулоновской) и короткодействующей частей. Действительно, такое разделение оправдано при малых концентрациях. Во-вторых, потенциал средней силы, соответствую-

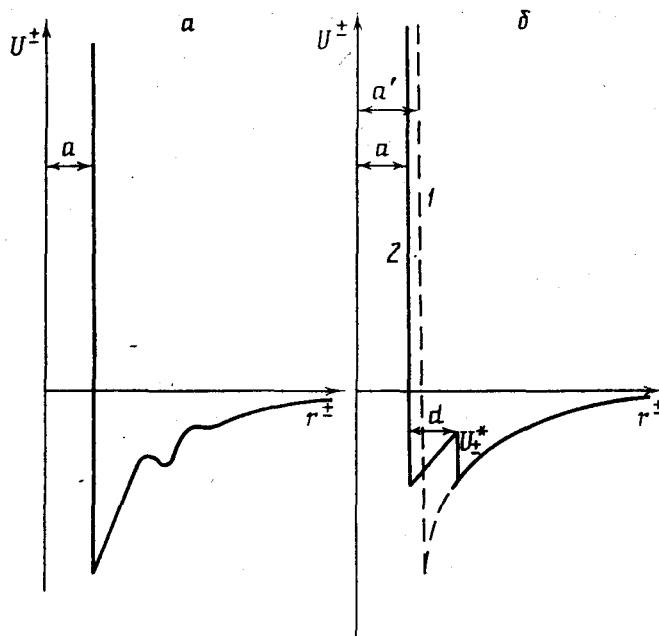


Рис. 2. Представление катион-анионного потенциала [10, 115].

а — реальный потенциал; *б* — эквивалентная примитивная модель с кажущимся расстоянием между твердыми сферами *a'* (*1*) и одна из простейших моделей, учитывающих какально-, так и близкодействующие составляющие (*2*)

щий короткодействующей составляющей, заменяют парным потенциалом, описывающим это взаимодействие. Второй шаг также обосновывается малыми концентрациями и малыми расстояниями между ионами противоположного знака, когда их можно рассматривать как ионную пару.

В связи с таким разделением потенциала средней силы решается чаще всего сначала задача, соответствующая дальнодействующей части, как наиболее значимая в образовании ионной пары, и лишь на втором этапе вносятся параметры, характеризующие близкодействующую часть [22, 107, 108]. В последнее время появляются работы [23, 24, 109, 110], в которых с самого начала рассматриваются оба вида взаимодействия. Однако нужно заметить, что соблюсти строгость в этом вопросе довольно сложно из-за возникающих математических трудностей, поэтому ряд авторов жертвуют физической и математической строгостью в пользу практически легкого анализируемых результатов.

Не останавливаясь подробно на различных теориях ионной ассоциации, можно отметить, что для большинства из них аналитическое выражение для расчета константы ассоциации может быть представлено в виде:

$$K_a = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_a^R r^2 \exp\left(-\frac{U_\pm}{kT}\right) \omega(r) dr, \quad (26)$$

где $\omega(r)$ — весовая функция, определяющая вес спаренного состояния ионов в зависимости от расстояния между ними. Чаще всего для представления реального потенциала U_\pm (рис. 2, *а*) используется или примитивная модель с кажущимся расстоянием между твердыми сферами *a'* (рис. 2, *б*), или модельный потенциал, учитывающий какально-, так и близкодействующую составляющую (например такой, как на рис. 2, *б*).

Уравнения для расчета констант ассоциации в рамках примитивной модели учитывают лишь электростатическое взаимодействие ионов ($U_{\pm}/kT = 2q/r$) и различаются между собой выбором значения верхнего предела интегрирования и выражения для $\omega(r)$. Так, в теории Бьеерума R определяется расстоянием q между ионами, при котором энергия электростатического взаимодействия равна $2kT$. Значение $\omega(r) = 1$ при $a \leq r \leq q$ и $\omega(r) = 0$ при $r > q$.

В результате выражение для K_a имеет вид

$$K_a = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_a^q r^2 \exp\left(\frac{2q}{r}\right) dr = \frac{4\pi N_A}{1000} \left(\frac{1}{\epsilon kT} \frac{e^2}{r^3} \right)^3 Q(b), \quad (27)$$

где $Q(b) = \frac{1}{6} \left[e^2 - E_i(2) + E_i(b) - \frac{e^b}{b^3} (2 + b + b^2) \right]$. Значение $Q(b)$ при различных b табулированы в [1].

В теории ионной ассоциации Фуосса рассматриваются только контактные ионные пары и величина r принимается равной $4/3a$. Значение $\omega(r) = 1$ при $a \leq r \leq 4/3a$, $\omega(r) = 0$ при $r > 4/3a$. Тогда константа ассоциации

$$K_a = \frac{4\pi N_A a^3}{3000} e^b \quad (28)$$

Более обоснованный выбор весовой функции $\omega(r)$, позволяющий в рамках примитивной модели получить выражение для константы ионной ассоциации, сделан Эбелингом [12, 32]

$$\omega(r) = 1 + \exp\left(\frac{2q}{r}\right) - 2 \exp\left(\frac{2q}{r}\right) - \left(\frac{2q}{r}\right)^2 \exp\left(\frac{2q}{r}\right).$$

При этом верхний предел интегрирования (см. уравнение (26)) равен ∞ . В результате получено уравнение (10).

Однако наиболее адекватное описание ионной ассоциации можно получить, используя модельный потенциал, учитывающий как дальнодействующие, так и близкодействующие эффекты. При этом возможны различные представления суммарного потенциала как функции расстояния

$$\frac{U_{\pm}(r)}{kT} = \begin{cases} \infty, & r \leq a \\ \frac{U_{\pm}}{kT} = \text{const}, & a \leq r \leq R \\ \frac{2q}{r}, & R' \leq r \leq R, \end{cases} \quad (29)$$

$$\frac{U_{\pm}(r)}{kT} = \begin{cases} \infty, & r \leq a \\ \frac{2q}{r} + \frac{U_{\pm}^*}{kT} (U_{\pm}^* = \text{const}), & a \leq r \leq R \\ -\frac{2q}{r}, & R' \leq r \leq R, \end{cases} \quad (30)$$

$$\frac{U_{\pm}(r)}{kT} = \begin{cases} \infty, & r \leq a \\ -\frac{2q}{r} + \frac{U_{\pm}^*(r)}{kT}, & a \leq r \leq R \\ -\frac{2q}{R} & R' \leq r \leq R. \end{cases} \quad (31)$$

В зависимости от допущений, которые делают авторы, можно найти другие обозначения для величины U_{\pm}^* : W_{\pm}^* [110], d_{\pm} [111], v_1 [112]. Нижний предел интегрирования a в уравнении (26) равен «твёрдосферному» контактному расстоянию между ионами, рассчитанному из кристаллографических радиусов. Верхний предел интегрирования R может задаваться различными способами: приравниваться расстоянию Бъеррума q ; совпадать с расстоянием, полученным при решении уравнения электропроводности; выбираться каким-либо иным способом. Промежуточное расстояние R' чаще всего задается так: $R' = a + S$, где S равно одному или нескольким диаметрам молекулы растворителя или какому-нибудь ее фрагменту. Эффективный диаметр молекул растворителя d_S можно рассчитать из его мольного объема V_S

$$d_S = \left(\frac{6V_S}{\pi N_A} \right)^{1/3}$$

или из геометрических параметров молекул растворителя. Если для U_{\pm} использовать модельный потенциал вида (30), то выражение для K_a будет

$$K_a = \frac{4\pi N}{1000} \left[\exp\left(-\frac{U_{\pm}^*}{kT}\right) \int_a^{R'} r^2 \exp\left(\frac{2q}{r}\right) dr + \int_{R'}^R r^2 \exp\left(\frac{2q}{r}\right) dr \right]. \quad (32)$$

Тогда

$$\exp\left(-\frac{U_{\pm}^*}{kT}\right) = \frac{K_a - (4\pi a/1000) \int_a^{R'} r^2 \exp(2q/r) dr}{(4\pi N/1000) \int_a^{R'} r^2 \exp(2q/r) dr}. \quad (33)$$

Часто выражение (33) записывают в виде

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{U_{\pm}^*}{kT}\right) &= \frac{K_a - (4\pi N/1000) \int_{R'}^R r^2 \exp(-2q/r) dr}{(4\pi N/1000) \int_a^{R'} r^2 \exp(2q/r) dr - (4\pi N/1000) \int_{R'}^R r^2 \exp(2q/r) dr} = \\ &= \frac{K_a - K_a(R')}{K_a(a) - K_a(R')}, \end{aligned}$$

где $K_a(R')$ и $K_a(a)$ рассчитывают, используя или уравнение Бъеррума (27), или уравнение Эбелинга (28).

Выбор того или иного вида функциональной зависимости для $U_{\pm}^*(r)$ (уравнение (31)) [113, 114] расширяет концентрационный интервал применимости уравнения, но сильно усложняет задачу. Поэтому широкого практического применения при анализе кондуктометрических данных оно пока не нашло.

Знание констант ионной ассоциации при различных температурах позволяет рассчитать все термодинамические характеристики этого процесса по следующим соотношениям:

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln K_a,$$

$$\Delta H_a = \frac{RT^2 d \ln K_a}{dT},$$

$$\Delta S_a = \frac{\Delta H_a^0 - \Delta G_a^0}{T}$$

Если потенциал парного взаимодействия задается выражениями (29)–(31), то ΔG_a можно представить как комбинацию двух вкладов: дальнодействующего (кулоновского) и близкодействующего.

Таким образом, из приведенного обзора видно, что с использованием метода кондуктометрии растворов электролитов можно получить достаточно корректным путем важную информацию о состоянии и подвижности ионов в растворителях различной природы и в широком диапазоне изменения параметров. Этому прежде всего способствуют хорошие теоретические разработки в данной области физической химии растворов и экспериментальные возможности самого метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Робинсон Р., Стокс Р. // Растворы электролитов. М.: Иностр. лит., 1963. 646 с.
2. Грилихес М., Филановский Б.К. // Контактная кондуктометрия. Теория и практика метода. Л.: Химия, 1980. 176 с.
3. Эванс Д.Ф., Матесур М.А. // Методы измерения в электрохимии / Под ред. Э. Эгера, А. Залкинда. М.: Мир, 1977. Т. 2. С. 10.
4. Spiro M. // Physical methods of chemistry / Ed. B.W. Rossiter, J.F. Hamilton. N.Y.: Wiley, 1986. V. 2. P. 663.
5. Лопатин Б.А. // Кондуктометрия (Измерение электропроводности электролитов). Новосибирск: СО АН СССР, 1964. 280 с.
6. Лопатин Б.А. // Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высш. шк., 1975. 269 с.
7. Лобо В.М.М. // Электрохимия. 1991. Т. 27. С. 613.
8. Леденков С.Ф., Афанасьев В.Н., Крестов Г.А. // Термодинамические свойства растворов. Иваново: ИХТИ, 1984. С. 81.
9. Barthel J., Wachter R., Gores H.-J. // Modern aspects of electrochemistry / Eds B.E. Conway, J.O'M. Bokris. N.Y.; L.: Plenum Press, 1979. V. 13. P. 1.
10. Justice J.-C. // Comprehensive treatise of electrochemistry / Ed. J.O'M. Bokris. N.J.; L.: Plenum Press, 1983. V. 5. P. 233.
11. Ebeling W. // Wiss. Z. Univ. Rostok Math. Naturwiss. — Reih. 1965. B. 14. S. 271.
12. Falkenhagen H., Ebeling W., Kraeft W.D. // Ionic interactions from dilute solution to fused salts. / Ed. S. Petrucci. N.Y.; L.: Academ. Press, 1971. V. 1. P. 61.
13. Уленбук Дж., Форд Дж. // Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965.
14. Pitts E. // Proc. Roy. Soc. 1953. V. 217A. P. 43.
15. Fuoss R.M., Onsager L., Skinner J.E. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 2581.
16. Fuoss R.M., Hsia K.-L. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1967. V. 57. P. 1550.
17. Quint J., Viallard A. // J. Solut. Chem. 1978. V. 7. P. 533.
18. Chen M.-S. // Ibid. P. 675; 1979. V. 8. P. 509.
19. Barthel J., Justice S.-C., Wachter R. // Z. Phys. Chem. (BRD). 1973. B. 84. S. 100—113.
20. Fuoss R.M., Jarret R.M. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3167.
21. Justice. J.-C. // Ibid. 1975. V. 79. P. 454.
22. Fuoss R.M. // Ibid. P. 525.
23. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. P. 743.
24. Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. P. 1456.
25. Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1979. V. 75. P. 1128.
26. Gurney R.W. // Ionic process in solutions. N.Y.: Dover Publ. 1953.
27. Pethybridge A.D., Taba S.S // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 1. 1980. V. 76. P. 368.
28. Fuoss R.M. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1978. V. 75. P. 16.
29. Ebeling W., Rose J. // J. Solut. Chem. 1981. V. 10. P. 599.
30. Ebeling W., Grigo M. // Ibid. 1982. V. 11. P. 151.
31. Sändig R. // Z. Phys. Chem. 1984. B. 265. S. 663.
32. Ebeling W. // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1968. B. 238. S. 400.
33. Kay R.L., Hales B.J., Cunningham G.P. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 3925.
34. Химмельблau Л. // Прикладное нелинейное программирование М.: Мир. 1975.
35. Fuoss R.M., Krays C.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1933. V. 55. P. 2387.
36. Shedlovsky T. // J. Franklin. Inst. 1938. V. 225. P. 739.
37. Fuoss R.M., Shedlovsky T. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 271. P. 1496.
38. Elsharly S., Grigo M. // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1984. B. 265. S. 417.
39. Сафонова Л.П., Пацаян Б.К. Программа обработки экспериментальных данных по электропроводности разбавленных растворов симметричных электролитов. Иваново, 1991. 5с.—Деп. в ВИНИТИ 22.05.91, № 2081-В-91.
40. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. // Жур. общ. химии, 1989. Т. 59. С. 1628.
41. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. // Там же. С. 1633.

42. Righellato I.K., Davis C.W. // Trans. Faraday Soc. 1930. V. 26. P. 592.
43. Fuoss R.M., Edelson D. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 269.
44. Murphy T.J., Cohen E.G.B. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 2173.
45. Pethybridge A.D. // Z. Phys. Chem. N. F. 1982. B. 133. S. 143.
46. Altenberger A.R., Friedman H.L. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 4162.
47. Zhong E.C., Friedman H.L. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 1685.
48. Sändig R. // J. Solut. Chem. 1985. V. 14. P. 311.
49. Feistel R., Kunstner H., Sändig R. // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1985. B. 266. S. 656.
50. Wishov B.F., Stokes R.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 2065.
51. Falkenhagen H., Leist M., Kelbg G. // Ann. Phys. Lpz. 1952. B. 11. S. 51.
52. Campbell A.N., Paterson W.G. // Can. J. Chem. 1958. V. 36. P. 1004.
53. Карапетян Ю.А., Эйчес В.Н. // Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
54. Jans G.J., Oliver B.G., Lakshminarayanan G.P., Mayer G.E. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1285.
55. Della Monica M., Ceglie A., Agostiano A. // Ibid. 1984. V. 88. P. 2124.
56. Islam S.S., Gupta R.L., Ismail K. // J. Chem. Eng. Data. 1991. V. 36. P. 102.
57. Castel J.F., Amis A.S. // Ibid. 1972. V. 17. P. 55.
58. Иващенко А.Н., Костынюк В.П. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 887.
59. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. и др. // Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. 320 с.
60. Nicolas M., Reich R. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 749.
61. Фиалков Ю.Я., Кулнич Н.И., Чумак В.Л. // Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 1391.
62. Сердюк В.В. // Жур. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 722.
63. Максимова И.Н., Правдин Н.Н., Разуваев В.Е. и др. // Растворы электролитов в высокотемпературном режимах: Физико-химическое исследование. Л: Изд-во ЛГУ, 1980. 127 с.
64. Кузнецова Е.М. // Жур. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 2788.
65. Кузнецова Е.М. // Там же. С. 2791.
66. Чхон Су Пак, Максимова И.Н. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. С. 2543.
67. Балдаев М.М., Танганов Б.Б., Мохосов М.В. // Жур. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 362.
68. Fuoss R.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1935. V. 257. P. 488.
69. Doggett H.M. // Ibid. 1951. V. 73. P. 4977.
70. Hojo M., Miyauchi Y., Nakatani I., Mizobuchi T., Imai Y. // Chem. Lett. 1990. P. 1035.
71. Salomon M. // J. Solut. Chem. 1990. V. 19. P. 1225.
72. Beronius P., Petaki L. // Acta Chim. Hung. 1980. V. 103. P. 17.
73. Krumgals B.S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. V. 79. P. 571.
74. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н. // Журн. физ. химии. 1987. В. 61. С. 390.
75. Popovych O., Tomkins R.P.T. // Nonaqueous solution chemistry N.Y.; Wiley, 1981. 499 p.
76. Spiro M. // Physical chemistry of organic solvent systems / Ed. A.K. Covington, T. Dickinson. L; N.Y.: Plenum press, 1974. P. 615.
77. El-Hammary N.H., Abd. El-Halim F.M. // J. Electrochem. Soc. India. 1984. V. 33. P. 160.
78. Barthel J., Ströder U., Iberl L., Hammer H. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1982. B. 86. S. 636.
79. Gunningham G.P., Evans D.F., Kay R.L. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3998.
80. Vidulich G.A., Gunningham G.P., Kay R.L. // J. Solut. Chem. 1973. V. 2. P. 23.
81. Zwanzig R. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 3625.
82. Ibuki K., Nakahara M. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 1864.
83. Hubbard J.B. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 4850.
84. Hubbard J.B. // Ibid. 1978. V. 68. P. 1649.
85. Evans D.F., Tominaga T., Hubbard J.B., Wolynes P.G. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 2669.
86. Stiles P.J., Hubbard J.B., Kayser R.F. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 6189.
87. Hubbard J.B., Kayser R.F. // Ibid. 1981. V. 74. P. 3535.
88. Stiles P.J., Hubbard J.B. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 105. P. 655.
89. Stiles P.J., Hubbard J.B. // Chem. Phys. 1984. V. 84. P. 431.
90. Felderhof B.V. // Molec. Phys. 1983. V. 49. P. 449.
91. Novak E. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 976.
92. Chen J.H., Adelman S.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 2819.
93. Hyodo S., Nagashima U., Fujiyama T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1983. V. 56. P. 1041.
94. Wolynes P.G. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 473.
95. Colonos P., Wolynes P.G. // Ibid. 1979. V. 71. P. 2644.
96. Wolynes P.G. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1980. V. 31. P. 345.
97. Gill D.S. // Electrochim. Acta. 1979. V. 24. P. 701.
98. Ibuki K., Nakahara M. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 2776.
99. Ibuki K., Nakahara M. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4411—4414.
100. Bagchi B. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 467.
101. Nakahara M., Ibuki K. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 3026.
102. Вайсман И.И., Лямин Р.Б., Кесслер Ю.М. и др. // Жур. физ. химии. Т. 62. С. 838.
103. Карапетян Ю.А., Эйчес В.Н. Закономерности изменения величины λ_0^0 в неводных средах. Киев, 1987. 28 с. — Деп. в УкрНИИНТИ 28.07.87, № 2203-Ук87.

104. Berkowitz M., Wan W. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. P. 376.
105. Калугин О.Н., Въюнник И.Н. // *Хим. физика*. 1991. Т. 10. С. 708.
106. Житомирский А.Н. // *Жур. физ. химии*. 1987. Т. 61. С. 1748.
107. Justice J.-C., Justice M.-C. // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1977. № 64. P. 265.
108. Barthel J. // *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 1979. B. 83. S. 252.
109. Ebeling W., Feistedt R., Söding R. // *J. Solut. Chem.* 1979. V. 8. P. 53.
110. Калугин О.Н., Въюнник И.Н. // *Вестн. Харьк. ун-та*. 1989. С. 18.
111. Elshazly S., Grigo M. // *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*. 1984. B. 265. S. 417.
112. Ciccarello S. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1985. V. 81. P. 1163.
113. Ramanathan P.S., Friedman H.L. // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. P. 1086.
114. Pettit B.M., Rossky P. // *Ibid.* 1986. V. 84. P. 5836.
115. Schmelzer N., Einfeldt J., Grigo M. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990. V. 86. P. 489.

Институт химии
недоводных растворов РАН,
г. Иваново

Дата поступления
24.01.1992 г.

CONDUCTIVITY MEASUREMENTS OF ELECTROLYTE SOLUTIONS

Safonova L.P., Kolker A.M.

Theories of electrolyte solutions electroconductivity of various power and ion association models have been summarized. Mathematical methods of experimental data adoption have been discussed. Various theories describing the dependence of top ion electroconductivity from the properties of dissolved substance and the solvent have been analyzed.

Bibliography includes 115 references.