

**Министерство образования и науки Украины**  
**Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина**

На правах рукописи

**ЧЕРНОЖУК ТАТЬЯНА ВАСИЛЬЕВНА**

УДК 544.6.018.42-14:544.032.732

**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ, СОЛЬВАТАЦИЯ И  
МЕЖЧАСТИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ЛИТИЕВЫХ  
СОЛЕЙ В  $\gamma$ - БУТИРОЛАКТОНЕ, ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ И ЕГО  
СМЕСЯХ С 1,2-ДИМЕТОКСИЭТАНОМ**

02.00.04 - физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
**Калугин Олег Николаевич**  
канд. хим. наук, проф.

Харьков – 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
РАЗДЕЛ 1. РАСТВОРЫ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ КАК ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.....	13
1.1 Литий ионные аккумуляторы как химические источники тока.....	13
1.2 Физико-химические свойства растворов литиевых солей в апротонных растворителях.....	16
1.3 Современные теоретические представления об ионной ассоциации в электролитных растворах.....	22
Выводы к разделу 1.....	29
РАЗДЕЛ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	30
2.1 Подготовка объектов исследования.....	30
2.1.1 Очистка растворителей.....	30
2.1.2 Синтез и очистка солей.....	35
2.2 Диэлькометрия молекулярных жидкостей.....	37
2.3 Денсиметрия чистых жидкостей и электролитных растворов.....	41
2.4 Методика кондуктометрического эксперимента.....	43
2.4.1 Приготовление растворов.....	43
2.4.2 Калибровка кондуктометрических ячеек.....	46
2.4.3 Термостатирование и измерение электрической проводимости электролитных растворов.....	48
2.5 Математическая обработка экспериментальных кондуктометрических данных.....	48
Выводы к разделу 2.....	53
РАЗДЕЛ 3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ, $\gamma$ -БУТИРОЛАКТОНЕ, 1,2-ДИМЕТОКСИЭТАНЕ И ИХ СМЕСЯХ.....	54
Выводы к разделу 3.....	63

РАЗДЕЛ 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ДИНАМИКА ИОННОЙ СОЛЬВАТАЦИИ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ.....	64
4.1 Результаты обработки экспериментальных кондуктометрических данных.....	64
4.2 Предельные ионные проводимости и динамика ионной сольватации однозарядных ионов в $\gamma$ -бутиролактоне, пропиленкарбонате и его смесях с 1,2-диметоксиэтаном.....	74
4.2.1 Деление предельной молярной электрической проводимости на ионные составляющие.....	74
4.2.2 Динамика ионной сольватации однозарядных ионов в $\gamma$ -бутиролактоне, пропиленкарбонате и его смесях с 1,2-диметоксиэтаном.....	78
Выводы к разделу 4.....	86
РАЗДЕЛ 5. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ.....	87
5.1 Выбор и построение моделей молекул и ионов.....	87
5.2 Детали молекулярно-динамического моделирования.....	90
5.3 Результаты моделирования.....	92
5.3.1 Сравнение с экспериментом.....	92
5.3.2 Микроструктура сольватных оболочек ионов.....	94
5.3.3 Динамика ионной сольватации в ПСО ионов.....	100
5.3.4 Термодинамические характеристики сольватации.....	103
5.3.5 Потенциал средней силы.....	105
Выводы к разделу 5.....	108
РАЗДЕЛ 6. ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ И ЭНЕРГЕТИКА ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ 1-1 ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ.....	109
6.1 Термодинамика ионной ассоциации в исследуемых системах.....	109
6.2 Микроскопическая интерпретация ионной ассоциации 1-1 электролитов в неводных растворителях.....	110

6.2.1 Учет сольватационных эффектов при ассоциации ионов: приближения квадратичного потенциала.....	110
6.2.2 Энергетика перекрывания косфер Герни и прогнозирование констант ионной ассоциации.....	116
Выводы к разделу 6.....	126
ВЫВОДЫ.....	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	129
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	145

## СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

$\Lambda$  – молярная электрическая проводимость растворов,

$\Lambda_0$  – предельная молярная электрическая проводимость,

$\lambda_0^i$  – предельная молярная ионная проводимость,

$t$  – температура в шкале градусов Цельсия,

$T$  – температура в шкале Кельвина,

$d_0$  – плотность растворителя,

$\eta$  – динамическая вязкость,

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,

LiBOB – бис(оксалато)борат лития,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,

LiTFSI – бис(трифторметан сульфонил)имид лития,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,

МДМ – молекулярно-динамическое моделирование,

ПСО-первая сольватная оболочка

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Установление количественной связи между микроскопическими характеристиками ион-молекулярных систем – электролитных растворов и их макроскопическими свойствами являются одной из актуальных проблем современной физической химии. С точки зрения применения в электрохимической практике особенного внимания заслуживает взаимосвязь между электрической проводимостью электролитного раствора и такими явлениями как межионная ассоциация и ионная сольватация.

Актуальность исследования электролитных растворов на основе неводных растворителей (таких как пропиленкарбонат,  $\gamma$ -бутиролактон и их смесей с 1,2-диметоксиэтаном и диметилкарбонатом) обусловлена их широким практическим использованием в суперконденсаторах и химических источниках тока с литиевыми электролитами. Такие системы имеют ряд преимуществ, а именно, широкий температурный интервал жидкого состояния, небольшую вязкость, высокую диэлектрическую проницаемость и растворимость литиевых солей, и другие.

Интенсивность межчастичных взаимодействий в ион-молекулярных системах определяется в значительной степени внешними условиями, в первую очередь, температурой. В связи с этим политермические исследования свойств растворов электролитов позволяют изучать соотношения между дальнедействующими и короткодействующими взаимодействиями и их проявлениями в физико-химических характеристиках.

Принимая во внимание трудности в интерпретации ион-молекулярных систем на микроскопическом уровне, и прогнозировании их свойств в широком интервале температур, целесообразным является сочетание экспериментальных методов исследования с методами молекулярного моделирования и теоретическими расчетами.

### **Связь с научными программами, планами, темами.**

Диссертационная работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина в рамках следующих научно-исследовательских проектов:

1. Госбюджетная научно-исследовательская тема «Структура, динаміка та міжчастинкові взаємодії в рідких неводних іон-молекулярних системах» (номер госрегистрации 0103U004189, исполнитель);

2. Госбюджетная научно-исследовательская тема «Динамічна структура та електропровідність іон-молекулярних систем в об'ємній фазі та вуглецевих наноматеріалах» (номер госрегистрации 0106U003099, исполнитель).

3. Госбюджетная научно-исследовательская тема «Мікроскопічні засади цілеспрямованого прогнозування функціональних властивостей молекулярних, іонних та іон-молекулярних рідин в об'ємній фазі та в вуглецевих наноматеріалах» (номер госрегистрации 0111U010518, исполнитель).

**Цель работы.** Установление закономерностей влияния природы растворителя, строения электролита и температуры на микроскопические характеристики межчастичных взаимодействий и макроскопические свойства растворов 1-1 электролитов в пропиленкарбонате (ПК),  $\gamma$ -бутиролактоне ( $\gamma$ -БЛ) и смесях ПК с 1,2-диметоксиэтаном (1,2-ДМЭ) в широком интервале температур.

**Объект исследования:** закономерности формирования макроскопических свойств, в первую очередь транспортных и термодинамических, ион-молекулярных систем как функции состава и внешних термодинамических параметров, а также развитие теоретических методов прогнозирования соответствующих свойств.

**Предмет исследования:** межчастичные взаимодействия, микроструктура и динамика частиц в растворах 1-1 электролитов в ПК,  $\gamma$ -БЛ и смесях ПК с 1,2-ДМЭ в широком интервале температур и разработка

метода определения констант ионной ассоциации 1-1 электролитов в неводных растворителях.

**Методы исследования:** кондуктометрия, диэлькометрия, а также метод компьютерного молекулярно-динамического (МД) моделирования. Кроме того, для теоретического прогноза констант ионной ассоциации было использовано статистико-механическое описание ион-молекулярных систем.

Кондуктометрическим методом были исследованы растворы  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  в ПК и растворы  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  в  $\gamma$ -БЛ в интервале температур 278.15-398.15 К, растворы  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  в смесях ПК с 1,2-ДМЭ (50 мол.% ПК или 1:1) и  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  с составом смеси 25, 50 и 75 мол.% ПК в интервале температур 278.15-348.15 К и концентраций  $2 \cdot 10^{-4}$ – $7 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Выбор таких систем для кондуктометрического исследования обусловлен необходимостью расчета предельных молярных электрических проводимостей (ПМЭП) ионов и определения влияния компонентов системы (разного размера катионов, анионов, и растворителей с достаточно разными физико-химическими свойствами) на ассоциацию в растворах, поведение  $\text{Li}^+$  в растворителях с разными значениями диэлектрической проницаемости (ДП).

Методом диэлькометрии проводили исследование диэлектрической проницаемости  $\gamma$ -БЛ в интервале температур 278.15-388.15 К.

Использовано молекулярно-динамическое моделирование ПК и 1-1 электролитов в нем при 298.15 К.

В **задачи** исследования входило:

– экспериментальное определение электрической проводимости (ЭП) разбавленных растворов 1-1 электролитов в ПК и  $\gamma$ -БЛ в интервале температур 278.15-398.15 К, в смесях на основе ПК с 1,2-ДМЭ в интервале температур 278.15-348.15 К;

- экспериментальное исследование диэлектрической проницаемости чистого  $\gamma$ -БЛ в интервале температур 278.15-388.15 К с целью изучения характера ориентации дипольных моментов молекул;
- расчет констант ассоциации и предельных молярных ионных электрических проводимостей в растворах 1-1 электролитов в апротонных растворителях;
- изучение энергетики и динамики ионной сольватации в растворах 1-1 электролитов в исследуемых системах;
- проведение молекулярно-динамического моделирования растворов 1-1 электролитов в ПК при 298.15 К с целью изучения сольватационных эффектов в растворах;
- разработка метода оценки параметров короткодействующих межйонных взаимодействий из экспериментальных констант ассоциации;
- оценка возможности прогнозирования констант ассоциации 1-1 электролитов в разнообразных неводных растворителях по значениям параметра  $A_+$  перекрывания косфер Герни.

#### **Научная новизна:**

Установлена существенная разница в температурной зависимости произведения Писаржевского–Вальдена для однозарядных ионов в  $\gamma$ -бутиролактоне, пропиленкарбонате и его смесях с 1,2-диметоксиэтаном. А именно, установлена независимость от температуры этого произведения для анионов и катиона лития в смешанном растворителе, что дает возможность прогнозировать величину предельной молярной проводимости литиевых солей в широком температурном интервале по значениям при одной температуре.

На примере пропиленкарбоната с использованием экспериментальных данных о предельной молярной ионной проводимости и результатов классического молекулярно-динамического моделирования установлено микроскопическую природу сольвофильной сольватации катиона лития и

сольвофобной сольватации катиона тетрабутиламмония в апротонных диполярных растворителях.

По результатам анализа массива собственных и литературных данных по константам ассоциации 1-1 электролитов в неводных растворителях в рамках статистико-механического описания ионной ассоциации с использованием модели Раманасана-Фридмана предложена универсальная методика прогноза констант ассоциации 1-1 электролитов в неводных растворителях в широком интервале температур.

**Практическая ценность.** Установленные закономерности касающиеся предельных молярных электрических проводимостей и констант ионной ассоциации, а также предложенный метод прогнозирования последних для 1-1 электролитов в неводных растворителях составляют основу для прогнозирования молярной и удельной электрической проводимости соответствующих растворов с целью их целенаправленного использования в накопителях электрической энергии.

Данные по константам ионной ассоциации могут быть использованы для расчетов химических равновесий, при моделировании и прогнозировании химических процессов в неводных растворах, а также как справочный материал.

Массив экспериментальных данных по электрическим проводимостям, ПМЭП ионов, констант ассоциации 1-1 электролитов в ПК,  $\gamma$ -БЛ и смесях на основе ПК с 1,2-ДМЭ может быть использован при разработке современных технологий производства химических источников тока и суперконденсаторов.

**Личный вклад соискателя.** Автором проведен поиск и анализ литературных данных в области физико-химических свойств чистых неводных растворителей и их смесей при разных температурах, кондуктометрическое исследование электрической проводимости, межйонной ассоциации в растворах 1-1 электролитов в неводных апротонных диполярных растворителях; совместно с к.х.н., проф.

О.Н. Калугиным и к.х.н., доц. Я.В. Колесником выполнены квантово-химические расчеты и молекулярно-динамическое моделирование растворов 1-1 электролитов в ПК и интерпретация их результатов. Подготовка и представление научных докладов на конференциях, написание большинства статей выполнено автором лично.

Формулирование цели, задач исследования, планирование эксперимента, расчеты, обсуждение результатов и формулирование итогов – совместно с научным руководителем к.х.н., проф. О. Н. Калугиным.

**Публикации и апробации работы.** По теме диссертационной работы опубликовано 10 статей и 11 тезисов. По результатам, полученным в работе, сделаны доклады на следующих всеукраинских и международных конференциях: XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Казань, 2003), III Всеукраинской Конференции молодых ученых и студентов по актуальным вопросам химии (г. Харьков, 2005), JCF Fruhjahrssymposium 2006, 8<sup>th</sup> young scientist's conference on chemistry (г. Констанц (Германия), 2006), International conference "Modern physical chemistry for advanced materials (devoted to the 100th anniversary of the birth of Professor Nikolai Izmailov)" (г. Харьков, 2007), XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (г. Суздаль (Россия), 2007), XVII Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, посвяченій 90-річчю заснування Національної академії наук України (г. Львов, 2008), Научно-технической конференции "Молодежный электрохимический форум - 2009" (г. Харьков, 2009), VIII Всеукраинской конференции молодых ученых, студентов и аспирантов по актуальным вопросам химии, посвященной 55-летию НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины (г. Харьков, 2010), XVIII Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених в рамках Міжнародного року хімії ООН (г. Харьков, 2011), VI Українському з'їзді з електрохімії (м. Дніпропетровськ, 2011), XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Москва, 2013),

Другій Міжнародній конференції «Прикладна фізико-неорганічна хімія» (м. Севастополь, 2013).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести разделов, выводов, списка литературы (148 источников), 4 приложений. Общий объем диссертации составляет 158 страниц. Работа содержит 28 рисунков и 31 таблицу.

# РАЗДЕЛ 1

## РАСТВОРЫ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ КАК ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

### 1.1 Литий ионные аккумуляторы как химические источники тока

Теоретически химический источник тока (ХИТ) можно построить на основе любой окислительно-восстановительной реакции, которая в этом случае будет называться токообразующей. Лучшими материалами-восстановителями для изготовления отрицательного электрода (анода) в ХИТ следует признать щелочные металлы, а среди щелочных металлов – литий, обладающий самым отрицательным электродным потенциалом ( $-3.045$  В в водном растворе), самой высокой удельной энергией ( $11.8$  Вт·ч/г) и высокой удельной емкостью ( $3.86$  А·ч/г). Впервые интерес к разработке источников тока с использованием металлического лития проявился в 60-е годы, а появление на рынке первых ХИТ нового типа – литиевых гальванических элементов с апротонными неводными растворами электролита относится к началу 70-х годов.

За прошедшие десятилетия литиевые ХИТ из теоретически возможных стали повседневной реальностью. Все промышленно развитые страны наладили многомиллионный выпуск таких элементов.

Развитие техники, которая сделала качественный прыжок во второй половине XX века, существенно повысило требования к источникам электрической энергии. Появление интегральных схем и других полупроводниковых элементов значительно уменьшило размеры электронных приборов и вызвало необходимость создания компактных источников тока, т.е. электрохимических устройств с высокой удельной плотностью энергии. Возникновение бытовых приборов длительного использования (электронные часы, калькуляторы, мобильные телефоны и др.), разработка эффективных кардиостимуляторов поставили задачу

повышения времени сохранения и непрерывной работы источников питания: потребность в электрохимических устройствах, способных сохранять заряд и работать непрерывно годами. Повысились требования к температурному интервалу работоспособности; например, приборы системы мониторинга окружающей среды должны работать в температурном интервале от 223 К до 323 К. Кроме этого, повышение дефицита цветных металлов, особенно серебра, потребовало замены материалов в таких источниках питания. В связи с этим дальнейшее усовершенствование традиционных ХИТ с водными электролитами не смогло обеспечить возрастающие потребности новой техники. Решение этих задач стало возможным после создания ХИТ с электролитами на основе апротонных диполярных растворителей, поскольку было показано, что наиболее энергоемкие анодные материалы (металлы I, II, и III групп периодической системы), и в первую очередь литий, устойчивы в таких растворителях и способны анодно растворяться [1].

Диполярные апротонные растворители (ДАР) – органические соединения, которые не содержат в своей молекуле подвижного атома водорода, например,  $\gamma$ -БЛ, 1,2-ДМЭ, 1,3-диоксолан, метилформиат, ПК, тетрагидрофуран и др. В электролитах на основе этих растворителей металлический литий может сохраняться на протяжении многих лет, а электроды из этого металла практически являются равновесными. В частности, его потенциал подчиняется уравнению Нернста в широком интервале концентраций ионов лития, не зависит от перемешивания раствора, быстро возвращается в исходное значение после малых катодных и анодных поляризаций. Использование таких растворителей привело к образованию нового класса ХИТ, которые имеют удельные характеристики, существенно более высокие, чем традиционные водные системы.

Несмотря на большое количество неводных растворителей, далеко не все из них могут использоваться в ХИТ [2]. Для рационального использования неводных электролитных растворов в ХИТ к растворителю

предъявляется ряд требований [3]: а) инертность по отношению к заряженной поверхности катода и анода; б) низкая вязкость, которая не сильно возрастает при понижении температуры; в) высокая диэлектрическая проницаемость (не ниже 20); г) способность растворять соли до необходимой концентрации; д) широкий интервал жидкого состояния. Отдельное внимание уделяется сочетанию высокой диэлектрической проницаемости и низкой вязкости растворителя (первое свойство необходимо для того, чтобы растворенная в нем соль диссоциировала на ионы, а второе – чтобы полученный в результате этого раствор электролита имел достаточно высокую электропроводность) [4]. Единого растворителя, который бы удовлетворял всему ряду данных требований не существует, поэтому целесообразно использовать смеси растворителей, которые имеют необходимые свойства. Одной из них является смесь пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном. ПК имеет широкий интервал жидкого состояния (231.25 – 514.85 К [5]), большое значение диэлектрической проницаемости ( $\epsilon \approx 65$  [5]), однако является очень вязкой жидкостью ( $\eta=2.51$  сП [5]), а 1,2-ДМЭ в свою очередь имеет небольшое значение вязкости ( $\eta=0.41$  сП [6]), но и небольшое значение ДП ( $\epsilon = 7.2$  [7]). Такие их свойства являются определяющими для использования смеси ПК с 1,2-ДМЭ в ХИТ и исследования с различными электролитами.

При выборе электролита необходимо учитывать следующие требования [3]: а) соль должна иметь высокую растворимость и хорошо диссоциировать в неводной среде, а сольватированные ионы проявлять высокую подвижность в этой среде; б) соль не должна взаимодействовать с растворителем и другими компонентами ячейки с образованием газообразных и агрессивных продуктов; в) соль должна быть не токсичной и оставаться стабильной к термически индуцированным реакциям.

Особенностью органических и неорганических неводных растворителей является то, что галогениды лития, например, в них обычно нерастворимы, поэтому для изготовления электролита приходится

использовать сложные комплексные соли лития, которые растворяются лучше. К таким солям относятся перхлорат лития  $\text{LiClO}_4$ , тетраалюминат  $\text{LiAlCl}_4$ , тетрафтороборат  $\text{LiBF}_4$ , гексафторфосфат  $\text{LiPF}_6$ , гексафторарсенат  $\text{LiAsF}_6$  и некоторые другие соли лития с большими сложными органическими анионами ( $\text{LiBOB}$  и  $\text{LiTFSI}$ ). Требования к электролитам предъявляются очень высокие, в частности отсутствие примесей, в первую очередь – воды.

## 1.2 Физико-химические свойства растворов литиевых солей в апротонных растворителях

Для систем, которые используются в химических источниках тока, огромное значение имеют величины удельной электрической проводимости. Из значений удельной электрической проводимости ( $\kappa$ ) можно определить величины молярной ЭП ( $\Lambda$ ). На значения предельной молярной электрической проводимости электролитов ( $\Lambda_0$ ) и ионов ( $\lambda_0^i$ ) большое влияние оказывает вязкость растворителя ( $\eta$ ), а на величины констант ассоциации ( $K_A$ ) электролитов в растворах – диэлектрическая проницаемость растворителя ( $\epsilon$ ). В свою очередь из значений  $\Lambda$  как раз и можно получить величины ПМЭП электролитов и ионов и  $K_A$ . В работе и проведен подробный анализ  $\Lambda_0$ ,  $\lambda_0^i$  (а из них – числа переноса ионов  $t^+$  и  $t^-$ ) и констант ассоциации электролитов, полученных экспериментальным путем.

В литературе достаточно много внимания уделяется растворам литиевых солей в апротонных диполярных растворителях и их смесях, многое было исследовано еще до начала 21 века, но интерес к этим объектам не иссякает и до сих пор. В работе был проведен широкий литературный поиск по интересующим нас системам, их свойствам (для некоторых растворов были изучены их плотности  $d$  и плотности растворителей  $d_0$ ) и эти данные приведены в табл.1.1.

Таблица 1.1

Данные по растворам 1-1 электролитов в ДАР и их смесях, которые  
были исследованы в литературе

№	растворители	электролиты	интерв. тем-ры	интервал кон-ций	определяемые параметры	[ ]
1	2	3	4	5	6	7
1	ПК+1,2-ДМЭ	LiClO <sub>4</sub> , LiAsF <sub>6</sub> и другие	25°C	0.01- 1·10 <sup>-4</sup> моль/дм <sup>3</sup>	$\Lambda$ , $\lambda_0^i$ , $\Lambda_0$ , $K_A$ , $d_0$ , $\varepsilon$ , $\eta$ , $K_A^{Bjerum}$	8
2	ПК, $\gamma$ -БЛ, ПК+1,2-ДМЭ, $\gamma$ -БЛ+1,2- ДМЭ	LiAsF <sub>6</sub> , LiClO <sub>4</sub> , Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> , Bu <sub>4</sub> NCl, Bu <sub>4</sub> NBPh <sub>4</sub>	25°C	1·10 <sup>-3</sup> - 2·10 <sup>-2</sup> моль/дм <sup>3</sup>	$\Lambda$ , $\lambda_0^i$ , $K_A$ ; $\Lambda_0$ и $\lambda_0\eta$ смеси, $\varepsilon$ , $d_0$ , $\eta$ , $\kappa$	9
3	ПК	LiClO <sub>4</sub> и другие	25°C		ИК спектры (1000- 600 см <sup>-1</sup> )	10
4	$\gamma$ -БЛ	LiBF <sub>4</sub> , LiPF <sub>6</sub> , LiAsF <sub>6</sub> , LiTFSI	25-55°C	0.1-1.5 М	$d_0$ , $\eta$	11
	ПК	LiTFSI	25°C		$\Lambda$	
5	ПК	LiBF <sub>4</sub> , LiPF <sub>6</sub> и другие	25°C	1·10 <sup>-3</sup> -1 моль/дм <sup>3</sup>	$\kappa$ , $\Lambda$ , $\Lambda_0$ , $\lambda_0^i$ , $\lambda_0\eta$ , $K_A$	12
6	ПК	LiCl, LiClO <sub>4</sub> , и другие	25°C	1·10 <sup>-4</sup> - 1·10 <sup>-2</sup> моль/дм <sup>3</sup>	$\Lambda$ , $\Lambda_0$ , $\lambda_0^i$	13
7	ПК, $\gamma$ -БЛ, 1,2- ДМЭ и другие	LiClO <sub>4</sub> , LiAsF <sub>6</sub> , LiBF <sub>4</sub> , LiCl, LiBr, LiI, LiNO <sub>3</sub> , LiBPh <sub>4</sub> , LiSCN	25°C		$K_A$ (по разл. методам)	14
8	ПК+ 1,2-ДМЭ (1:1)	LiBF <sub>4</sub> , LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> , LiClO <sub>4</sub> , Li(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N, LiAsF <sub>6</sub> , LiPF <sub>6</sub> , LiSO <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N	25°C		$\kappa$ , $\Lambda_0$ , $\Lambda_0\eta$ , $\eta$	15
9	ПК	LiClO <sub>4</sub>	25°C	9.5·10 <sup>-4</sup> - 0.4 М	$\Lambda$ , $t^+(\text{Li})$	16
10	$\gamma$ -БЛ, тетра- гидрофуран	LiAsF <sub>6</sub> , LiBF <sub>4</sub>	-40- +50°C	0,34-2,25 моль/л	$\kappa$ , $\Lambda$	17
11	ПК+ этилацетат	LiClO <sub>4</sub>	10-50°C		растворимость	18
12	метилацетат	LiClO <sub>4</sub> , LiBF <sub>4</sub>	273-323 К	6·10 <sup>-7</sup> - 1·10 <sup>-4</sup> моль/л	$\Lambda$ , $K_A$	19

Продолжение табл. 1.1

1	2	3	4	5	6	7
13	γ-БЛ	LiClO <sub>4</sub>	223-348 К	4·10 <sup>-3</sup> -2.9 моль/л	η, d, A, κ	20
14	смеси раство- рителей	LiClO <sub>4</sub> , LiAsF <sub>6</sub> , LiBr, LiTFSI	25°C		η, d, κ	21
15	ПК, γ-БЛ, ацетонитрил	LiClO <sub>4</sub> , LiAsF <sub>6</sub>	25°C	1·10 <sup>-3</sup> -1·10 <sup>-2</sup> моль/л	A, K <sub>A</sub>	22
16	ПК и другие	LiClO <sub>4</sub> , LiSCN			спектры	23
17	диметил- формаид	LiClO <sub>4</sub>	25°C		η, d, κ	24
18	ПК+этилен- карбонат, ди- этилкарбонат или диметил- карбонат	LiClO <sub>4</sub>	-30 - +60°C	0.82 М	η, κ, спектры	25
19	ПК	LiClO <sub>4</sub> и другие	25°C	1.4·10 <sup>-3</sup> - 1.5·10 <sup>-2</sup> моль/дм <sup>3</sup>	A <sub>0</sub> , K <sub>A</sub>	26
20	ПК	LiClO <sub>4</sub> и др.	-45-25°C	1 М	A	27
21	ПК и другие	LiClO <sub>4</sub> , LiSCN и другие	25°C	(1.4-19)·10 <sup>-3</sup> моль/дм <sup>3</sup>	A <sub>0</sub> , K <sub>A</sub> , A <sub>0(расчет.)</sub>	28
22	ПК	LiClO <sub>4</sub> и другие	25°C		A <sub>0</sub> , K <sub>A</sub> , λ <sub>0</sub> <sup>i</sup>	29
23	ПК и другие	LiC <sub>2</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> , LiCF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> и др.	25°C	(0.4-4)·10 <sup>-3</sup> моль/дм <sup>3</sup>	A <sub>0</sub> , K <sub>A</sub> , λ <sub>0</sub> <sup>i</sup>	30
24	1,2-ДМЭ	LiBF <sub>4</sub>	-45– 25°C	0.5·10 <sup>-4</sup> –4.5 М	A <sub>0</sub> , K <sub>A</sub>	31
25	ПК+ДЭК, ПК+этилкар- бонат	LiBF <sub>4</sub> , LiPF <sub>6</sub> , LiBOB, Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> , Et <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	-40 – 60°C	0.2-1.5 моль/кг	η, κ	32
26	ПК+этил- ацетат	LiBOB	-80 – 60°C	0.1-0.8 моль/кг	κ, ε	33
27	ПК, γ-БЛ и другие	LiCl, LiBr, LiI, LiClO <sub>4</sub> и др. 1-1 электролиты	25°C		A <sub>0</sub> , λ <sub>0</sub> <sup>i</sup> , K <sub>A</sub>	34
28	ПК, γ-БЛ, ПК+ДМЭ	LiClO <sub>4</sub> , LiBF <sub>4</sub> , LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> и др.	25°C	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-4</sup> моль/дм <sup>3</sup>	λ <sub>0</sub> <sup>i</sup>	35
29	ПК, γ-БЛ и другие	LiClO <sub>4</sub> , Et <sub>4</sub> NBr	-30 – 10°C		A <sub>0</sub> , K <sub>A</sub>	36

Как видно из табл. 1.1, до сих пор основное внимание уделялось системам литиевый электролит - дипольный апротонный растворитель, как правило, при 298.15 К [8-10, 12-16, 21-24, 26, 28-30]. В некоторых работах [11, 17-20, 25, 27] были проведены исследования в небольшом температурном интервале, но при одной концентрации, либо в растворах с высокой концентрацией электролита [32, 33].

Растворы литиевых солей в ПК фрагментарно были изучены с помощью молекулярно-динамического моделирования и спектрального анализа.

Так, по результатам проведенных в работе [37] исследований установлено, что наблюдаемые в спектре  $\gamma$ -БЛ изменения при растворении солей лития обусловлены поглощением молекул растворителя, взаимодействующих как с неассоциированными ионами лития, так и с ионами лития, входящими в состав различных ионных ассоциатов. Авторами установлено, что в молекуле  $\gamma$ -БЛ происходит распад диполь-дипольных ассоциатов, реализующихся в чистой жидкости. Сделан вывод о том, что в растворах  $\text{LiBF}_4$  и  $\text{LiClO}_4$  в  $\gamma$ -БЛ ионы ассоциированы слабо и заметное количество контактных ионных пар появляется лишь в концентрированных растворах. Установлено, что в растворах  $\text{LiBF}_4$  и  $\text{LiClO}_4$  в  $\gamma$ -БЛ при понижении температуры степень ассоциации ионов снижается, тогда как в растворах  $\text{LiNO}_3$  и  $\text{LiNCS}$ , напротив, возрастает; содержание же ионных пар в растворах  $\text{LiBF}_4$  изменяется на 3 %, а в растворах  $\text{LiNO}_3$  на 3.6 % при изменении температуры на 10 К.

Авторами [38] показано, что расщепление полосы поглощения  $\nu_4$  перхлорат-аниона в растворах  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  обусловлено понижением симметрии аниона при взаимодействии его с катионом с образованием контактных ионных пар [39]. Интенсивность расщепления полос, пропорциональная концентрации ассоциированных анионов в  $\text{ClO}_4^-$  в растворе не велика, и доля контактных ионных пар не превышает 4 %. Эти результаты согласуются с полученными при расчете констант ассоциации по данным измерений электрической проводимости указанных растворов [5].

Понижение же температуры исследованных растворов приводит к ослаблению межионного взаимодействия в растворе и к понижению доли либо ионных пар (в растворах  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ ,  $\text{KNCS}$ ,  $\text{NaNCS}$ ), либо более сложных ионных ассоциатов (в растворах  $\text{LiNCS}$  и  $\text{Ca}(\text{NCS})_2$ ). Сопоставление характера ассоциации ионов в растворах перхлоратов и тиоцианатов соответствующих металлов показывает существенно большую долю как ассоциированных ионов, так и многообразие образующихся ионных ассоциатов в случае растворов тиоцианатов, что обусловлено большой электронодонорной способностью аниона  $\text{NCS}^-$  по сравнению с  $\text{ClO}_4^-$  [40].

В работе [41] было проведено молекулярно-динамическое (МД) моделирование чистых растворителей ПК и 1,2-ДМЭ и растворов  $\text{LiBF}_4$  в них с различной концентрацией соли. Авторами установлено, что структура первой сольватной оболочки (ПСО) иона лития определяется его взаимодействием с атомами кислорода молекул 1,2-ДМЭ и ПК в чистых растворителях.

В результате МД моделирования бесконечно разбавленного раствора  $\text{Li}^+$  в ПК было установлено, что координационное число (КЧ)  $\text{Li}^+$  равно 6, в то время как ПСО  $\text{Li}^+$ , состоящая из 5 молекул ПК, практически не наблюдается.

Для 1.0 М растворов  $\text{LiBF}_4$  в смесях ПК с 1,2-ДМЭ авторами [41] утверждается, что структура ПСО, в первую очередь, определяется взаимодействием  $\text{Li}^+$  с кислородом ПК, а во вторую – за счет взаимодействия с атомами фтора тетрафтороборат-иона. Молекулы 1,2-ДМЭ не участвуют в образовании ПСО лития в данных смесях.

Важно также отметить, что в смесях ПК с 1,2-ДМЭ ион  $\text{BF}_4^-$  координируется с ионом лития через два атома фтора (поскольку на один атом бора, входящего в ПСО лития, количество атомов фтора превышает 1.5).

По результатам МД моделирования авторами [41] сделан вывод о том, что в бесконечно разбавленных и децимолярных растворах  $\text{LiBF}_4$  в смесях ПК с 1,2-ДМЭ координационное число катиона реализуется за счет 6 молекул ПК, как и в чистом растворителе. В 1.0 М растворе также имеет место преимущественная сольватация, однако в ПСО  $\text{Li}^+$  входят как молекулы ПК, так и противоионы. Авторами также установлено, что с увеличением концентрации соли уменьшается среднее координационное число катиона (для бесконечно разбавленных растворов оно равно 6, а для 1.0 М – 5).

В соответствии с данными спектроскопических исследований, первая координационная сфера  $\text{Li}^+$  может содержать до 4 молекул ПК. Однако, в работе [42] было установлено, что результаты, полученные с помощью спектроскопических методов (ИК спектроскопия), дают заниженное значение для КЧ  $\text{Li}^+$  в ПК. В работе [43] указывается на существование КЧ равного 6.2, но авторы работы [23] подвергают подобное значение сомнению, аргументируя это невозможностью расположения такого количества молекул ПК в ПСО  $\text{Li}^+$  в виду большого размера молекулы ПК. В результате моделирования авторами [41] было установлено, что объем ПСО  $\text{Li}^+$  достаточен для одновременного нахождения 6 молекул ПК без стерических затруднений.

В статье [42] приведены данные о сольватационной структуре  $\text{Li}^+$  в растворах  $\text{LiPF}_6$  в ПК (мольная доля = 10%), определенной с помощью рассеяния нейтронов с замещением  $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ . Значение КЧ составило 4.5

В электролитных системах на основе смесей ПК с 1,2-ДМЭ ассоциация и ион-молекулярные взаимодействия происходят за счет как обоих растворителей, так и ионов, присутствующих в растворе.

Так, в статье [44] было показано, что  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  сольватируются в 1,2-ДМЭ меньше чем  $\text{Li}^+$ . Был получен радиус наибольшего сближения (0.825 нм). Координационное число  $\text{Li}^+$  в 1,2-ДМЭ равно 2, и ион координируется одной бидентантной молекулой 1,2-ДМЭ. В смесях с большим количеством

эфира (1,2-ДМЭ)  $Vu_4NClO_4$  образует агрегаты, структуры которых должны содержать самое малое квадруполь.

Одним из определяющих свойств химических источников тока является внутреннее сопротивление, которое непосредственно зависит от электрической проводимости (ЭП) электролита. Для прогноза ЭП растворов, используемых в ХИТ необходимо знание величин и температурной зависимости предельной молярной ЭП и ассоциации электролита, а также возможность их прогнозирования для электролитов и отдельных ионов, которые могут использоваться в ХИТ, исходя из информации о компонентах раствора, температуры и концентрации.

Таким образом, актуальной задачей современной физической химии остается получение информации о поведении электролитов и ионов его составляющих в апротонных диполярных растворителях или их смесях в широком интервале температур и концентраций.

### 1.3 Современные теоретические представления об ионной ассоциации в электролитных растворах

С точки зрения статистической механики перед теорией растворов электролитов стоит задача объяснить макроскопические свойства многочастичных систем, какими являются растворы электролитов, на основании знаний о структуре и силах взаимодействия между частицами. Этот общий статистико-механический подход в применении к электролитным растворам имеет свою специфику. Так как взаимодействия в электролитных системах сложны и многообразны, то в настоящее время четко разделяют три уровня теоретического описания жидких ион-молекулярных систем электролитных растворов.

Уровень Шредингера заключается в решении уравнения Шредингера для макроскопической системы. Это наиболее глубокий и фундаментальный

подход. При современном уровне развития вычислительных возможностей решение такого уравнения за приемлемый срок невозможно.

На уровне Борна-Опенгеймера электролитная система рассматривается как взаимодействующие друг с другом молекулы и ионы. Все взаимодействия при этом описываются уравнениями классической механики. Из-за сложности взаимодействия результирующие уравнения для описания макроскопических свойств не вводятся в аналитическом виде и требуют знания таких характеристик ион-молекулярных и ион-ионных взаимодействий, которые очень трудно или практически невозможно получить экспериментально, поэтому этот уровень на сегодняшний день является предельным.

Такие факторы как существенная неоднородность межчастичных взаимодействий в сочетании с высокой плотностью и подвижностью частиц электролитного раствора ограничивают применение уровней Шредингера и Борна-Опенгеймера для теоретического прогнозирования свойств электролитных растворов, особенно неводных.

На уровне МакМиллана-Майера раствор электролита рассматривается как ионная плазма, погруженная в диэлектрическую и вязкую среду.

Преимущества уровня МакМиллана-Майера заключаются в простоте описания электролитных растворов и в возможности сочетания этой простоты описания с учетом сольватационных эффектов в растворах 1-1 электролитов в неводных растворителях.

Благодаря работам Фридмана [45] и Бартеля [46], уровень описания МакМиллана-Майера получил дальнейшее развитие в направлении учета сольватационных эффектов.

С учетом уровня МакМиллана Майера ионная ассоциация электролитных растворов описывается несколькими функциями.

Ионная ассоциация в растворах обычно рассматривается в свете взаимодействий ион-растворитель, растворитель-растворитель и ион-ион. Характер этих взаимодействий отражается на термодинамических свойствах

растворов (свободная энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, теплоемкость, объем и т.д.), а также определяет подвижность ионов, способность к образованию агрегатов, ассоциатов и т.д.) [47].

При переходе от водных растворов к неводным было установлено, что ионофоры, полностью диссоциированные в воде не являются сильными электролитами в неводных средах. Возникло представление об ассоциации ионов электролита в его концентрированных растворах и в средах с диэлектрическими проницаемостями меньшими, чем у воды, за счет кулоновского взаимодействия.

Существует несколько методов количественного описания ионной ассоциации, которая для простейшего 1-1 электролита задается уравнением



Впервые теоретическое обоснование ассоциации было сделано Семенченко [48], который постулировал, что ассоциация наступает, если энергия кулоновского взаимодействия двух ионов становится больше их средней кинетической энергии:

$$\frac{e_0^2}{r\varepsilon} > \frac{3}{2}kT, \quad (1.2)$$

где  $e_0$  - заряд электрона,  $r$  - размер иона,  $k$  - константа Больцмана.

Полученное им выражение для константы ассоциации ( $K_A$ )

$$K_A = \frac{27}{32\pi} \left( \frac{kT}{e_0^2} \right) \quad (1.3)$$

является грубым приближением и плохо согласуется с экспериментом. От дальнейшего развития своей теории Семенченко отказался, считая более совершенной теорию Бьеррума [48], которая появилась немного позже. Исходя из бинарной функции распределения двух разноименно заряженных ионов, ассоциация описывается уравнением:

$$W(r) = 4\pi n \exp\left(-\frac{e_0^2}{\varepsilon kTr}\right) r^2. \quad (1.4)$$

Эта функция имеет минимум при  $r = q = e_0^2 / 2kT\varepsilon$ . Ассоциированными считаются ионы, расстояние между центрами которых меньше  $q$ . При выводе

выражения для константы ассоциации сделано допущение  $a=1$  (полная диссоциация, т.е. небольшая ассоциация). Выражение для константы ассоциации имеет вид:

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{1000} \left( -\frac{e_0^2}{\varepsilon kT} \right) Q(b), \quad (1.5)$$

$$Q(b) = \int_2^b e^b b^{-4} db, \quad (1.6)$$

$$b = e_0^2 / \varepsilon kTa, \quad (1.7)$$

где  $a$  - параметр, который характеризует расстояние наибольшего сближения ионов,  $N_A$ - число Авогадро.

При использовании аппарата функций радиального распределения вероятность нахождения всех частиц  $j$  около выбранного иона  $i$  можно выразить через интеграл

$$\int_0^\infty 4\pi n_j g_{ij}(r) w(r) r^2 dr, \quad (1.8)$$

где  $n_j$  – плотность частиц сорта  $j$ ,  $g_{ij}(r)$  – функция радиального распределения,  $w(r)$  – весовая функция, которая определяет вес спаренного состояния в зависимости от межионных расстояний. Используя потенциал средней силы во втором приближении Дебая-Хюккеля и ступенчатый вид зависимости  $w(r)$

$$w(r) = \begin{cases} 1, & a \leq r \leq R, \quad a = r_+ + r_- \\ 0, & r > R \end{cases}, \quad (1.9)$$

константу ассоциации можно записать в следующем виде [38]

$$K_{Ass} = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_a^R r^2 \exp(l/r) dr. \quad (1.10)$$

Бьеррум допустил [48], что верхняя граница интегрирования  $R$  должна равняться половине длины Ландау  $R = l/2 = \frac{z_i z_j e^2}{8\pi \varepsilon \varepsilon_0 kT}$ ,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая

константа в вакууме. Таким образом, допущение Бьеррума в терминах весовой функции означает, что  $w(r)=1$  при межионных расстояниях от  $a$  до

$l/2$  в других случаях. С учетом этого выражение для  $K_A$  получает вид

$$K_{Ass} = \frac{4\pi N_A}{1000} a^3 \frac{b^3}{6} \left[ e^2 - E_i(2) + E(b) - \frac{e^2}{b^3} (2 + b + b^2) \right], \quad (1.11)$$

где  $b=l/a$ ,  $E_i(x)$  – экспонентный интеграл.

Теория Бьеррума проверялась, главным образом, на основании данных об электрической проводимости.

Экспериментальные методы изучения ионной ассоциации в растворах условно разделяют на две группы: методы, направленные на исследования ионных равновесий в растворах, которые позволяют определить  $K_A$  и методы не прямой оценки ассоциации по коэффициентам активности.

Теория Бьеррума [48] имеет и ряд недостатков:

1) она точна только для разбавленных растворов и сильных кулоновских взаимодействий;

2) она неправильно описывает поведение электролитных растворов со связанными состояниями при больших плотностях;

3) модификация термодинамических функций с помощью связанных состояний не следует из основных соотношений, найденных в рамках равновесной статистической механики.

Более обоснованный выбор весовой функции спаренного состояния  $w(r)$  ограниченной примитивной модели, которая обеспечивает равенство осмотических давлений электролитного раствора для физической (без ассоциации) и химической (с ассоциацией) моделей электролитного раствора, сделан Эбелингом [49]. По Эбелингу весовая функция является монотонно убывающей, межйонные расстояния которой асимптотически приближаются к нулю при  $r \rightarrow \infty$

$$w(r) = 1 - \exp(-2l/r) + (l/r)^2 \exp(-2l/r). \quad (1.12)$$

Для констант ассоциации Эбелинг получил выражение

$$K_A^{Coul}(a) = \frac{4\pi N_A}{1000} a^3 \sum_{m=2}^{\infty} \frac{b^{2m}}{(2m)!(2m-3)}, \quad (1.13)$$

где  $b = \frac{e_i e_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T x}$ ;  $e_i, e_j$  – заряды ионов.

Упомянутые выше теории рассматривают самую простую модель раствора электролита – твердые заряженные сферы в диэлектрическом континууме, при этом молекулярная структура растворителя во внимание не принимается. Единственной характеристикой растворителя в этих теориях выступает диэлектрическая проницаемость. Однако, для растворителей с одинаковыми значениями  $\epsilon$  величины  $K_A$  для одного и того же электролита часто отличаются, что обусловлено влиянием других факторов. В большинстве теорий парные модельные потенциалы используют только кулоновские взаимодействия, но сами эти теории при низких диэлектрических проницаемостях дают близкие значения.

Кремпом и Безкровным [50] в рамках физической модели предложено описание связанных ионных состояний путем распределения второго вириального коэффициента на свободную (взаимодействующие ионы) и связанную (ионные ассоциаты) части. Для такого разложения используют энергетический подход, который предполагает существование ионной пары, если

$$\frac{p^2}{2\mu} + W_{ij}(r) \leq 0, \quad (1.14)$$

где  $p$  – относительный импульс ионов  $i$  и  $j$ ,  $\mu$  – их относительная масса,  $W_{ij}(r)$  – парный межйонный потенциал. Для весовой функции авторы получили уравнение

$$w(r) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{-W_{ab}(r)/kT} e^{-t} \cdot t^{1/2} dt. \quad (1.15)$$

Исходя из химической картины раствора, когда ионы считаются новой частицей, получено следующее выражение для концентрационной константы ассоциации

$$\tilde{K}_{Ass} = 2\pi \sum_{n=2}^{\infty} \int_R^{\infty} \frac{(-W_{ab}(r)/kT)^{n+3/2}}{\Gamma(3/2+1+n)} r^2 dr, \quad (1.16)$$

где  $\Gamma(3/2+1+n)$  – полная гамма - функция,  $R$ - максимальное расстояние между ионами в ионной паре.

К сожалению, только электростатические взаимодействия не учитывают сольватационные эффекты при ассоциации.

## Выводы к разделу 1

Литературный поиск показал фрагментарность данных по электрической проводимости и ассоциации в системах 1-1 электролитов в апротонных диполярных растворителях и их смесях в широком интервале температур.

С другой стороны, несовершенство современных теорий ион-молекулярных систем не позволяет количественно предсказать изменение свойств растворов 1-1 электролитов в апротонных диполярных растворителях с изменением температуры и концентрации растворенных веществ, так и с изменением компонентов растворов.

Поскольку одним из свойств, определяющих функционирование химических источников тока, является внутреннее сопротивление, которое непосредственно зависит от ЭП электролита, актуальным остается экспериментальное исследование температурной зависимости предельной молярной ЭП и ассоциации электролита, а также возможность их прогнозирования для электролитов и отдельных ионов, которые могут использоваться в ХИТ, исходя из информации о компонентах раствора, температуры и концентрации.

## РАЗДЕЛ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Подготовка объектов исследования

#### 2.1.1 Очистка растворителей

*Пропиленкарбонат* (1,2 - пропиленкарбонат, 4 - метил - 1,3 - диоксолан - 2 - он) – это циклический эфир, представляет собой стойкую бесцветную жидкость, которая при длительном хранении и в присутствии примесей принимает неприятный запах, свойственный продуктам гидролиза и разложения [29].

Пропиленкарбонат (ПК) имеет высокий дипольный момент и широкий интервал температур жидкого состояния, но наряду с этим обладает слишком большой вязкостью (физико-химические параметры пропиленкарбоната при 298.15 К приведены в табл. 2.1).

Пропиленкарбонат очищали по методике [51].

ПК квалификации "For synthesis" (MERCK) в течение двух часов кипятили под вакуумом с безводным оксидом кальция, а затем перегоняли. После измерения ПК выдерживали в течение нескольких суток над предварительно прокаленными цеолитами с диаметром пор  $\approx 0.4$  нм, затем снова перегоняли при пониженном давлении. Чистоту растворителя контролировали по удельной электропроводности ( $\kappa_{298.15\text{ К}} = 2 \cdot 10^{-8}$  См/см,  $\kappa_{298.15\text{ К}}^{\text{lim}} = 1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-8}$  См/см [52, 29]), содержание воды определяли методом кулонометрического титрования по К. Фишеру (не более 0.003 %).

Как видно из табл. 2.1, физико-химические свойства ПК, взятые из различных литературных источников, при 298.15 К достаточно хорошо согласуются между собой.

Таблица 2.1

## Физико-химические свойства пропиленкарбоната при 298.15 К

$T_{пл}, K$	$T_{кип}, K$	$d, г/см^3$	$\varepsilon$	$\eta, сП$	$\mu, D$	$g_k$	$\kappa, См/см$	[ ]
224.35	515.15	1.200	64.92	2.53	4.81			3
–	–	1.1995	64.92	2.53	–	–	$2 \cdot 10^{-8}$	8
224.15	515.15	1.2001	64.9	2.511			$1.1 \cdot 10^{-7}$	26
223.95	514.85	1.1993	64.92	2.513	4.98	1.01	$< 3 \cdot 10^{-8}$	29
218.75	515.85		66.12*	2.7894*				32
		1.189	64.92	2.513			$0.9 \cdot 10^{-7}$	36
223.15	515.15	1.1995	65.16	2.512	–	–	$1 \cdot 10^{-7}$	52
–	–	1.1978	65.16					53
224.15	514.15	1.1995	64.9	2.513	4.94	1.01	–	54
	515.15	1.198						55
223.95	514.85	1.199	64.7	2.50			$(2-3) \cdot 10^{-8}$	56
			65.0					57
			64.92			1.01		58
			65.1					59
			64.98					60
		1.1997	64.98	2.53				61
		1.19986		2.51				62
		1.1988	64.40	2.471			$0.73 \cdot 10^{-6}$	63
223.95	514.85		64.9					64
		1.1998	64.92	2.513			$9 \cdot 10^{-8}$	65
			65.5		5.36			66

\* – значения при температуре 293.15 К.

Молярная масса ПК составляет 102.09 г/моль, а показатель преломления  $n_D = 1.4194$  [53].

Физико-химические свойства пропиленкарбоната ( $d$ ,  $\eta$ ,  $\varepsilon$ ) в широком интервале температур находили с помощью следующих полиномов, описанных Бартемом с сотр. в работе [67]:

$$1/d = 0.81527 + 0.7149 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0.459 \cdot 10^{-6} \cdot t^2, \quad (2.1)$$

$$\eta = \exp(5.3665 - 4.234 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 0.87 \cdot 10^6 \cdot T^{-2}), \quad (2.2)$$

$$\varepsilon = -33.09 + 36.65 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} - 2.21 \cdot 10^6 \cdot T^{-2}, \quad (2.3)$$

где  $T$  и  $t$  – температура в шкале Кельвина и Цельсия соответственно.

Поскольку полином для ДП, представленный в работе [67], описывает зависимость в интервале температур только до 338.15 К, а проводили исследования в более широком интервале температур (до 398.15 К), было использовано другое уравнение, описанное далее в разделе 2.2).

Для описания температурной зависимости времени диэлектрической релаксации ( $\tau_D$ ) использовали данные, представленные в работе [58]:

$$\tau_D = 5.294 - 0.052 \cdot t + 1.83 \cdot 10^{-4} \cdot t^2. \quad (2.4)$$

Физико-химические свойства пропиленкарбоната при различных температурах приведены в Приложении А (табл. А.1).

$\gamma$ -Бутиролактон ( $\gamma$ -БЛ) представляет собой бесцветную жидкость практически без запаха, имеет широкий интервал жидкого состояния, достаточно высокое значение дипольного момента и сравнительно небольшую вязкость (физико-химические параметры  $\gamma$ -БЛ при 298.15 К приведены в таблице 2.2.).

Таблица 2.2

**Физико-химические свойства  $\gamma$ -бутиролактона при 298.15 К**

$T_{пл}, K$	$T_{кип}, K$	$d, г/см^3$	$\epsilon$	$\eta, сП$	$\mu, D$	$\kappa, См/см$	[ ]
229.65	477.15	1.199	39.0	1.73	4.23		3
		1.1234	41.77	1.727		$2 \cdot 10^{-8}$	8
		1.1242		1.732			20
		1.12365		1.6529			21
		1.2134	41.77	1.75		$2 \cdot 10^{-8}$	22
230.05	477.95		39*	1.8615*			32
		1.120	41.77	1.727		$2.5 \cdot 10^{-7}$	36
			40.0				37
			39.0				68
		1.1243	41.78	1.75			69
			41.77				70
			41.3				71
			41.6				72

\* – значения при температуре 293.15 К.

Молярная масса  $\gamma$ -БЛ составляет 86.09 г/моль, а показатель преломления ( $n_D$ ) = 1.4348 [72].

Для очистки  $\gamma$ -БЛ (квалификации х.ч.) засыпали безводным активным оксидом алюминия на сутки (из расчета 100 г на 1 л растворителя), фильтровали, затем выдерживали несколько суток над прокаленными предварительно цеолитами с диаметром пор 0.4 нм, а затем подвергали двукратной перегонке при пониженном давлении (с температурой кипения под вакуумом 357-360 К). Чистоту растворителя контролировали по значению удельной электропроводности ( $\kappa_{298.15\text{ К}} = 3 \cdot 10^{-8}$  См/см,  $\kappa_{298.15\text{ К}}^{\text{lim}} = 2 \cdot 10^{-8}$  См/см [8, 22]), плотности (1.1240 г/см<sup>3</sup>), значение которой было взято как среднее из литературных данных [8, 61], методом кулонометрического титрования по Фишеру (наличие влаги в растворителе составляло не более 0.005 %).

Физико-химические свойства чистого  $\gamma$ -БЛ при 223-348 К описываются следующими зависимостями, описанными в работе [70]:

$$d = 1.416 - 9.845 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1.024 \cdot 10^{-8} \cdot T^2, \quad (2.5)$$

$$\eta = 61.1195 - 0.4607 \cdot T + 1.1804 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1.0175 \cdot 10^{-6} \cdot T^3. \quad (2.6)$$

Как видно из табл. 2.2 значения плотности  $\gamma$ -БЛ при 298.15 К в некоторых источниках отличаются достаточно сильно, более того, значения плотности  $\gamma$ -БЛ, рассчитанные по ур-нию (2.5) не соответствуют значениям плотности при температурах, отличных от 298.15 К, иногда встречающиеся в литературе. Плотность рассчитывали по уравнению:

$$d = 1.1488 - 9.898 \cdot 10^{-4} \cdot t. \quad (2.7)$$

Уравнение (2.7) было получено путем обработки литературных данных [20] по плотностям чистого  $\gamma$ -бутиролактона при различных температурах методом наименьших квадратов и собственного эксперимента.

Из обзора литературных данных также не было найдено значений диэлектрической проницаемости при температурах, отличных от 298.15 К, либо были значения до температуры 328.15 К, но значения, полученные из полинома, представленного в работе [70] плохо соотносятся с

литературными данными для температуры 298.15 К. Поэтому нами был проведен дополнительный эксперимент для определения плотности и диэлектрической проницаемости  $\gamma$ -БЛ в широком интервале температур (данные по экспериментам описаны далее).

Физико-химические свойства  $\gamma$ -БЛ при различных температурах приведены в Приложении А (табл.А.1).

*1,2-диметоксиэтан* (гликольдиметиловый эфир, глим, моноглим, этиленгликоля диметиловый эфир) предварительно осушенный в течение двух суток безводным хлоридом кальция очищали простой перегонкой с металлическим натрием при температуре 357.65 К. Полученный 1,2-ДМЭ выдерживали на протяжении 24 часов над безводным гидридом кальция  $\text{CaH}_2$ , затем снова перегоняли с металлическим натрием. Чистоту растворителя контролировали по удельной электропроводности ( $\kappa_{298.15 \text{ К}} = 1.7 \cdot 10^{-9} \text{ См/см}$ ,  $\kappa_{298.15 \text{ К}}^{\text{lim}} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ См/см}$  [7]) и методом кулонометрического титрования по Фишеру (наличие влаги в растворителе составляло не более 0.01 %).

Таблица 2.3

**Физико-химические свойства 1,2-диметоксиэтана при 298.15 К**

$T_{\text{пл}}, \text{ К}$	$T_{\text{кип}}, \text{ К}$	$d, \text{ г/см}^3$	$\varepsilon$	$\eta, \text{ сП}$	$\kappa, \text{ См/см}$	[ ]
				0.42	$1.23 \cdot 10^{-8}$	6
		0.8612	7.20	0.4555	$2 \cdot 10^{-8}$	8
		0.8621	7.2	0.455	$2 \cdot 10^{-9}$	9
		0.86079		0.4027		21
		0.86123		0.404		62
		0.8612	7.07	0.407		69
220.15	357.65	0.8612	7.08	0.41		73

Молярная масса 1,2-ДМЭ составляет 90.12 г/моль, а показатель преломления  $n_D = 1.4383$  [6].

Физико-химические свойства чистого 1,2-ДМЭ при температурах 278.15-348.15 К описаны следующими уравнениями [7]:

$$d = 1.2009 - 1.1387 \cdot 10^{-3} \cdot T, \quad (2.8)$$

$$\varepsilon = 15.3879 - 0.0281 \cdot T, \quad (2.9)$$

$$\eta = 1.3453 - 3.17 \cdot 10^{-3} \cdot T. \quad (2.10)$$

Значения физико-химических свойств 1,2-ДМЭ представлены в Приложении А (табл. А.2), а физико-химические свойства смесей ПК с 1,2-ДМЭ в широком интервале температур и состава смеси – в Приложении А (табл. А.3).

### 2.1.2 Синтез и очистка солей

В качестве электролитов для исследований были выбраны перхлорат лития ( $\text{LiClO}_4$ ), тетрафтороборат лития ( $\text{LiBF}_4$ ), бис(оксалато)борат лития ( $\text{LiBOB}$ ), три(фторосульфанид)имид лития ( $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ), перхлорат натрия ( $\text{NaClO}_4$ ), тетрафтороборат тетраэтиламмония ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ), перхлорат тетрабутиламмония ( $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ), тетрафенилборат тетрабутиламмония ( $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ ).

*Безводный перхлорат лития* получали добавлением 40% хлорной кислоты  $\text{HClO}_4$  к раствору гидроксида лития в би-дистиллированной воде по реакции  $\text{LiOH} + \text{HClO}_4 \rightarrow \text{LiClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  до слабокислой реакции среды  $\text{pH} \approx 3$ . Полученный  $\text{LiClO}_4$  был трижды перекристаллизован из предварительно очищенного ацетона.

Осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре и сушили под вакуумом при комнатной температуре, затем растирали в агатовой ступке и снова сушили в вакуум – эксикаторе до постоянной массы при 323.15 К.

Все промежуточные и конечные препараты хранили в стеклянных бюксах в эксикаторе над безводным оксидом фосфора (V). Полученную соль использовали для приготовления растворов в ПК.

Для приготовления растворов в  $\gamma$ -БЛ и смеси ПК с 1,2-ДМЭ использовали безводную соль  $\text{LiClO}_4$  марки MERCK, которая была

непосредственно перед приготовлением растворов просушена в течение 3 суток при 323.15 К в вакуумном шкафу до постоянной массы.

*Безводный тетрафтороборат лития* марки MERCK («For synthesis») с содержанием основного вещества 99.95% сушили под вакуумом сначала при комнатной температуре, а после, при 318.15 К до постоянной массы (в течение 7 суток).

*Бис (оксалато) борат лития* не подвергали дополнительной очистке и осушке. Навеска вещества LiBOB "Novolyte technologies" с содержанием основного вещества 99.9% была взята в сухом боксе в инертной атмосфере азота для приготовления исходного раствора заданной концентрации.

*Бис (трифторметан сульфонил) имид лития* не подвергали дополнительной очистке и осушке. Навеска LiTFSI "Novolyte technologies" с содержанием основного вещества 99.9% была взята в сухом боксе, осушенном предварительно большим количеством P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, для приготовления исходного раствора заданной концентрации.

*Безводный перхлорат натрия* был получен с помощью пятикратной перекристаллизации из бидистиллированной воды кристаллогидрата NaClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O. Препарат сушили до постоянной массы под вакуумом сначала без нагревания, а затем при 328.15 К.

*Перхлорат тетрабутиламмония* (Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) получали путем прибавления к раствору Bu<sub>4</sub>NOH с массовой долей  $w = 40\%$  стехиометрических количеств раствора HClO<sub>4</sub> с  $w = 40\%$  по реакции  $Bu_4NOH + HClO_4 \rightarrow Bu_4NClO_4 + H_2O$ .

Полученную соль перекристаллизовывали из очищенного безводного ацетонитрила четыре раза. Затем соль сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы при температуре 318.15-328.15 К.

*Тетрафенилборат тетрабутиламмония* (Bu<sub>4</sub>NBPh<sub>4</sub>) получали путем прибавления к спиртовому раствору Bu<sub>4</sub>NOH с  $w = 40\%$  раствора NaBPh<sub>4</sub> по реакции  $Bu_4NOH + NaBPh_4 \rightarrow Bu_4NBPh_4 + NaOH$ .

Полученную соль дважды перекристаллизовывали из ранее очищенного ацетонитрила.

*Тетрафтороборат тетраэтиламмония* ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ) растворяли в ацетоне из расчета 0.2 грамма соли в 5 мл ацетона. Полученный раствор отфильтровывали для удаления механических примесей. Маточный раствор упаривали и охлаждали льдом. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, а маточный раствор упаривали до выпадения осадка и отфильтровывали. Осушку  $\text{Et}_4\text{BF}_4$  проводили под пониженным давлением при комнатной температуре. После осушки соль  $\text{Et}_4\text{BF}_4$  измельчали в агатовой ступке.

Очищенные сухие соли хранили в вакуум-эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в закрытых стеклянных бюксах с притертыми крышками. Осушку солей проводили до постоянной массы,  $\delta m, \% < 0.003$ .

## 2.2 Диэлькометрия молекулярных жидкостей

Микроскопические свойства, как, собственно, и структура жидкости, определяются молекулярным строением, характером движения и взаимодействия частиц. Современная теория межмолекулярных взаимодействий построена на учете сил, действующих между молекулами, как на длинных, так и на коротких расстояниях. Количественная оценка последних может быть осуществлена как с помощью теоретических методов (квантовой химии), так и экспериментальным путем. Среди экспериментальных методов, позволяющих получить такую информацию, важное место занимает диэлькометрия. Кроме того, анализ литературных данных показал, что сведения о диэлектрической проницаемости выше 318.15 К для ПК были получены ранее [57], а для  $\gamma$ -БЛ такие данные отсутствуют при температурах, отличных от 298.15 К.

Для расчета диэлектрической проницаемости (ДП) ПК в интервале температур 238.15 – 288.15 К использовали полином, предложенный Бартемом с сотр. [67], ур-ние (2.3).

Диэлектрическую проницаемость ПК при температурах 298.15-398.15 К рассчитывали с использованием полинома, который был предложен исходя из экспериментальных данных [57]:

$$\varepsilon = 181.635 - 0.5356 \cdot T + 4.85 \cdot 10^{-4} \cdot T^2. \quad (2.11)$$

Значения диэлектрической проницаемости ПК в широком интервале температур представлены далее в табл. 2.4.

Диэлектрическая проницаемость  $\gamma$ -БЛ была измерена на частоте 10 кГц с помощью моста переменного тока Р-5083 в температурном интервале 278.15-398.15 К.

Диэлькометрическая ячейка представляла собой цилиндрический конденсатор, состоящий из двух коаксиальных платиновых цилиндров. Если радиусы цилиндров равны соответственно  $R_1$  и  $R_2$ , то при заполнении пространства между цилиндрами диэлектриком с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$ , емкость конденсатора  $C$  с высотой цилиндра  $L$  определяется следующим уравнением [74]:

$$C = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\pi L}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}. \quad (2.12)$$

Измеренная емкость ячейки  $C_{\text{изм}}$  представляет собой сумму истинной емкости ячейки  $C_{\text{ист}}$  и емкости, связанной с возможными утечками тока  $\Delta C_{\text{ут}}$ :

$$C_{\text{изм}} = C_{\text{ист}} + \Delta C_{\text{ут}}, \quad (2.13)$$

тогда

$$C_{\text{изм}} = \varepsilon K + \Delta C_{\text{ут}}, \quad (2.14)$$

где  $K$  – постоянная характеристика диэлькометрической ячейки, определяемая ее конструкцией и геометрическими параметрами.

Для нахождения постоянной  $K$  ячейка была откалибрована по диметилформамиду (ДМФ) и воздуху при температурах от 278.15 до 398.15 К, диметилсульфоксиду (ДМСО) (298.15-398.15 К). Диэлектрическую проницаемость воздуха рассчитывали по уравнению [75]:

$$\varepsilon = 1.00058 - 2.00 \cdot 10^{-6} \cdot t. \quad (2.15)$$

Для нахождения значений ДП для ДМСО и ДМФ использовали следующие полиномы:

$$\varepsilon=49.81-0.1367 \cdot t+7.1689 \cdot 10^{-5} \cdot t^2, \quad (2.16)$$

$$\varepsilon=41.32-0.1883 \cdot t+7.534 \cdot 10^{-4} \cdot t^2-2.957 \cdot 10^{-6} \cdot t^3, \quad (2.17)$$

причем, для ДМСО это были экспериментальные данные, полученные ранее, а полином для ДМФ взят из работы [76].

Для каждой температуры были найдены свои константы уравнения (2.14), с помощью которых в дальнейшем были рассчитаны значения диэлектрической проницаемости для  $\gamma$ -БЛ.

Полученные экспериментальные данные с одинаковой точностью описываются полиномами 1 и 2-ой степени:

$$\varepsilon=44.4362-0.1205 \cdot t, \quad (2.18)$$

$$\varepsilon=44.4719-0.1222 \cdot t+1.2652 \cdot 10^{-5} \cdot t^2. \quad (2.19)$$

Значения ДП для  $\gamma$ -БЛ по полиномам 1 и 2 степени представлены в табл. 2.4 [77], как и экспериментальные значения диэлектрической проницаемости  $\gamma$ -БЛ. Также в табл. 2.4 приведены литературные данные (для  $\gamma$ -БЛ при 298.15 К приведен интервал ДП от минимального до максимального значения, найденные в литературе).

Таблица 2.4.

**Диэлектрическая проницаемость пропиленкарбоната и  
γ-бутиролактона в широком интервале температур**

T, К	γ-БЛ				ПК			
	наши данные			лит. дан.	лит. дан. [57]	лит. дан. [58]	лит. дан. [59]	ур. 2.10
	экспер.	ур. 2.18	ур. 2.19					
278.15	43.89	43.9	43.8	-	-	-	-	70.2
288.15	42.55	42.6	42.6	-	-	67.41	-	67.6
298.15	41.45	41.4	41.4	39.0[8]- 41.77[70]	65.0	64.92	65.1	65.0
308.15	40.27	40.2	40.2	-	62.7	62.58	62.7	62.7
318.15	38.96	39.0	39.0	-	60.3	60.27	60.5	60.3
328.15	37.79	37.8	37.8	-	58.1	58.05	-	58.1
338.15	36.47	36.6	36.6	-	55.9	-	-	55.9
348.15	35.42	35.4	35.4	-	54.0	-	-	54.0
358.15	34.02	34.2	34.2	-	52.0	-	-	52.0
368.15	32.91	33.0	33.0	-	50.1	-	-	50.1
378.15	31.74	31.8	31.8	-	48.4	-	-	48.4
388.15	30.76	30.6	30.6	-	46.9	-	-	46.9
398.15	29.39	29.4	29.4	-	45.2	-	-	45.2

Из табл. 2.4 видно, что полученные экспериментально и по полиномам значения диэлектрической проницаемости при 298.15 К хорошо соотносятся с данными, полученными ранее в литературе.

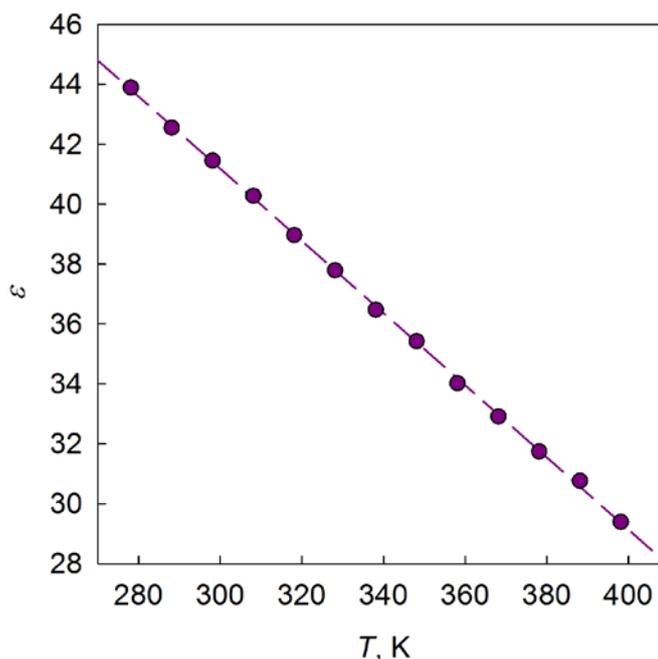


Рис. 2.1 Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  БЛ от температуры (точки – экспериментальные значения, линия – рассчитанные по ур-ниям 2.18-2.19).

Значения диэлектрической проницаемости чистого 1,2-ДМЭ и смесей ПК с 1,2-ДМЭ были взяты из литературы [78] и подробно будут описаны далее.

### 2.3 Денсиметрия чистых жидкостей и электролитных растворов

Плотность – одна из фундаментальных характеристик вещества, поэтому плотности чистых жидкостей неоднократно измерялись, и в литературе существует множество как экспериментально определенных величин при различных температурах, так и разного рода эмпирических полиномов, отражающих эту зависимость. Что же касается растворов электролитов, то, как известно, растворенные электролиты могут уменьшать или увеличивать плотность растворителя в зависимости от своей природы, поэтому часто измерение растворов электролитов каким-либо экспериментальным методом невозможно без измерений плотности изучаемых растворов.

Поскольку данные по плотности чистого  $\gamma$ -БЛ в широком интервале температур скудны и имеют большой разброс даже при температуре 298.15 К, мы провели экспериментальное исследование плотности чистого  $\gamma$ -БЛ и растворов  $\text{Cu}_4\text{NBPh}_4$  в  $\gamma$ -БЛ при 278.15-358.15 К. Измерения проводили на денсиметре [79].

Денсиметр был откалиброван по воздуху и бидистиллированной воде каждый раз до и после измерений серии растворов и чистого растворителя. Константа ячейки была рассчитана из соотношения:

$$k_d = \frac{d_{\text{H}_2\text{O}} - d_{\text{air}}}{T_{\text{H}_2\text{O}}^2 - T_{\text{air}}^2}, \quad (2.20)$$

где  $d_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $d_{\text{air}}$  – известные значения плотностей воды [80] и воздуха [81] при данной температуре,  $T_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $T_{\text{air}}$  – периоды колебания пластины в соответствующих средах.

Выражения для расчета плотности воды имели следующий вид [80]:

$$d_{\text{H}_2\text{O}}(t) = \sum_{n=0}^5 a_n t^n \quad (0^\circ\text{C} \leq t \leq 40^\circ\text{C}), \quad (2.21)$$

$$d_{\text{H}_2\text{O}}(t) = d_{\text{H}_2\text{O}}(40^\circ\text{C}) + \sum_{n=1}^5 b_n (t - 40)^\n, \quad (40^\circ\text{C} \leq t \leq 100^\circ\text{C}), \quad (2.22)$$

где  $a_0 = 999.84009$ ,  $a_1 = 6.77269295 \cdot 10^{-2}$ ,  $a_2 = -9.0582776 \cdot 10^{-3}$ ,  $a_3 = 9.7630761 \cdot 10^{-5}$ ,  $a_4 = -1.057691 \cdot 10^{-6}$ ,  $a_5 = 6.0354332 \cdot 10^{-9}$ ,  $b_1 = -0.3821618$ ,  $b_2 = 3.738751 \cdot 10^{-3}$ ,  $b_3 = 1.635207 \cdot 10^{-5}$ ,  $b_4 = -8.398966 \cdot 10^{-8}$ ,  $b_5 = 1.270127 \cdot 10^{-10}$ ; выражение для расчета плотности воздуха [81]:

$$d_{\text{air}} = 1.293 \cdot \frac{273.15(P - 0.3783 \cdot h \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}})}{T \cdot P_{st}}, \quad (2.23)$$

где  $P$  – атмосферное давление в кПа,  $h$  – относительная влажность воздуха,  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$  – давление насыщенного водяного пара при температуре  $T$ ,  $P_{st}$  – стандартное атмосферное давление, 101.325 кПа.

Уравнение для расчета плотности исследуемой жидкости имело следующий вид [79]:

$$d_x = k_d \cdot (T_x^2 - T_{\text{H}_2\text{O}}^2) + d_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2.24)$$

где  $T_x$  – период колебания пластины в исследуемой жидкости. Термостатирование растворов осуществлялось в водном термостате при температуре  $(298.15 \pm 0.02)$  К.

Плотность растворов тетрафенилбората тетрабутиламмония в  $\gamma$ -БЛ описывалась эмпирической зависимостью [82]:

$$d_i = d_0 + B_{\text{salt}} \cdot \tilde{m}_{\text{salt}}. \quad (2.25)$$

Здесь  $d_0$  – плотность чистого растворителя при данной температуре,  $B_{\text{salt}}$  – коэффициент, не зависящий от температуры,  $\tilde{m}_{\text{salt}}$  – концентрация в моль на 1 кг раствора для солей.

Нами была экспериментально измерена плотность  $\gamma$ -бутиролактона при 298.15 К, полученное значение плотности  $1.1240 \text{ г/см}^3$ , что в пределах погрешности измерений соответствует полученному значению плотности по ур-нию 2.7.

Значения плотности чистого  $\gamma$ -БЛ при 278.15-338.15 К приведены в Приложении А (табл. А.1) (ур-ние 2.7).

## 2.4 Методика кондуктометрического эксперимента

### 2.4.1 Приготовление растворов

Получение точных и надежных экспериментальных данных по растворам электролитов сильно зависит от точности определения концентрации приготовленных растворов.

Растворы для измерения электрической проводимости и плотности готовили весовым методом.

Сначала готовили исходный концентрированный раствор из навески соли, а затем последовательным разбавлением по массе готовили все остальные растворы.

Навески солей были взяты на микроаналитических весах GR-202 с точностью  $2 \cdot 10^{-5}$  г. Массы растворов определяли (в соответствии с предварительным приближительным расчетом) взвешиванием на весах ВЛА-200 или аналитических весах GR-202 с точностью  $2 \cdot 10^{-4}$  г. Концентрацию начальных растворов, выраженную в молях растворенного вещества на 1 кг раствора ( $\tilde{m}$ ), определяли по формуле

$$\tilde{m}_i = \frac{m_c \cdot 1000}{M_c \cdot m_p}, \quad (2.26)$$

где  $m_c$  (г) и  $M_c$  (г/моль) - масса и молярная масса соли;  $m_p$  (г) - масса исходного раствора.

Концентрации растворов серий определяли в соответствии с соотношением

$$\tilde{m}_i = \frac{\tilde{m}_1 \cdot m_1}{m_i}, \quad (2.27)$$

где  $\tilde{m}_i$  и  $m_i$  - концентрация и масса приготавливаемого раствора;  $m_1$  - навеска исходного раствора.

Молярную концентрацию электролита в растворе ( $c$ ) определяли по формуле

$$c_i(t) = \tilde{m}_i \cdot d_i(t), \quad (2.28)$$

где  $d_i(t)$  - плотность  $i$ -го раствора при температуре исследования.

При определении массы взвешиваемого объекта учитывали поправку на действие силы Архимеда при взвешивании в воздухе

$$m_x = \frac{\Delta m_{\text{лат}} \cdot \left(1 - \frac{d_g}{d_{\text{лат}}}\right) + \Delta m_{\text{Al}} \cdot \left(1 - \frac{d_g}{d_{\text{Al}}}\right) + \Delta m_{\text{онм}}}{\left(1 - \frac{d_g}{d_x}\right)}, \quad (2.29)$$

где  $\Delta m_{\text{лат}}$ ,  $\Delta m_{\text{Al}}$ ,  $\Delta m_{\text{онм}}$ , - разности масс соответствующих латунных, алюминиевых разновесов и оптической шкалы;  $d_g = 1.2 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> - плотность воздуха;  $d_{\text{лат}} = 8.0$  г/см<sup>3</sup> - плотность латунных разновесов;  $d_{\text{Al}} = 2.7$  г/см<sup>3</sup> - плотность алюминиевых разновесов;  $d_x$  - плотность взвешиваемого вещества.

Для предупреждения попадания влаги – растворы хранили в колбах с двумя шлифами с дополнительной герметизацией с помощью ленты *Parafilm "M"* на месте стыка внутреннего шлифа.

Для измерения электрической проводимости готовили по несколько серий рабочих растворов как для чистых растворителей (ПК,  $\gamma$ -БЛ, 1,2-ДМЭ) так и для каждой смеси (ПК с 1,2-ДМЭ) в различных мольных концентрациях. Сначала из навесок готовили исходные концентрированные растворы для всех серий, а затем, методом разбавления, остальные растворы.

Смеси растворителей готовили следующим образом: 1) исходя из предварительных расчетов необходимое количество ПК взвешивали на весах ВЛКТ-2000; 2) к ПК добавляли необходимый объем 1,2-ДМЭ; 3) взвешивали полученную смесь. Молярную долю компонента рассчитывали по формуле:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot 100\% , \quad (2.30)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – количества веществ растворителей в смеси.

Концентрации растворов 1-1 электролитов в смесях ПК с 1,2-ДМЭ определяли по формуле (2.26).

Концентрации растворов рассчитывали по соотношению (2.27).

Молярную концентрацию ( $c$ ) электролита в растворе определяли по формуле (2.28).

Во время взвешивания учитывали поправку на действие силы Архимеда при взвешивании в воздухе (ур. 2.29).

Удельную электрическую проводимость растворов  $\kappa$  рассчитывали по формуле:

$$\kappa = k \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_s} \right), \quad (2.31)$$

где  $k$  – константа ячейки;

$R$  (Ом) и  $R_s$  (Ом) – сопротивления чистого растворителя и раствора, соответственно.

## 2.4.2 Калибровка кондуктометрических ячеек

Калибровку кондуктометрических ячеек проводили по методике, предложенной Бартелем [83].

Хлорид калия КСl квалификации «х.ч.» перекристаллизовывали из бидистиллированной воды, сушили в сушильном шкафу при температуре 50 °С до постоянной массы, перетирали и хранили в эксикаторе. Растворы готовили, как описано выше. Сначала измеряли сопротивление воды ( $R_{H_2O}$ ), а затем – сопротивление раствора ( $R$ ). Измерения сопротивлений растворов проводили на мосте переменного тока Р-5083 или кондуктометре Gwinstek LCR-821. Рабочая частота – 1 кГц. Измерения проводились при температуре (298.15±0.02) К в водном термостате. Константу ячейки определяли по формуле:

$$k = \frac{A \cdot c}{1000} \cdot \frac{R \cdot R_{H_2O}}{R_{H_2O} - R}, \quad (2.32)$$

где  $c$  - молярная концентрация растворов,

$R$  и  $R_{H_2O}$  - сопротивление раствора и воды соответственно.

Молярную электрическую проводимость растворов хлорида калия в бидистиллированной воде, которые использовались для калибровки кондуктометрических ячеек, вычисляли по формуле [83]:

$$A = 149.873 - 95.01\sqrt{c} + 38.48 \cdot c \cdot \lg c + 183.1 \cdot c - 176.4\sqrt[2]{c^3}. \quad (2.33)$$

Температурная зависимость постоянной ячейки описывается уравнением:

$$k(T) = k_{298.15} \left[ 1 + \frac{1}{k_{298.15}} \left( \frac{dk}{dT} \right) (T - 298.15) \right] \quad (2.34)$$

С учетом того, что  $k = \frac{L}{S}$ , где  $L$  – расстояние между электродами,  $S$  – их площадь, имеем

$$\frac{1}{k} \left( \frac{dk}{dT} \right) = \frac{1}{L} \left( \frac{dL}{dT} \right) - \frac{1}{S} \left( \frac{dS}{dT} \right), \quad (2.35)$$

где  $\frac{1}{S} \left( \frac{dS}{dT} \right)$  - коэффициент теплового расширения Pt  $\alpha_{Pt} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,

$\frac{1}{L} \left( \frac{dL}{dT} \right)$  - коэффициент теплового расширения стекла  $\alpha_{Py} = 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Результаты калибровки кондуктометрических ячеек по водным растворам KCl приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

**Значения констант кондуктометрических ячеек  $K$ , см<sup>-1</sup>**

$c$ (KCl), моль/дм <sup>3</sup>	$K_{яч}(a)$	$K_{яч}(e)$	$K_{яч}(f)$
$5.6840 \cdot 10^{-4}$	0.1466	0.2057	0.2701
$1.0199 \cdot 10^{-3}$	0.1461	0.2057	0.2687
$1.7128 \cdot 10^{-3}$	0.1465	0.2054	0.2695
$2.6558 \cdot 10^{-3}$	0.1465	0.2059	0.2694
$3.6474 \cdot 10^{-3}$	0.1470	0.2061	0.2705
$4.6866 \cdot 10^{-3}$	0.1481	0.2081	0.2725
$6.0675 \cdot 10^{-3}$	0.1472	0.2067	0.2708
$K_{яч}(\text{среднее})$	$0.1469 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$0.2062 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$0.2702 \pm 3 \cdot 10^{-4}$

Из табл. 2.5 видно, что значения констант кондуктометрических ячеек не изменяются с увеличением концентрации растворов KCl в воде. Измерение сопротивления всех растворов проводили на мосте переменного тока Р-5083 при частоте 1 кГц и на кондуктометре Gwinstek LCR-821. Платинирование электродов ячеек позволило уменьшить поляризационные эффекты и проводить измерения на одной частоте.

### 2.4.3 Термостатирование и измерение электрической проводимости электролитных растворов

Измерения сопротивления растворов проводили в пяти (для некоторых растворов – в трех) ячейках при температурах 298.15, 308.15, 318.15, 328.15, 338.15, 358.15, 378.15 и 398.15 К для  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$  и  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в ПК; при температурах 278.15, 288.15, 298.15, 308.15, 318.15, 328.15, 338.15, 358.15, 378.15 и 398.15 К для  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiBOB}$  в  $\gamma$ -БЛ; при температурах 278.15, 288.15, 298.15, 308.15, 318.15, 328.15, 338.15 и 348.15 К для  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1) и  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  (0, 25, 50, 75 и 100 мол. % ПК).

Термостатирование при 278.15–328.15 К проводили в водных термостатах, а при 338.15–398.15 К в масляных. Для поддержания температуры в водных термостатах использовали контактные термометры, в масляных термостатах использовали электронный регулятор, позволяющий поддерживать температуру с точностью  $\pm 0.02$  К.

Сначала в ячейках измеряли сопротивление чистых растворителей при всех температурах, а затем – сопротивление исследуемых растворов, начиная с самого разбавленного. Время термостатирования каждого раствора составляло не менее 20 минут. Ошибка измерения электрической проводимости на мосте переменного тока Р-5083 равна 0.1%.

### 2.5. Математическая обработка экспериментальных кондуктометрических данных

С математической точки зрения задача поиска вектора неизвестных параметров  $X = X(\lambda_0, K_A, R)$  ( $\lambda_0$  – предельная молярная электрическая проводимость,  $K_A$  – константа ассоциации,  $R$  – расстояние наибольшего

сближения ионов), для случая симметричного электролита со степенью диссоциации, не равной единице, лежит в решении переполненной системы нелинейных уравнений: концентрационной зависимости молярной электрической проводимости (2.36), закона действующих масс (2.37), материального баланса (2.38) и выражения для средних ионных коэффициентов активности (2.39) [84]:

$$\Lambda_j = c_j f(c_{\pm,j}; \Lambda_0, R) / c_{st,j}, \quad (2.36)$$

$$K_A = c_{0,j} / c_{\pm,j}^2 y_{\pm,j}^2, \quad (2.37)$$

$$c_{0,j} + c_{\pm,j} = c_{st,j}, \quad (2.38)$$

$$\lg y_{\pm,j} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{c_{\pm,j}}}{1 + B \cdot R \sqrt{c_{\pm,j}}}, \quad (2.39)$$

где  $c_{\pm,j}$ ,  $c_{0,j}$  – концентрация ионов и ионных пар соответственно;  $c_{st,j}$  – стехиометрическая концентрация.

Для описания концентрационной зависимости молярной электрической проводимости использовали теоретическое уравнение Ли-Уитона [85, 86, 87]

$$\Lambda = \Lambda_0 \left[ 1 + c_1 \varepsilon' \kappa + c_2 (\varepsilon' \kappa)^2 + c_3 (\varepsilon' \kappa)^3 \right] - \frac{\rho \kappa}{1+t} \left[ 1 + c_4 \varepsilon' \kappa + c_5 (\varepsilon' \kappa)^2 + t/12 \right]. \quad (2.40)$$

Расшифровка обозначений коэффициентов этого уравнения приведена в Приложении Б.

Полученные значения молярных ЭП ряда 1-1 электролитов в исследуемых растворителях и их смесях в широком интервале температур представлены в Приложении В, в ПК представлены – в табл. В.1-В.3, для систем с  $\gamma$ -БЛ – в табл. В.4-В.5, для смесей ПК с 1,2-ДМЭ – в табл. В.6.

Для решения системы нелинейных уравнений использовали нелинейный метод наименьших квадратов, который является наиболее надежным статистическим методом решения подобного рода задач. В нем нахождение решения  $X(\Lambda_0, K_A, R)$  переполненной системы нелинейных уравнений (2.36 – 2.39) сводится к поиску минимума суммы квадратов отклонений  $Q$ :

$$Q = \sum_{j=1}^K (\Lambda_j^{\text{exp}} - \Lambda_j(c_j; X))^2 = \sum_{j=1}^K e_j^2 \Rightarrow \min. \quad (2.41)$$

Значения параметра наибольшего сближения ионов  $R$  для 1-1 электролитов рассчитывали по следующему уравнению:

$$R = r_+ + r_- + nd_s, \quad (2.42)$$

где  $r_+$ ,  $r_-$  – радиусы катиона и аниона соответственно;  $n$  – число молекул растворителя (в случае  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  и  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$   $n=0$ , в случае  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$  и  $\text{NaClO}_4$   $n=1$ );  $d_s$  – эффективный диаметр молекулы чистого или смешанного растворителя, рассчитанный из молярного объема по формуле:

$$d_s = 2 \left( \frac{3M_{\text{solv}}}{4\pi d_{\text{solv}} N_A} \right)^{1/3}, \quad (2.43)$$

где  $M_{\text{solv}}$  – молярная масса растворителя,  $d_{\text{solv}}$  – плотность растворителя при заданной температуре,  $N_A$  – число Авогадро. Молярная масса смешанного растворителя рассчитывалась исходя из соотношения  $M_{\text{solv}} = M_1x_1 + M_2x_2$ , где  $x$  – мольная доля компонента растворителя.

Радиусы ионов и диаметры молекул растворителей, которые брали для расчета параметра наибольшего сближения ионов по уравнению 2.42, приведены в Приложении Г (табл. Г.1). При этом радиус  $\text{BOB}^-$  был вычислен с использованием квантово-химического пакета Gaussian09 [88] из эффективных объемов оптимизированных структур на уровне B3LYP/6-31G(d). Значение радиуса для  $\text{BOB}^-$ , полученное таким образом, составило 0.377 нм.

Для подбора наиболее адекватной модели описания исследованных систем нами были проведены расчеты для различных 1-1 электролитов в неводных диполярных апротонных растворителях с различными фиксированными параметрами и сопоставлены полученные данные с известными уже в литературе. Для оптимизации искоемых параметров  $\Lambda_0$ ,  $K_A$ ,  $R$  была использована авторская программа LOPT (авторы О. Н. Калугин, В. Ф. Платухин). Варианты расчета при 358.15 К представлены в табл. 2.6.

Таблица 2.6

**Результаты обработки кондуктометрических данных для 1-1  
электролитов в ПК при 358.15 К (различными методами)**

<i>T</i> , К	№	$\Lambda_0$ , См·см <sup>2</sup> /моль	$K_A$ , дм <sup>3</sup> /моль	<i>R</i> , нм	$\sigma_\Lambda$
NaClO <sub>4</sub>					
358.15	2	65.68 ± 0.08	15.6 ± 3.2	0.964	0.150
	3	65.68 ± 0.08	13.7 ± 3.3	0.449	0.150
	5	65.67 ± 0.08	14.06	0.10±0.006	0.150
LiClO <sub>4</sub>					
358.15	1	62.08 ± 0.07	–	1.04 ± 0.07	0.193
	5	62.06 ± 0.09	0.43	0.97 ± 0.27	0.254
Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>					
358.15	2	62.62 ± 0.03	3.2 ± 0.2	0.734	0.106
	4	62.53 ± 0.06	6.6 ± 1.1	2.50 ± 0.86	0.099
	5	62.58 ± 0.03	2.08	0.23 ± 0.01	0.102
Bu <sub>4</sub> NBPh <sub>4</sub>					
358.15	2	41.83 ± 0.06	8.1 ± 0.6	0.947	0.154
	3	41.23 ± 0.06	6.2 ± 0.5	0.449	0.154
	5	41.22 ± 0.06	4.96	0.14±0.007	0.154

Методы обработки, которые были использованы для расчета:

№ 1 – по двум параметрам,  $\{\Lambda_0, R\}$ , без  $K_A$ ;

№ 2 – по двум параметрам,  $\{\Lambda_0, K_A\}$ ,  $R=r_+ + r_- + n d_s$ , ( $d_s= 0.646$  нм для ПК);

№ 3 – по двум параметрам,  $\{\Lambda_0, K_A\}$ ,  $q=\beta/2$ ,  $R=r_+ + r_- + n d_s$ ;

№ 4 – по трем параметрам  $\{\Lambda_0, K_A, R\}$ ;

№ 5 – по двум параметрам,  $\{\Lambda_0, R\}$ ,  $K_A=f(R)$ .

Как видно из табл. 2.6, значения предельных молярных электрических проводимостей не зависят от метода их расчета и в пределах погрешностей измерений хорошо согласуются друг с другом, значения констант

ассоциации достаточно зависят от способа их расчета, как и параметр наибольшего сближения ионов. Поэтому нами был выбран практически для всех систем метод оптимизации по двум параметрам  $\{L_0, K_A\}$ ,  $R=r_+ + r_- + n d_s$ , либо там, где можно было посчитать по трем параметрам одновременно  $\{L_0, K_A, R\}$ .

## Выводы к разделу 2

В разделе подробно описана методика кондуктометрического эксперимента и экспериментов по денсиметрии и диэлькометрии, описаны методики очистки, как растворителей, так и электролитов, методика приготовления растворов весовым методом.

Представлены полиномы для расчета физико-химических свойств растворителей в широком интервале температур.

Описан математический аппарат для обработки полученных экспериментальных данных и проведен его анализ, показана хорошая воспроизводимость предельных молярных электрических проводимостей во всех исследованных системах независимо от различных методов оптимизации.

Сделан вывод о необходимости проведения дополнительного эксперимента по диэлькометрии для исследования диэлектрической проницаемости  $\gamma$ -БЛ в широком интервале температур.

### РАЗДЕЛ 3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ, $\gamma$ -БУТИРОЛАКТОНЕ, 1,2-ДИМЕТОКСИЭТАНЕ И ИХ СМЕСЯХ

Молекула  $\gamma$ -БЛ обладает достаточно высоким дипольным моментом  $\mu_v$

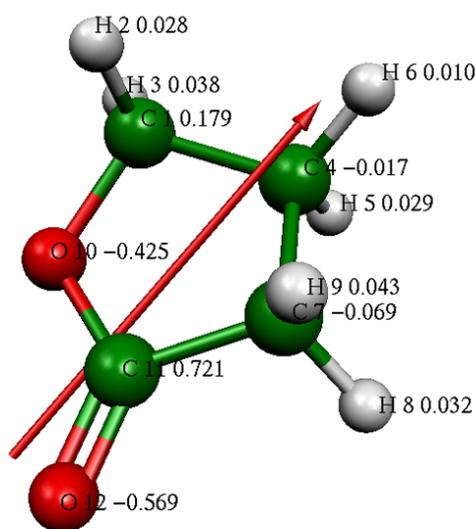


Рис. 3.1 Взаимное расположение дипольного момента и атомов молекулы  $\gamma$ -БЛ в пространстве, а также эффективные заряды на атомах (по результатам *ab initio* V3LYP/6-31+G(d), расчетов)

$= 4.12$  Д [89], что способствует возникновению дипольных ассоциатов в жидкости. Как показывают выполненные нами *ab initio* расчеты молекулы  $\gamma$ -БЛ (оптимизация геометрии - по методу V3LYP/6-31+G(d), расчет эффективных зарядов - по методу электростатического потенциала ChelpG [90]), вектор дипольного момента молекулы лежит практически в плоскости слегка изогнутого кольца, образованного эфирным кислородом (O10) и атомами углерода (C(1), C(4), C(7), C(11)) молекулы  $\gamma$ -БЛ (рис. 3.1). Такая ориентация дипольного момента создает благоприятные условия для образования молекулярных ассоциатов с антипараллельной ориентацией диполей и плоско параллельным расположением молекул  $\gamma$ -БЛ по отношению друг к другу. При этом следует иметь в виду следующую особенность в распределении зарядов в молекуле  $\gamma$ -БЛ. С одной стороны на атомах кислорода O12 и O10 сосредоточены достаточно большие отрицательные заряды ( $-0.57$  |e| и  $-0.43$  |e|, соответственно). С другой стороны, метиленовая группа C(1)H(2)H(3), связанная с эфирным кислородом, обладает достаточно высоким положительным суммарным зарядом ( $+0.25$  |e|), что создает условия для участия атомов

с антипараллельной ориентацией диполей и плоско параллельным расположением молекул  $\gamma$ -БЛ по отношению друг к другу. При этом следует иметь в виду следующую особенность в распределении зарядов в молекуле  $\gamma$ -БЛ. С одной стороны на атомах кислорода O12 и O10 сосредоточены достаточно большие отрицательные заряды ( $-0.57$  |e| и  $-0.43$  |e|, соответственно). С другой стороны, метиленовая группа C(1)H(2)H(3), связанная с эфирным кислородом, обладает достаточно высоким положительным суммарным зарядом ( $+0.25$  |e|), что создает условия для участия атомов

водорода этой  $\text{CH}_2$ -группы в образовании межмолекулярных водородных связей.

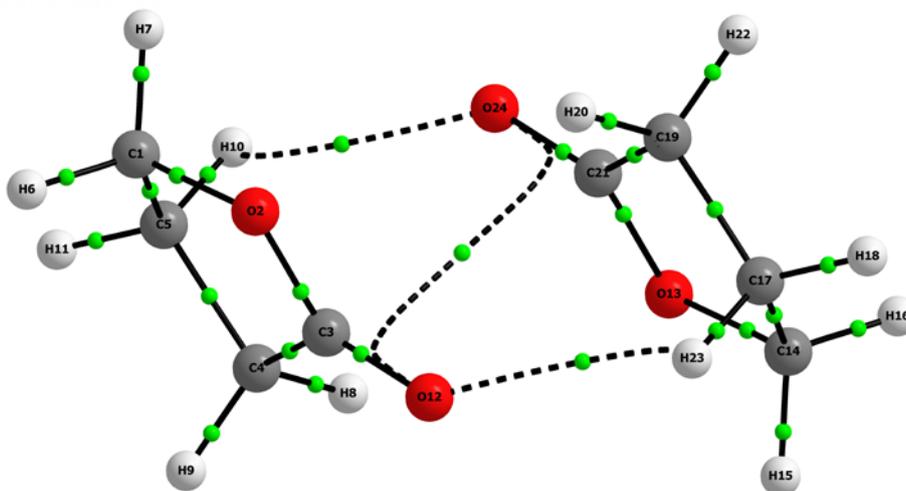


Рис. 3.2 Геометрия димера  $\gamma$ -БЛ по результатам квантово-химических расчетов. Пунктирами и точками на них показаны нековалентные межмолекулярные связи (по методу Бейдера).

На рис. 3.2 показана геометрия димера  $\gamma$ -БЛ с антипараллельным расположением дипольных моментов по результатам квантово-химических расчетов на уровне M06-2X/6-311++G(d,p) (Gaussian09). Как показывает анализ электронной плотности по методу Бейдера «Атомы в молекулах», образованию антипараллельных димеров также способствует наличие слабых межмолекулярных водородных связей между карбонильным атомом кислорода и атомами водорода метиленовой группы [91]. Согласно [92], слабое взаимодействие между атомом водорода (H) и атомом (O) может быть классифицировано как слабая водородная связь при выполнении следующих условий: 1) значение электронной плотности  $\rho$  в  $\text{H}\cdots\text{O}$  лежит в интервале 0.002 – 0.034 а.е.; 2) значение лапласиана электронной плотности  $\Delta\rho$  лежит в интервале 0.024 – 0.139 а.е.; 3)

увеличение положительного заряда ( $\Delta q$ ) на атоме водорода, вовлеченного в Н-связь  $\text{H}\cdots\text{O}$ .

Количественные характеристики слабых водородных связей в образованных димерах  $\gamma$ -БЛ представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

**Количественные характеристики водородной связи,  
образованной в димерах  $\gamma$ -БЛ**

Связь	$\rho$ , а.е.	$\Delta\rho$ , а.е.	$\Delta q$	$l(\text{H}\cdots\text{O})$ , нм
H10-O24	+0.010948	+0.041122	0.04481	0.241744
O12-H23	+0.010947	+0.041118	0.044808	0.241747

Из значений, приведенных в табл. 3.1, и согласно классификации [93], образованные Н-связи в димерах  $\gamma$ -БЛ, действительно относятся к слабым.

Полученные экспериментальные данные по диэлектрической проницаемости пропиленкарбоната [57] и  $\gamma$ -бутиролактона (см. ранее описанный эксперимент в разделе 2.2 и [77]) были использованы для расчета корреляционного фактора Кирквуда  $g_k$ , характеризующего ближний порядок в жидкости (ориентационные корреляции дипольных моментов молекул растворителя), согласно теории Онзагера-Кирквуда-Фрелиха [94, 95]:

$$g_k = \frac{1}{\mu_V^2} \frac{9kTV_M(\varepsilon - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)}{4N_A\pi\varepsilon(\varepsilon_\infty + 2)^2}, \quad (3.1)$$

где  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_\infty$  – статическая диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая проницаемость на бесконечно большой частоте,  $N_A$ ,  $k_B$  – постоянные Авогадро и Больцмана,  $T$  – температура,  $\mu_V$  – дипольный момент в вакууме,  $V_M$  – молярный объем жидкости.

Отличие фактора Кирквуда от единицы связано с наличием короткодействующих ориентационных взаимодействий диполей. Согласно Фрелиху [95], значение  $g_k > 1$  указывает на преобладающую параллельную ориентацию диполей в жидкости, если  $g_k < 1$ , преобладает тенденция к антипараллельной ориентации диполей. При  $g_k = 1$  имеет место хаотическое распределение ориентаций дипольных моментов молекул. Последний случай соответствует возможному существованию нескольких различных типов ориентации диполей в жидкости, которые взаимно компенсируют друг друга.

Диэлектрическую проницаемость на бесконечно большой частоте  $\varepsilon_\infty$  вычисляли по уравнению Клаузиуса-Моссоти, считая деформационную поляризацию  $P$  независимой от температуры [96]:

$$P = \frac{(\varepsilon_\infty - 1) M}{(\varepsilon_\infty + 2) d}, \quad (3.2)$$

считая при этом, что  $\varepsilon_\infty = 1.1 \cdot n_D^2$  при 298.15 К (для ПК  $n_D = 1.4194$  [53], для  $\gamma$ -БЛ  $n_D = 1.4348$  [72, 89]),  $M$  – молярная масса растворителя ( $M$  (ПК) = 102 г/моль либо  $M$  ( $\gamma$ -БЛ) = 86.09 г/моль),  $d$  – плотность растворителя. Молярный объем  $\gamma$ -БЛ определяли по плотности (ур-ние 2.43).

С использованием ур-ния 3.1 были

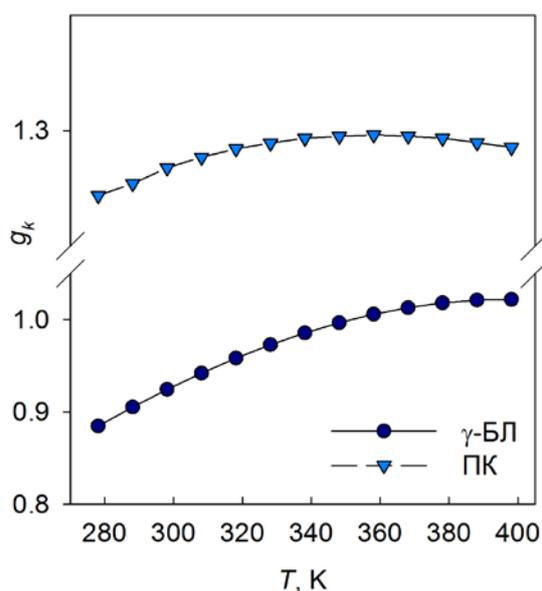


Рис. 3.3 Температурная зависимость фактора Кирквуда для  $\gamma$ -БЛ и ПК, рассчитанного в рамках теории Онзагера-Кирквуда-Фрелиха

использованием ур-ния 3.1 были рассчитаны факторы корреляции Кирквуда для пропиленкарбоната и  $\gamma$ -бутиролактона. Зависимости этого фактора от температуры для обоих растворителей приведены на рисунке 3.3. Как видно из рисунка 3.3, с ростом температуры  $g_k$  увеличивается, а его значение близко к единице, что свидетельствует о наличии в БЛ дипольных корреляций как с параллельной, так и с антипараллельной ориентацией. При достижении температуры около 373.15 К фактор Кирквуда практически перестает

меняться, что говорит о том, что жидкость перестает быть ассоциированной.

Увеличение температуры приводит к незначительному возрастанию величины фактора корреляции Кирквуда для ПК и  $\gamma$ -БЛ, что также говорит о превалировании димеров с антипараллельной ориентацией диполей в молекулярной структуре этих растворителей.

Простейшие типы ассоциатов, реализующиеся в жидкостях, молекулы которых обладают значительным дипольным моментом – это циклические и цепочечные структуры, из которых наиболее вероятны циклические димеры с антипараллельным расположением диполей и цепочечные димеры, в которых молекулярные диполи расположены в одном направлении.

Подобно полуэмпирическим расчетам для молекулы  $\gamma$ -БЛ, в работе [43] выполнен полуэмпирический расчет молекулярных орбиталей для получения распределения электронной плотности в молекуле ПК. Предполагалось, что кольцевая система молекулы ПК является планарной с двойной связью в плоскости кольца. Вывод о таком строении молекулы ПК в жидком состоянии был сделан Файнголдом на основании анализа ЯМР спектра ПК [97].

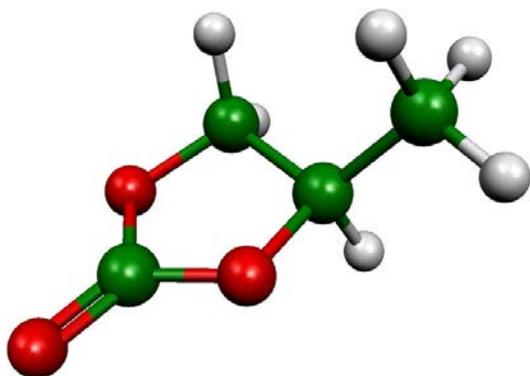


Рис. 3.4 Строение молекулы пропиленкарбоната

Поскольку наибольшая плотность положительного заряда ( $+0.503 e$ ) сосредоточена на атоме углерода карбонильной группы, а отрицательного ( $-0.301e$ ) – на атоме кислорода, не входящем в кольцо (рис. 3.4), то можно предположить, что циклические димеры являются более устойчивыми в ПК, поскольку в них в межмолекулярном взаимодействии участвуют оба атома

карбонильной группы, в то время как в цепочечном димере взаимодействие осуществляется только через один из них [98].

При повышении температуры упорядоченные структуры всегда разрушаются, поэтому незначительное увеличение фактора Кирквуда в интервале температур 278.15-398.15 К свидетельствует о наличии в  $\gamma$ -БЛ значительной доли ассоциатов с антипараллельной ориентацией диполей. Эти выводы подтверждаются спектральными данными. Так, в работе [37] проведен анализ инфракрасных спектров  $\gamma$ -бутиролактона в температурном

интервале 243.15 – 323.15 К, где группа С=О молекулы  $\gamma$ -БЛ представлена в ИК-спектре полосами валентного  $\nu(\text{C}=\text{O}) \approx (1760 \text{ см}^{-1})$  и двух деформационных (плоскостного  $\delta \approx (534 \text{ см}^{-1})$  и внеплоскостного  $\chi \approx (493 \text{ см}^{-1})$  колебаний, а группа С–О – полосой валентного  $\nu(\text{C}=\text{O}) \approx (1175 \text{ см}^{-1})$  колебания.

В результате проведенного исследования ИК-спектров в ПК [38] и в растворах некоторых щелочных и щелочно-земельных элементов в ПК установлено, что в спектре жидкого ПК функциональная карбонильная группа представлена чрезвычайно интенсивными полосами поглощения валентных колебаний С=О ( $\nu_1$ ) в области  $1790 \text{ см}^{-1}$  и С–О ( $\nu_2$  и  $\nu_3$ ) с максимумами поглощения  $1051$  и  $1187 \text{ см}^{-1}$ . На основе полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что появление полос поглощения в спектрах исследованных солей, смещенных относительно их положения в спектре чистого ПК, обусловлено поглощением молекул ПК, взаимодействующих с катионами исследуемых солей. Существенно также, что наиболее чувствительными к ион-молекулярному взаимодействию оказались полосы поглощения колебаний с участием атомов связи С=О карбонильной группы ПК. Учитывая, что на атоме кислорода связи С=О сосредоточена и наибольшая плотность отрицательного заряда в молекуле ПК, можно сделать вывод о том, что взаимодействие молекул ПК с катионами растворенных солей происходит через атом кислорода группы С=О и сопровождается разрывом диполь-дипольных ассоциатов, реализующихся в жидком ПК. Отсутствие же каких-либо изменений в области полос поглощения валентных колебаний С–Н-групп при растворении галогенных солей, анионы которых являются сильными акцепторами протона, свидетельствует о слабой протонно-донорной способности этих групп.

В литературе [78, 99, 100] была определена зависимость физических свойств смеси ПК с 1,2-ДМЭ от их состава и температуры. Зависимость плотности ( $d(x,T)$ ), диэлектрической проницаемости ( $\epsilon(x,T)$ ) и логарифма

вязкости ( $\ln\eta(x,T)$ ) от молярной доли  $x_i$  компонентов 1 и 2 хорошо воспроизводятся следующим полиномом:

$$P = a_0x_1 + a_1x_2 + x_1x_2 \sum_{j=0}^m a_{2+j}(x_1 - x_2)^j, \quad (3.4)$$

где  $P$  - рассматриваемое физико-химическое свойство.

Температурная зависимость плотности смеси ПК с 1,2-ДМЭ может быть описана с помощью коэффициента  $a_k$ :

$$a_k(T) = b_0^{(k)} + b_1^{(k)}T + b_2^{(k)}T^2 + b_3^{(k)}T^3. \quad (3.5)$$

Для относительной диэлектрической проницаемости и логарифма вязкости больше подходит полином типа:

$$a_k(T) = b_0^{(k)}T^{-2} + b_1^{(k)}T^{-1} + b_2^{(k)} + b_3^{(k)}T. \quad (3.6)$$

Температурную зависимость физико-химических свойств смеси ПК с 1,2-ДМЭ можно выразить уравнением:

$$P(x,T) = a_0(T) + a_1(T)(1-x) + a_2(T)x(1-x) + a_3(T)x(1-x)(2x-1). \quad (3.7)$$

Если  $x$  равен 0 или 1, тогда зависимость свойств от температуры чистых растворителей компонентов смесей 1 и 2 воспроизводятся коэффициентами  $a_0$  и  $a_1$ . Соответствующие коэффициенты  $b_0^{(0)}$  и  $b_1^{(1)}$  могут быть найдены в литературе. Коэффициенты  $b_1^{(2)}$  и  $b_1^{(3)}$  могут быть получены из экспериментальных данных с использованием метода наименьших квадратов. С помощью этих коэффициентов физико-химические свойства растворителей могут быть рассчитаны в широком интервале составов растворителей в температурном интервале от 278.15 К до 348.15 К с точностью 0.05 % (для плотности), 0.1 % (для диэлектрической проницаемости) и 0.2 % (для вязкости). Для чистого ПК и смесей, обогащенных ПК с высокими  $T_{\text{кип}}$ , верхние температурные границы применимости этих коэффициентов составили 368.15 К (плотность), 378.15 К (диэлектрическая проницаемость), 398.15 К (вязкость) [7].

Для расчетов молярной электрической проводимости исследуемых растворов в смесях ПК с 1,2-ДМЭ, использовали значения плотности,

вязкости и диэлектрической проницаемости, рассчитанные по формулам 3.5 – 3.7 для мольных долей ПК: 25.35%, 50.02%, 74.77% в температурном интервале от 278.15 до 348.15 К.

Соответствующие коэффициенты  $b_0^{(i)}$ ,  $b_1^{(i)}$ ,  $b_2^{(i)}$  и  $b_3^{(i)}$  приведены в табл. 3.2. С помощью этих коэффициентов физико-химические свойства растворителей могут быть оценены в широком интервале содержания растворителей в температурном интервале от 298.15 К до 348.15 К с точностью 0.05% (для плотности), 0.1% ( для ДП) и 0.2% (для вязкости) [78].

Таблица 3.2

**Коэффициенты уравнений (3.5) – (3.6) для смесей ПК с 1,2-ДМЭ [78]**

	$d \cdot (\text{кг} \cdot \text{м}^{-3})^{-1}$	$\varepsilon$	$\ln\{\eta \cdot (\text{Па} \cdot \text{с})^{-1}\}$
$b_0^{(0)}$	1575.32	-993481.0	1123541.0
$b_1^{(0)}$	-1.6069	23273.8	-7890.775
$b_2^{(0)}$	$1.6728 \cdot 10^{-3}$	13.931	15.0499
$b_3^{(0)}$	$-1.6991 \cdot 10^{-6}$	-0.0534	-0.0241
$b_0^{(1)}$	1189.0146	125338.73	216637.0
$b_1^{(1)}$	-1.3059	1824.639	-1208.47
$b_2^{(1)}$	$1.3862 \cdot 10^{-3}$	0.4295	-3.6295
$b_3^{(1)}$	$-2.3293 \cdot 10^{-6}$	$-3.1186 \cdot 10^{-3}$	$-8.5733 \cdot 10^{-3}$
$b_0^{(2)}$	-1409.1154	-14938161.0	-3892870.3
$b_1^{(2)}$	11.9832	141586.47	35119.307
$b_2^{(2)}$	-0.0348	-447.2545	-106.5650
$b_3^{(2)}$	$3.4077 \cdot 10^{-5}$	0.4404	0.1083
$b_0^{(3)}$	-20038.496	21119907.0	2203293.2
$b_1^{(3)}$	185.1474	-200147.47	-19228.965
$b_2^{(3)}$	-0.5692	625.239	55.2116
$b_3^{(3)}$	$5.8212 \cdot 10^{-4}$	-0.6423	-0.0525

Физико-химические свойства смеси ПК с 1,2-ДМЭ в соотношениях 25, 50 и 75 мол. % ПК в интервале температур 278.15-348.15 К приведены в Приложении А, табл. А.3.

### Выводы к разделу 3

В разделе приведено сопоставление литературных данных по диэлектрическим свойствам чистых растворителей (ПК,  $\gamma$ -БЛ, 1,2-ДМЭ) и смесей (ПК с 1,2-ДМЭ) с результатами, полученными при обработке экспериментальных данных по диэлькометрическому эксперименту.

Простейшие типы ассоциатов, реализующиеся в жидкостях, молекулы которых обладают значительным дипольным моментом (ПК и  $\gamma$ -БЛ), это циклические и цепочечные структуры, из которых наиболее вероятны циклические димеры с антипараллельным расположением диполей и цепочечные димеры, в которых молекулярные диполи расположены в одном направлении.

На основании собственных ( $\gamma$ -БЛ) и литературных (ПК) диэлькометрических данных и квантово-химических расчетов показано, что при низких температурах ведущим структурным мотивом  $\gamma$ -БЛ и ПК являются димеры с антипараллельной ориентацией дипольных моментов, стабилизированные слабыми водородными связями. При высоких температурах вклад димеров в "статистическую" структуру молекулярных растворителей существенно уменьшается.

Как показал анализ электронной плотности по методу Бейдера «Атомы в молекулах», образованию антипараллельных димеров в  $\gamma$ -БЛ также способствует наличие слабых межмолекулярных водородных связей между карбонильным атомом кислорода и атомами водорода метиленовой группы.

## РАЗДЕЛ 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ДИНАМИКА ИОННОЙ СОЛЬВАТАЦИИ ЛИТИЕВЫХ СОЛЕЙ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

### 4.1 Результаты обработки экспериментальных кондуктометрических данных

Нами проведено кондуктометрическое исследование растворов 1-1 электролитов в ПК,  $\gamma$ -БЛ, смеси ПК с 1,2-ДМЭ в широком интервале температур и концентраций.

Из концентрационной зависимости молярной электрической проводимости растворов 1-1 электролитов в указанных растворителях и их смесях получены предельные молярные электрические проводимости, константы ассоциации и параметр наибольшего сближения ионов (по уравнениям 2.36-2.40).

Для электролитов в ПК математическую обработку проводили по двум параметрам  $\{A_0, K_A\}$ ,  $R=r_+ + r_- + n d_s$ , ( $d_s = 0.646$  нм для ПК) (см. раздел 2). Для перхлората лития в ПК обработку данных проводили также по двум параметрам, однако рассчитывали только предельную молярную ЭП и параметр наибольшего сближения ионов  $\{A_0, R\}$ , без  $K_A$ , поскольку перхлорат лития в ПК является неассоциированным (т.е. значения  $K_A$  являются физически незначимыми).

Результаты математической обработки первичных данных (из Приложения В) для электролитов в ПК представлены в табл. 4.1 (в табл. данные, преведенные при 298.15 К даны в сравнении с литературным интервалом найденных значений).

Таблица 4.1

**Результаты математической обработки 1-1 электролитов в ПК в  
широком интервале температур**

$T, K$	$\Lambda_0, \text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$	$K_A, \text{дм}^3/\text{моль}$	$R, \text{нм}$	$\sigma_A, \text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$
1	2	3	4	5
<b>LiClO<sub>4</sub></b>				
298.15	26.87 ± 0.02 27.35[9], 26.08[13], 26.73[26], 26.75[8], 27.33[5], 27.47[28], 28.0[102]	– 1.3[9] -1.25 [5], 1.0[26, 102], 0.47[28], 1.5[14], 1.3[103]	2.39 ± 0.04	0.08
308.15	32.26 ± 0.02		2.38 ± 0.04	0.09
318.15	37.80 ± 0.03		2.40 ± 0.04	0.1
338.15	49.65 ± 0.07		1.56 ± 0.11	0.2
358.15	62.08 ± 0.07		1.04 ± 0.07	0.2
378.15	76.35 ± 0.08		0.65 ± 0.06	0.2
398.15	93.01 ± 0.10		0.33 ± 0.07	0.3
<b>NaClO<sub>4</sub></b>				
298.15	28.08 ± 0.02 28.17[26], 27.89[5], 28.30 [103], 28.24 [104]	4.3 ± 1.8 -1.2 [5], 0[103], 0.6[104], 1.0[104]	0.964	0.04
308.15	33.60 ± 0.07	13.9 ± 4.6	0.964	0.10
318.15	39.24 ± 0.03	6.9 ± 1.9	0.964	0.05
338.15	51.78 ± 0.08	1.5 ± 3.7	0.964	0.1
358.15	65.68 ± 0.08	15.6 ± 3.2	0.964	0.2
378.15	80.17 ± 0.13	15.6 ± 4.1	0.964	0.2
398.15	96.16 ± 0.27	22.4 ± 7.7	0.964	0.5
<b>Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub></b>				
298.15	27.40 ± 0.01 28.15[8], 28.17[13,103], 27.42[5]	1.3 ± 0.1 0.2[8,9], 2.2[5], 0.8[103], 1.4 [9]	0.734	0.04
308.15	32.52 ± 0.02	0.9 ± 0.2	0.734	0.06
318.15	38.01 ± 0.02	1.4 ± 0.2	0.734	0.05
338.15	49.70 ± 0.11	1.6 ± 0.8	0.734	0.3
358.15	62.62 ± 0.03	3.2 ± 0.2	0.734	0.1
378.15	76.17 ± 0.04	4.5 ± 0.2	0.734	0.1
398.15	90.62 ± 0.04	5.9 ± 0.2	0.734	0.1

Продолжение табл. 4.1

1	2	3	4	5
<b>Bu<sub>4</sub>NBPh<sub>4</sub></b>				
298.15	17.57 ± 0.02 17.15[8], 17.31[9]	4.2 ± 0.4 10.2 [9,105] 1.07[8]	0.947	0.05
308.15	21.08 ± 0.05	8.5 ± 0.9	0.947	0.1
318.15	24.75 ± 0.04	6.8 ± 0.6	0.947	0.1
338.15	32.92 ± 0.05	7.2 ± 0.5	0.947	0.1
358.15	41.83 ± 0.06	8.1 ± 0.6	0.947	0.2
378.15	51.33 ± 0.09	9.4 ± 0.7	0.947	0.2
398.15	61.60 ± 0.11	10.2 ± 0.7	0.947	0.2
<b>LiBF<sub>4</sub></b>				
298.15	28.21 ± 0.07 28.48[12] 28.83 [70]	8.37 ± 1.25 10.09 [14] 10.1 [12] 8.4 [70], 1.3 [70]	0.941	0.15
308.15	33.74 ± 0.04	8.35 ± 0.55	0.941	0.08
318.15	39.85 ± 0.07	9.09 ± 0.91	0.941	0.1
328.15	46.29 ± 0.07	11.1 ± 0.7	0.941	0.1
338.15	52.95 ± 0.16	14.9 ± 1.6	0.941	0.3
358.15	66.51 ± 0.16	15.7 ± 1.2	0.941	0.3
378.15	80.60 ± 0.17	16.7 ± 1.2	0.941	0.3
398.15	92.96 ± 0.19	9.73 ± 1.24	0.941	0.4
<b>Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub></b>				
278.15	22.18 ± 0.01	2.1 ± 0.2	0.632	0.01
298.15	33.33 ± 0.01 33.96 [70]	1.9 ± 0.2 1.6 [106] 3.0 [70], 0 [70]	0.632	0.02
318.15	46.21 ± 0.01	3.1 ± 0.2	0.632	0.03
358.15	75.64 ± 0.03	4.1 ± 0.4	0.632	0.03
378.15	91.32 ± 0.05	5.0 ± 0.3	0.632	0.09
398.15	107.95 ± 0.07	4.7 ± 0.3	0.632	0.1

На рис. 4.1 представлена зависимость предельных молярных электрических проводимостей 1-1 электролитов в ПК и  $\gamma$ -БЛ от температуры.

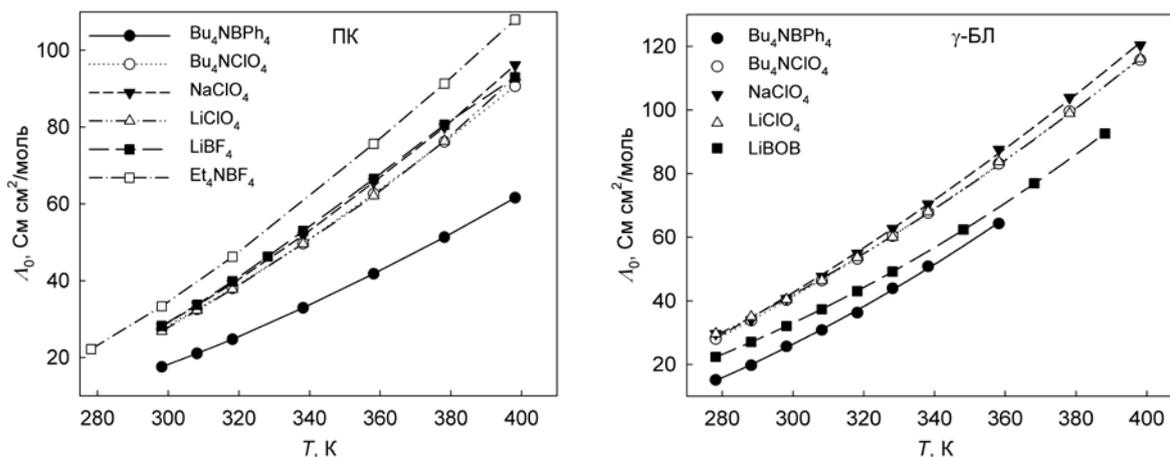


Рис. 4.1 Зависимость предельной молярной электрической проводимости 1-1 электролитов в ПК (слева) и  $\gamma$ -БЛ (справа) от температуры.

Как видно из рис. 4.1 наибольшие значения предельной молярной ЭП имеет  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , а наименьшие –  $\text{Bu}_4\text{NPh}_4$ . Поскольку для применения в химических источниках тока и суперконденсаторах необходимы электролиты, обладающие наибольшими значениями предельных молярных проводимостей (см. раздел 1), можно сделать вывод о том, что  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  целесообразно использовать в химических источниках тока и суперконденсаторах.

При обработке кондуктометрических данных по растворам электролитов в  $\gamma$ -БЛ, был использован метод оптимизации № 4 (по трем параметрам  $\{\Lambda_0, K_A, R\}$ ) (табл. 2.6) для исследуемых электролитов, кроме перхлората лития.  $\text{LiClO}_4$  в ПК оптимизировали по варианту № 2 (по двум параметрам  $\{\Lambda_0, K_A\}$ ,  $R=r_+ + r_- + n d_s$ , ( $d_s = 0.624$  нм для  $\gamma$ -БЛ)) (см. раздел 2, табл. 2.6).

Результаты обработки для растворов электролитов в  $\gamma$ -БЛ при различных температурах приведены в табл. 4.2. На рисунке 4.1. представлены зависимости ПМЭП ряда 1-1 электролитов в  $\gamma$ -БЛ в широком температурном интервале.

Таблица 4.2

**Результаты математической обработки 1-1 электролитов в  $\gamma$ -БЛ в  
широком температурном интервале**

$T, K$	$\Lambda_0, \text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$	$\lg K_A$	$R, \text{нм}$	$\sigma_A, \text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$
1	2	3	4	5
<b>LiClO<sub>4</sub></b>				
278.15	29.64 ± 0.04	0.29 ± 0.10	0.684	0.07
288.15	35.02 ± 0.03	0.32 ± 0.08	0.684	0.06
298.15	40.43 ± 0.05 42.44 [77] 39.17 [8]	0.35 ± 0.25 0.58 [14,9], 1.11 [14] 0.92 [70] 0.65 [9,8]	0.684	0.09
308.15	46.41 ± 0.06	0.37 ± 0.14	0.684	0.1
318.15	53.62 ± 0.08	0.38 ± 0.18	0.684	0.2
328.15	60.00 ± 0.08	0.40 ± 0.09	0.684	0.2
338.15	67.95 ± 0.08	0.40 ± 0.09	0.684	0.2
358.15	83.72 ± 0.08	0.52 ± 0.08	0.684	0.1
378.15	98.89 ± 0.32	0.58 ± 0.12	0.684	0.2
398.15	116.09 ± 0.32	0.60 ± 0.13	0.684	0.2
<b>NaClO<sub>4</sub></b>				
278.15	29.74 ± 0.04	0.80 ± 0.16	1.00 ± 0.53	0.06
288.15	34.04 ± 0.02	0.71 ± 0.08	0.67 ± 0.19	0.03
298.15	40.72 ± 0.03 40.07 [8]	0.69 ± 0.08 0.45 [8]	0.46 ± 0.18	0.06
308.15	47.66 ± 0.03	0.83 ± 0.04	0.44 ± 0.2	0.03
318.15	54.93 ± 0.04	0.86 ± 0.03	0.42 ± 0.2	0.03
328.15	62.72 ± 0.04	0.86 ± 0.04	0.40 ± 0.2	0.04
338.15	70.40 ± 0.09	0.95 ± 0.07	0.4 ± 0.2	0.1
358.15	87.6 ± 0.1	1.02 ± 0.05	0.4 ± 0.2	0.1
378.15	103.9 ± 0.3	1.07 ± 0.16	0.4 ± 0.2	0.3
398.15	120.4 ± 0.8	1.14 ± 0.22	0.4 ± 0.2	0.3

Продолжение табл. 4.2

1	2	3	4	5
<b>Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub></b>				
278.15	28.04 ± 0.04	0.94 ± 0.03	1.61 ± 1.0	0.07
288.15	33.86 ± 0.06	0.93 ± 0.04	1.54 ± 1.0	0.1
298.15	40.27 ± 0.06 42.48 [70] 37.98 [8]	0.93 ± 0.03 0.9 [9], 0.9 [70] 1.49[9,8]	1.5 ± 0.5	0.1
308.15	46.46 ± 0.07	0.92 ± 0.03	1.2 ± 0.8	0.1
318.15	53.24 ± 0.07	0.91 ± 0.03	1.0 ± 0.8	0.1
328.15	60.39 ± 0.07	0.90 ± 0.03	0.8 ± 0.4	0.1
338.15	67.68 ± 0.46	0.89 ± 0.06	0.5 ± 0.2	0.3
358.15	83.11 ± 0.1	0.85 ± 0.03	0.4 ± 0.2	0.2
378.15	99.6 ± 0.1	0.81 ± 0.03	0.4 ± 0.2	0.2
398.15	115.7 ± 0.1	0.80 ± 0.06	0.4 ± 0.2	0.2
<b>Bu<sub>4</sub>NBPh<sub>4</sub></b>				
278.15	15.16 ± 0.02	0.57 ± 0.09	0.5 ± 0.7	0.05
288.15	19.77 ± 0.03	0.54 ± 0.11	0.5 ± 0.7	0.06
298.15	24.64 ± 0.03 25.70 [70], 23.27 [8]	0.51 ± 0.11 0.8 [70], 0.05 [8]	2.2 ± 1.5	0.06
308.15	30.86 ± 0.03	0.48 ± 0.10	2.7 ± 0.9	0.06
318.15	36.29 ± 0.04	0.45 ± 0.12	2.8 ± 0.9	0.08
328.15	43.96 ± 0.04	0.42 ± 0.11	1.3 ± 0.8	0.08
338.15	50.87 ± 0.03	0.39 ± 0.08	1.2 ± 0.7	0.05
358.15	64.33 ± 0.10	0.33 ± 0.23	1.2 ± 0.7	0.1
<b>LiBOB</b>				
278.15	22.42 ± 0.04	0.54 ± 0.07	1.08	0.08
288.15	27.09 ± 0.05	0.56 ± 0.08	1.08	0.09
298.15	32.05 ± 0.06	0.59 ± 0.08	1.08	0.1
308.15	37.38 ± 0.07	0.47 ± 0.01	1.08	0.1
318.15	43.05 ± 0.08	0.52 ± 0.07	1.08	0.1
328.15	49.2 ± 0.1	0.6 ± 0.2	1.09	0.2
348.15	62.40 ± 0.07	0.46 ± 0.08	1.09	0.1
368.15	76.99 ± 0.08	0.39 ± 0.08	1.09	0.1
388.15	92.6 ± 0.2	0.54 ± 0.09	1.10	0.3

Как видно из рис. 4.1 наименьшие значения предельной молярной электрической проводимости при различных температурах принимает перхлорат лития из ряда исследованных перхлоратов в  $\gamma$ -БЛ. Из ряда исследованных 1-1 электролитов наименьшее значение ПМЭП имеет  $\text{Vu}_4\text{NBPh}_4$ , как электролит с наибольшим радиусом ионов.

В табл. 4.1-4.3 при температуре 298.15 К приведено сравнение с литературными данными. Для значений  $\Lambda_0$  и  $K_A$  (или  $\lg K_A$ ) приведен интервал значений от минимального до максимального, которые были найдены в литературе.

При расчете молярной электрической проводимости исследуемых растворов в смесях ПК с 1,2-ДМЭ, использовали значения плотности, вязкости и диэлектрической проводимости, рассчитанные по уравнениям 3.5–3.7 для составов с молярной долей ПК: 25.35%, 50.02%, 74.77% в температурном интервале от 278.15 до 348.15 К (Приложение А, табл. А.3). Результаты обработки экспериментальных данных по варианту оптимизации № 2 (см. раздел 2, табл. 2.6) представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

**Результаты математической обработки экспериментальных данных для некоторых 1-1 электролитов в смесях ПК с 1,2-ДМЭ**

$T, \text{K}$	$\Lambda_0, \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_A$	$\sigma_\Lambda, \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
1	2	3	4
$\text{LiClO}_4, R = 0.983_{\text{нм}}, x (\text{ПК}) = 50\%$			
278.15	$34.2 \pm 0.2$	$0.38 \pm 0.02$	0.3
288.15	$40.7 \pm 0.1$	$0.87 \pm 0.06$	0.2
298.15	$47.01 \pm 0.08$	$0.95 \pm 0.03$	0.2
308.15	$53.9 \pm 0.1$	$1.00 \pm 0.03$	0.2
318.15	$60.7 \pm 0.1$	$0.98 \pm 0.03$	0.2
328.15	$68.2 \pm 0.1$	$1.03 \pm 0.03$	0.2
338.15	$75.6 \pm 0.2$	$1.07 \pm 0.05$	0.4
348.15	$83.2 \pm 0.2$	$1.09 \pm 0.03$	0.3

Продолжение табл. 4.3

1	2	3	4
<b>LiBF<sub>4</sub>, R = 0.98 нм, x (ПК) = 50%</b>			
298.15	58.09 ± 0.00	0.00 ± 0.07	0.2
308.15	67.0 ± 0.3	0.1 ± 0.1	0.3
318.15	77.4 ± 0.4	1.0±0.1	0.3
328.15	88.7 ± 0.3	1.35 ± 0.04	0.2
338.15	99.9 ± 0.4	1.49 ± 0.04	0.3
348.15	111.3 ± 0.6	1.62 ± 0.04	0.4
<b>LiBOB, R = 1.12 нм, x (ПК) = 50%</b>			
278.15	32.9 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.2
288.15	39.9 ± 0.2	1.37 ± 0.06	0.2
298.15	46.2 ± 0.2	1.0 ± 0.1	0.2
308.15	53.2 ± 0.2	0.8 ± 0.2	0.3
318.15	61.1 ± 0.3	1.0 ± 0.1	0.3
328.15	68.8 ± 0.3	0.9 ± 0.1	0.3
<b>LiTFSI, R = 1.15 нм, x (ПК) = 50%</b>			
298.15	55.0 ± 0.1	0.84 ± 0.07	0.2
308.15	63.3 ± 0.1	0.77 ± 0.07	0.2
318.15	71.71 ± 0.07	0.61 ± 0.05	0.1
328.15	80.41 ± 0.07	0.46 ± 0.07	0.1
338.15	89.5 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.2
348.15	98.7 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.2
<b>Bu<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub>, R = 0.734 нм, x (ПК) = 50%</b>			
278.15	41.58 ± 0.04	1.09 ± 0.03	0.07
288.15	49.15 ± 0.03	1.14 ± 0.03	0.05
298.15	57.09 ± 0.04	1.19 ± 0.04	0.08
308.15	65.51 ± 0.05	1.21 ± 0.03	0.09
318.15	74.17 ± 0.05	1.26 ± 0.04	0.08
328.15	83.15 ± 0.05	1.28 ± 0.05	0.09
338.15	92.4 ± 0.1	1.25 ± 0.08	0.2
348.15	102.1 ± 0.2	1.41 ± 0.04	0.2
<b>Bu<sub>4</sub>NBPh<sub>4</sub>, x (ПК) = 25.35%</b>			
278.15	46.13 ± 0.07	1.68 ± 0.07	0.1
288.15	53.8 ± 0.1	1.7 ± 0.1	0.2
298.15	61.47 ± 0.09 62.40*[22]	1.74±0.09 2.29*[22]	0.1
308.15	69.7 ± 0.1	1.8 ± 0.1	0.2
318.15	78.1 ± 0.2	1.8 ± 0.2	0.3
328.15	87.0 ± 0.2	1.8 ± 0.2	0.3
338.15	96.3 ± 0.2	1.8 ± 0.2	0.3
348.15	105.4 ± 0.3	1.9 ± 0.3	0.4

Продолжение табл. 4.3

1	2	3	4
$\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ , $R = 0.974$ нм, $x$ (ПК) = 50.02%			
278.15	$30.57 \pm 0.03$	$1.06 \pm 0.02$	0.04
288.15	$36.51 \pm 0.03$	$1.01 \pm 0.02$	0.05
298.15	$42.64 \pm 0.04$ $45.14^{**}[8]$	$1.00 \pm 0.03$	0.06
308.15	$49.26 \pm 0.04$	$1.03 \pm 0.02$	0.06
318.15	$56.19 \pm 0.04$	$1.08 \pm 0.02$	0.06
328.15	$63.34 \pm 0.05$	$1.06 \pm 0.02$	0.07
338.15	$70.6 \pm 0.1$	$0.98 \pm 0.06$	0.2
348.15	$77.9 \pm 0.2$	$0.7 \pm 0.1$	0.2
$\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ , $x$ (ПК) = 74.77%			
278.15	$19.50 \pm 0.04$	$0.74 \pm 0.08$	0.08
288.15	$24.08 \pm 0.05$	$0.79 \pm 0.07$	0.1
298.15	$28.78 \pm 0.06$	$0.7 \pm 0.1$	0.1
308.15	$33.96 \pm 0.06$	$0.7 \pm 0.1$	0.1
318.15	$39.29 \pm 0.09$	$0.5 \pm 0.2$	0.2
328.15	$45.1 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.2$	0.2
338.15	$51.3 \pm 0.1$	$0.6 \pm 0.1$	0.2
348.15	$57.4 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.2$	0.2

\* – значения соответствуют составу растворителя с  $x$  (ПК) = 25.65%.

\*\* – значения соответствуют составу растворителя с  $x$  (ПК) = 47.78%

Приведенные в табл. 4.3 данные были получены нами впервые.

Параметр наибольшего сближения ионов ( $R$ ) в растворах  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  в смесях ПК с 1,2-ДМЭ рассчитывали по ур-нию (2.42).

Зависимости предельной молярной проводимости для 1-1 электролитов в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1) и для  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  в смесях ПК с 1,2-ДМЭ с молярной долей ПК 25, 50 и 75 мол. % от температуры представлены на рис. 4.2.

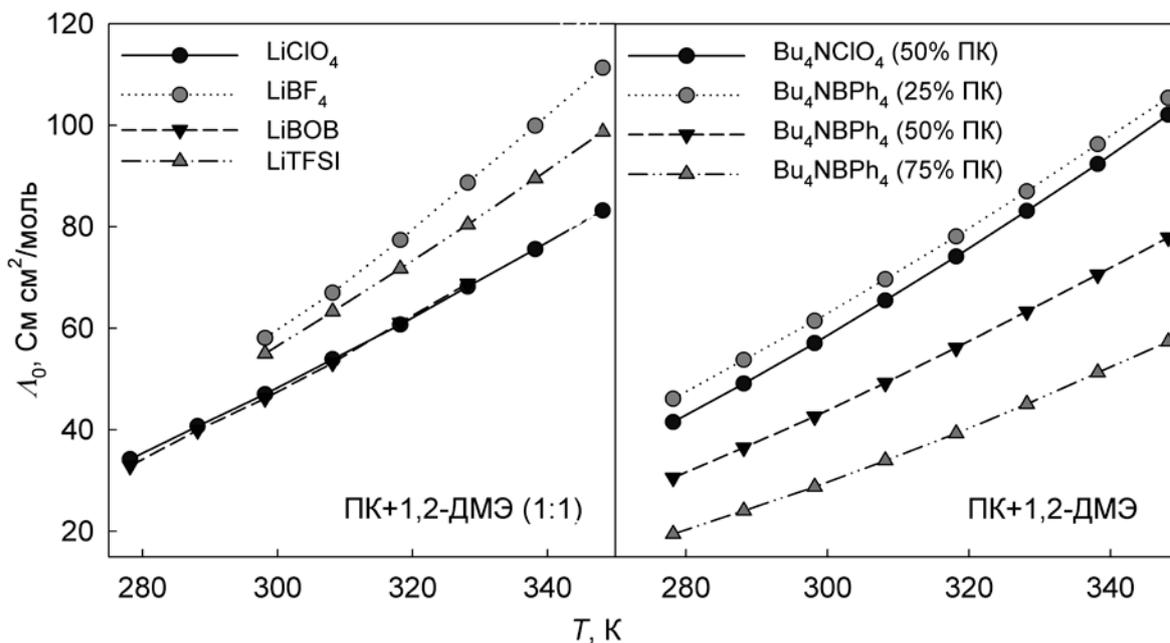


Рис. 4.2 Зависимость предельной молярной электрической проводимости для солей лития в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1) и для  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (ПК+1,2-ДМЭ (1:1)) и  $\text{Bu}_4\text{NPh}_4$  в смесях с содержанием ПК 25, 50 и 75 мол.% от температуры.

Как видно из рис. 4.2, значения ПМЭП для  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiBOB}$  в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1) практически совпадают и значительно увеличиваются с ростом температуры. Полученные данные показали, что в смесях ПК с 1,2-ДМЭ ассоциация ТАА солей уменьшается с увеличением доли ПК в смеси и увеличивается с ее уменьшением. Значительную роль в значениях предельной молярной проводимости играет и анион: с увеличением размера аниона, эти значения последовательно уменьшаются на равные величины при всех температурах, что связано с тем, что большие анионы сольватированы в растворе хуже.

## 4.2 Предельные ионные проводимости и динамика ионной сольватации однозарядных ионов в $\gamma$ -бутиролактоне, пропиленкарбонате и его смесях с 1,2-диметоксиэтаном

### 4.2.1 Деление предельной молярной электрической проводимости на ионные составляющие

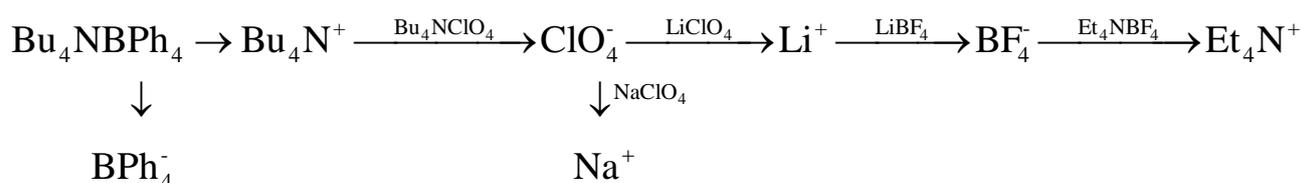
С использованием литературных данных по числам переноса иона тетрабутиламмония в растворе  $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$  в ПК при 298.15 К [107]  $t^+(\text{Bu}_4\text{N}^+) = 0.524$  было проведено деление предельных молярных электрических проводимостей на ионные составляющие. При этом принимали, что величина чисел переноса для больших ионов не зависит от температуры. Такое деление являлось более корректным.

Значение предельной молярной ионной проводимости  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  рассчитывали по уравнению:

$$\lambda_0^+ = \Lambda_0 \cdot t^+, \quad (4.1)$$

$$\lambda_0^- = \Lambda_0 - \lambda_0^+. \quad (4.2)$$

Схема деления на ионные составляющие в ПК:



Результаты деления на ионные составляющие представлены в табл. 4.4, (для ионов при 298.15 К приведены литературные значения). Как видно из таблицы, полученные косвенным путем из наших данных предельные молярные ионные проводимости, хорошо согласуются с литературными данными при 298.15 К.

Таблица 4.4

## Значения ПМЭП ионов в ПК в широком интервале температур.

$T, K$	$Li^+$	$Na^+$	$Et_4N^+$	$Bu_4N^+$	$BF_4^-$	$ClO_4^-$	$BPh_4^-$
298.15	8.512 (7.30 [13]- 8.89 [5,12])	9.722 (9.04- 10.71 [9])	13.59 (11.53- 13.58 [9])	9.042 (8.48[9] -9.39[9, 13])	19.74 [70]	18.36* (18.43 [104]- 18.89 [103])	8.528 (8.10 [22, 108])
308.15	10.47	11.82	14.08	10.73	25.03	21.79	10.34
318.15	12.33	13.77	15.15	12.54	31.06	25.47	12.21
338.15	16.35	18.48	17.89	16.40	43.41	33.30	16.53
358.15	21.13	23.73	19.48	20.66	56.16	41.96	21.17
378.15	25.32	29.14	21.78	25.14	69.54	51.03	26.19
398.15	32.30	35.44	27.04	29.90	80.91	60.72	31.70

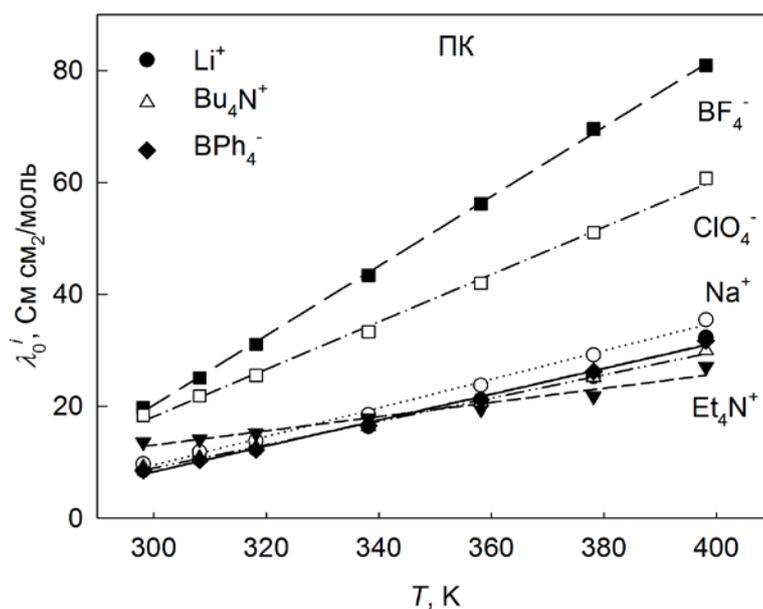


Рис. 4.3 Зависимость ПМЭП ионов от температуры в ПК.

В табл. 4.4 (и последующих табл.) значения ПМЭП ионов при 298.15 К приведены в сравнении с литературными данными (интервал от минимального до максимального значений, найденных в литературе). Как видно из табл. 4.4 экспериментально определенные величины ПМЭП ионов хорошо согласуются с найденными в литературе данными.

Для деления на ионные составляющие в  $\gamma$ -БЛ и смесях ПК с 1,2-ДМЭ были использованы аналогичные схемы, как и для ПК. Полученные значения  $\lambda_0^i$  представлены в табл. 4.5 и на рис. 4.4.

Таблица 4.5

Значения ПМЭП ионов в  $\gamma$ -БЛ в широком интервале температур

$T, K$	$Li^+$	$Na^+$	$Bu_4N^+$	$ClO_4^-$	$BOB^-$	$BPh_4^-$
278.15	9.406	9.506	7.807	20.23	13.01	7.353
288.15	11.34	10.36	10.18	23.68	15.75	9.588
298.15	12.85 12.95 [22]- 13.99 [70]	13.14 13.84 [22]	12.69 11.75 [22]- 14.03 [70]	27.58 26.23 [22]- 28.45[70]	19.20	11.95 11.52 [22]- 11.67 [70]
308.15	15.84	17.09	15.89	30.57	21.54	14.97
318.15	19.07	20.38	18.69	34.55	23.98	17.60
328.15	22.26	24.97	22.64	37.75	26.95	21.32
338.15	26.46	28.91	26.20	41.49	29.13	24.67
348.15	29.47	33.38	29.64	45.56	32.93	28.42
358.15	34.00	37.88	33.39	49.72	35.41	32.41
368.15	37.58	42.70	37.72	53.14	39.41	36.74
378.15	41.35	46.36	42.06	57.54	43.25	41.28
388.15	46.70	51.53	46.60	60.86	45.90	46.08
398.15	51.73	55.92	51.34	64.36	49.43	51.13

Как видно из табл. 4.5

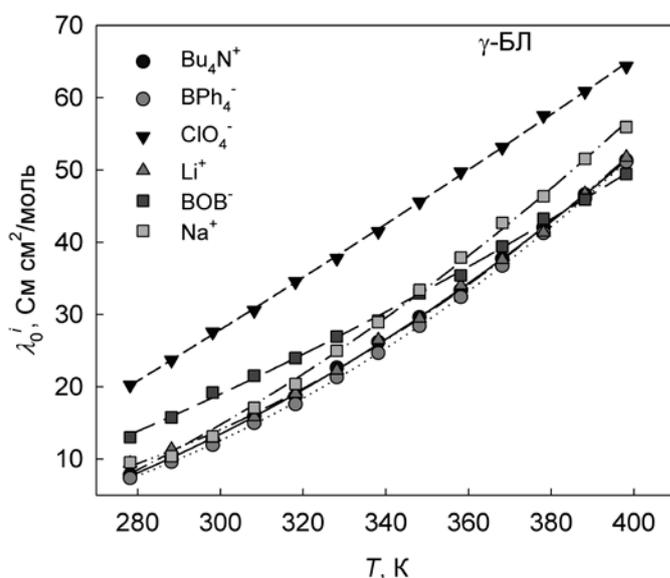


Рис. 4.4 Зависимость ПМЭП ионов от температуры в растворах 1-1 электролитов в  $\gamma$ -БЛ.

значения ПМЭП ионов при температуре 298.15 К, полученные нами косвенным методом из допущения, что числа переноса больших ионов, таких как  $Bu_4N^+$  и остаются постоянными во всем интервале температур или мало зависят от изменения температуры, хорошо согласуются с данными, полученными различными методами в литературе (табл. 4.5).

Из рисунка 4.4 видно, что значения ПМЭП возрастают для всех ионов с увеличением температуры, кроме иона лития, который достаточно сильно сольватирован и имеет низкую подвижность.

Из литературных данных [109] известно, что  $\lambda_0^i \eta(\text{Bu}_4\text{N}^+) = 0.213_1$ ,  $\lambda_0^i \eta(\text{BPh}_4^-) = 0.200_8$ . Используя эти данные, были рассчитаны предельные молярные ЭП для ионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1) по уравнению (4.3):

$$t^+ = \frac{\lambda_0^+ \eta}{\lambda_0^+ \eta + \lambda_0^- \eta}, \quad (4.3)$$

и с использованием уравнений (4.1-4.2).

Предельные молярные ЭП для ионов в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1) в широком интервале температур приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6

**Значения ПМЭП ионов в смеси ПК +1,2-ДМЭ (1:1)  
при 278.15-348.15 К**

$T, \text{ К}$	$\text{Li}^+$	$\text{Bu}_4\text{N}^+$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{BF}_4^-$	$\text{BPh}_4^-$	$\text{BOB}^-$	$\text{TFSI}^-$
278.15	8.37	15.74	25.83	27.54	14.83	24.33	31.26
288.15	10.35	18.80	30.35	35.80	17.71	28.85	37.07
298.15	11.95	21.95	35.06	44.44	20.69	34.09	43.05
308.15	13.75	25.36	40.15	52.34	23.90	39.15	49.55
318.15	15.46	28.93	45.24	60.81	27.26	45.34	56.25
328.15	17.66	32.61	50.54	69.56	30.73	50.84	62.75
338.15	19.57	36.37	56.03	77.66	34.27	56.08	69.93
348.15	21.19	40.09	62.01	87.63	37.78	61.41	77.51

Значения ПМЭП для больших ионов ( $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$ ) в смеси ПК с 1,2-ДМЭ с различным содержанием ПК при температурах 278.15 – 348.15 К приведены в табл. 4.7.

Как видно из табл. 4.7, значения ПМЭП ионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  близки между собой, что связано с одинаковым размером ионов. Как видно из табл. 4.7, значения ПМЭП ионов уменьшаются в 2 раза при увеличении мольной доли ПК в смеси от 25 до 75%, что связано с увеличением вязкости системы приблизительно в два раза.

Таблица 4.7

**Величины ПМЭП для ионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  в смесях ПК с 1,2-ДМЭ  
при 278.15-348.15 К**

$T, \text{ К}$	$\lambda_0^+(\text{Bu}_4\text{N}^+), \text{ СМ} \cdot \text{СМ}^2 \cdot \text{МОЛЬ}^{-1}$			$\lambda_0^-(\text{BPh}_4^-), \text{ СМ} \cdot \text{СМ}^2 \cdot \text{МОЛЬ}^{-1}$		
	$x (\text{ПК}) = 25.35\%$	$x (\text{ПК}) = 50.02\%$	$x (\text{ПК}) = 74.77\%$	$x (\text{ПК}) = 25.35\%$	$x (\text{ПК}) = 50.02\%$	$x (\text{ПК}) = 74.77\%$
278.15	23.75	15.74	10.04	22.38	14.83	9.46
288.15	27.72	18.80	12.40	26.12	17.71	11.68
298.15	31.65	21.95	14.82	29.82	20.69	13.96
308.15	35.88	25.36	17.48	33.81	23.90	16.47
318.15	40.21	28.93	20.23	37.90	27.26	19.06
328.15	44.78	32.61	23.22	42.20	30.73	21.88
338.15	49.60	36.37	26.41	46.74	34.27	24.88
348.15	54.28	40.09	29.55	51.14	37.78	27.85

4.2.2 Динамика ионной сольватации однозарядных ионов в  $\gamma$ -бутиролактоне, пропиленкарбонате и его смесях с 1,2-диметоксиэтаном

Основными характеристиками растворителя, которые влияют на электрическую проводимость, являются его диэлектрическая проницаемость и вязкость. Количественная связь электрической проводимости с вязкостью растворителя  $\eta_0$  выражается правилом Писаржевского-Вальдена:

$$\lambda_0^i \cdot \eta_0 = \text{const} . \quad (4.4)$$

Это правило приближенное и соблюдается только в случае больших ионов, размеры которых значительно больше молекул растворителя [1]. Значения произведения Писаржевского-Вальдена при 278.15-348.15 К для однозарядных ионов в смеси ПК+1,2-ДМЭ (1:1) приведены в табл. 4.8 и на рис. 4.5.

Таблица 4.8

Величины  $\lambda_0^i \cdot \eta_0 \cdot 10^7$ , См·Н·с·моль<sup>-1</sup> для некоторых однозарядных ионов в смесях ПК с 1,2-ДМЭ (1:1) при 278.15-348.15 К

T, К	Li <sup>+</sup>	Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>
278.15	11.12	20.90	34.30	--	19.69
288.15	12.65	22.98	37.09	--	21.64
298.15	14.02	25.76	41.14	52.15	24.28
308.15	13.78	25.41	40.22	52.43	23.94
318.15	13.40	25.07	39.20	52.69	23.62
328.15	13.39	24.73	38.32	52.74	23.30
338.15	13.14	24.42	37.62	52.14	23.01
348.15	12.72	24.06	37.22	52.60	22.68

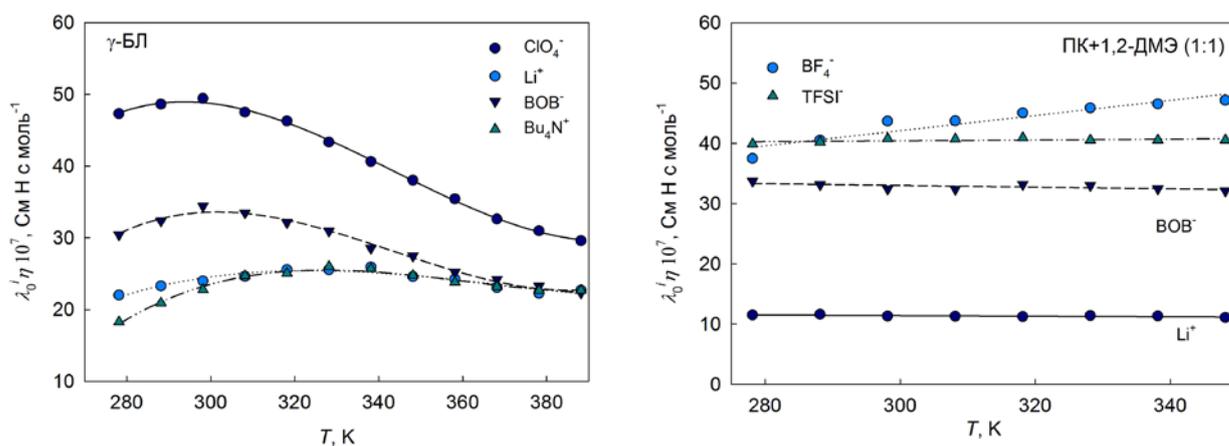


Рис. 4.5 Зависимость произведения Писаржевского-Вальдена от температуры для некоторых однозарядных ионов в  $\gamma$ -БЛ (слева) и смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1) (справа).

Как видно из табл. 4.8, ПМЭП иона лития практически не изменяется с ростом температуры в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1), для больших ионов (Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> и BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>) ПМЭП имеют одинаковые значения, что объясняется их близкими размерами и одинаковым характером сольватации в смеси. ПМЭП иона BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, в отличие от остальных, достаточно сильно возрастает с ростом температуры.

Как видно из рис. 4.5 значения произведения Вальдена- Писаржевского для однозарядных ионов в  $\gamma$ -БЛ не остаются постоянными и изменяются с

ростом температуры, кроме ионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{Li}^+$ , которые меняются незначительно.

Произведение Писаржевского-Вальдена для каждого из однозарядных ионов в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1) (рис. 4.5 справа) остается практически постоянным во всем интервале температур, кроме иона  $\text{BF}_4^-$ . Этот факт можно использовать для предсказания значений ЭП однозарядных ионов с увеличением температуры в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1).

В таблице 4.9 приведены значения произведения Писаржевского-Вальдена для  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  в смеси ПК с 1,2-ДМЭ с содержанием 25, 50 и 75 мол. % ПК в смеси, а на рисунке 4.6 – зависимости  $\lambda_0^i \cdot \eta_0$  и  $\Delta R$  от температуры только для катиона  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , поскольку для аниона  $\text{BPh}_4^-$  такие зависимости аналогичны.

Таблица 4.9

**Величина  $\lambda_0^i \cdot \eta_0$  для  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  в смесях ПК с 1,2-ДМЭ с различными концентрациями ПК в смеси при 278.15-348.15 К**

T, К	$\lambda_0^+ \eta_0 \cdot 10^7$ , См·Н·с·моль <sup>-1</sup>			$\lambda_0^- \eta_0 \cdot 10^7$ , См·Н·с·моль <sup>-1</sup>		
	x (ПК) = 25.35%	x (ПК) = 50.02%	x (ПК) = 74.77%	x (ПК) = 25.35%	x (ПК) = 50.02%	x (ПК) = 74.77%
278.15	18.9	20.1	21.8	17.9	18.9	20.5
288.15	19.5	20.5	22.0	18.4	19.4	20.8
298.15	19.7	20.8	22.0	18.6	19.6	20.8
308.15	19.9	21.0	22.1	18.7	19.7	20.9
318.15	19.9	21.0	22.2	18.7	19.8	20.9
328.15	19.9	21.1	22.3	18.7	19.8	21.0
338.15	19.9	21.0	22.4	18.7	19.8	21.1
348.15	19.7	20.9	22.5	18.6	19.73	21.2

Исходя из закона Стокса и используя уравнение:

$$\lambda_0^i = \frac{zeF}{4\pi R_{St}}, \quad (4.5)$$

была рассчитана величина радиуса Стокса  $R_{St}$  для ионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  в исследуемых смесях, а также толщина динамической сольватной оболочки по формуле:

$$\Delta R = R_{St} - R_i, \quad (4.6)$$

где  $R_i$  – структурный радиус иона.

Рассчитанные значения радиуса Стокса  $R_{St}$  приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10

**Значения радиуса Стокса для ионов  $Bu_4N^+$  и  $BPh_4^-$  в смеси ПК с 1,2-ДМЭ с различным содержанием ПК**

$T, K$	$R_{St} (Bu_4N^+), \text{ пм}$			$R_{St} (BPh_4^-), \text{ пм}$		
	$x(\text{ПК}) = 25.35\%$	$x(\text{ПК}) = 50.02\%$	$x(\text{ПК}) = 74.77\%$	$x(\text{ПК}) = 25.35\%$	$x(\text{ПК}) = 50.02\%$	$x(\text{ПК}) = 74.77\%$
278.15	433	409	377	689	651	600
288.15	420	399	372	669	636	593
298.15	416	395	372	662	629	593
308.15	413	392	370	658	623	590
318.15	413	390	370	657	621	590
328.15	413	389	368	657	620	586
338.15	413	390	366	657	621	582
348.15	415	392	365	661	624	581

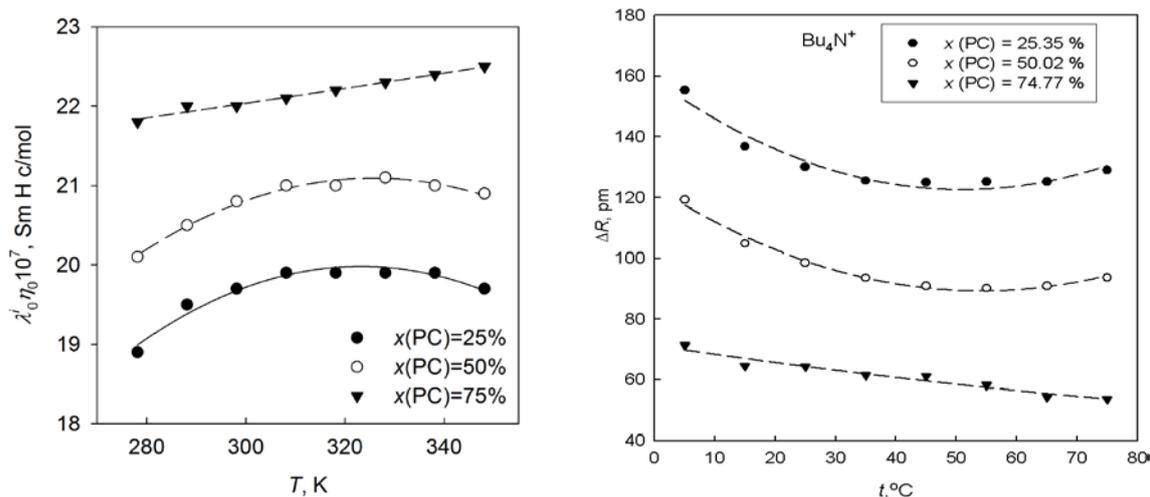


Рис. 4.6 Зависимость произведения Писаржевского-Вальдена (слева) и толщины динамической сольватной оболочки (справа) для иона  $Bu_4N^+$  от температуры в смесях ПК с 1,2-ДМЭ (с различным содержанием ПК в смеси).

Температурная зависимость толщины динамической сольватной оболочки для иона  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  показана на рисунке 4.6 (для иона  $\text{BPh}_4^-$  зависимость аналогична).

Как видно из рисунка 4.6 монотонная зависимость произведения Писаржевского-Вальдена от температуры наблюдается только для смеси ПК с 1,2-ДМЭ с мольной долей ПК 74.77%, а для остальных наблюдается максимум на кривых.

Из анализа результатов расчета (табл. 4.10) можно судить о том, что анион имеет большее значение радиуса Стокса, чем катион, а, следовательно, является более сольватированным. В данном случае для ионов  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  сольватация проявляется в проникновении части молекулы растворителя в пустоты между бутильными радикалами и фенольными кольцами, что приводит к увеличению эффективного радиуса иона. Толщина сольватной оболочки мало зависит от температуры, ее величина увеличивается с уменьшением мольной доли ПК.

При этом и толщина сольватной оболочки, и произведение Писаржевского-Вальдена линейно изменяются с температурой для смесей с содержанием ПК 75%.

Ранее в работах [110, 111] было предложено использовать экспериментальные коэффициенты трения ионов  $\zeta = |z| eF / \lambda^i_0$  для вычисления новой количественной характеристики ион-молекулярного взаимодействия, произведение  $(g_K \gamma_D)_{ef}$ , где  $g_K$  – фактор Кирквуда [95], а  $\gamma_D$  – параметр Дебая [112]. Согласно теории диэлектрического трения [108, 109] эффективный радиус Хаббарда-Онзагера [113, 114, 115]  $R_{HO}^{ef}$  связан с экспериментальным коэффициентом трения  $\zeta = f(r_i / R_{HO}^{ef})$ , где  $r_i$  – собственный радиус иона. С другой стороны,  $R_{HO}^{ef}$  может быть выражен как функция  $(g_K \gamma_D)_{ef}$ :

$$R_{HO}^{ef} = \left\{ \frac{(ze\mu_V)^2}{12(4\pi\epsilon_0 k_B T)^2} \cdot \frac{(\epsilon_\infty + 2)^2}{\epsilon(2\epsilon + \epsilon_\infty)} \cdot (g_k \gamma_D)_{ef} \right\}^{1/4}, \quad (4.7)$$

где  $\mu_V$ ,  $\epsilon$  и  $\epsilon_\infty$  - дипольный момент молекулы в вакууме, диэлектрическая константа растворителя и диэлектрическая константа на бесконечной частоте, соответственно. Выражение (4.7) позволяет получить произведение двух чувствительных к структуре величин,  $g_k$  и  $\gamma_D$  из экспериментальных данных для коэффициента трения иона. Для чистых растворителей эти параметры получают из известных формул [95, 112]:

$$(\epsilon - \epsilon_\infty) = \frac{\mu_V^2 g_k}{(4\pi\epsilon_0) 3k_B T a^3} \cdot \frac{\epsilon(\epsilon_\infty + 2)^2}{2\epsilon + \epsilon_\infty}, \quad (4.8)$$

$$\tau_D = \gamma_D \frac{4\pi a^3 \eta}{k_B T}, \quad (4.9)$$

где  $\tau_D$  - время диэлектрической релаксации,  $a$  - радиус молекулы, рассчитанный из молекулярного объема.

Тогда, в соответствии с подходом Самойлова [115], отношение

$$\theta = (g_k \gamma_D)^{ef} / (g_k \gamma_D) \quad (4.10)$$

можно интерпретировать как меру влияния иона на структуру и динамику молекулы растворителя, то есть как параметр микродинамики сольватации. Величина  $(g_k \gamma_D)_0$  соответствует чистому растворителю и может быть рассчитана с использованием уравнений (4.9), (4.10) и физических свойств растворителя. Величина  $\theta > 1$  указывает на структурный эффект изменения иона и уменьшение подвижности молекул в его близости, и, наоборот, для  $\theta < 1$ .

Данные по времени диэлектрической релаксации были рассчитаны ранее по ур-нию 2.4.

По полученным ранее значениям молярных ионных проводимостей и фактора Киквуда были рассчитаны величины  $\theta$  для исследованных ионов в ПК. Зависимость параметров  $\theta$  от температуры представлена на рис. 4.4

(слева) и в зависимость от размера иона при 298.15 К и 398.15 К – на рис. 4.7 (справа).

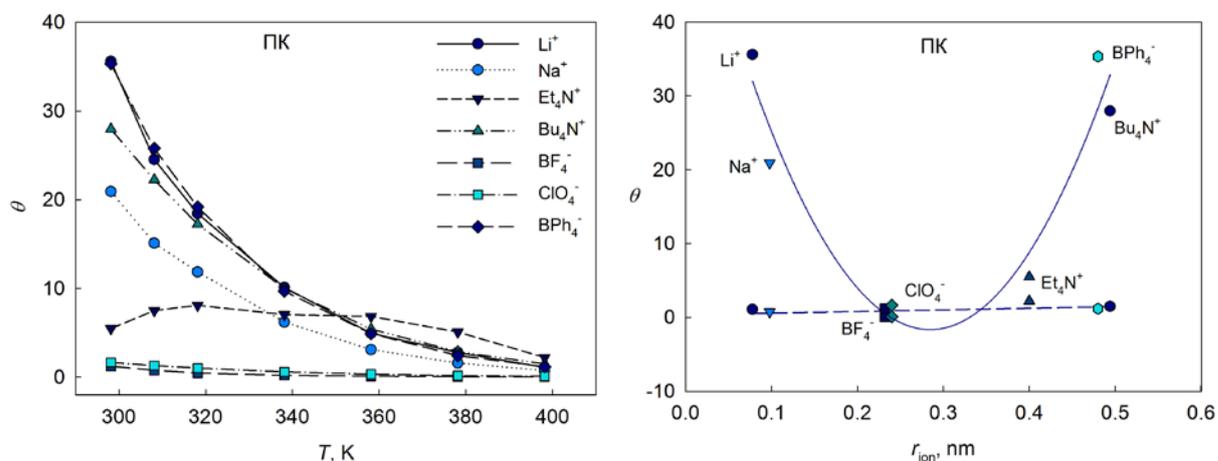


Рис. 4.7 Зависимость параметра  $\theta$  от температуры (слева) и размера иона (справа) при 298.15 (парабола) и 398.15 К (прямая линия) для однозарядных ионов в ПК.

Как видно из рис. 4.7 значения параметра  $\theta$  для иона лития в ПК практически совпадают со значениями для ионов  $\text{BPh}_4^-$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и достаточно сильно уменьшаются с ростом температуры. Это связано с тем, что ион лития в сольватной оболочке по своему размеру практически не отличается от размеров ионов  $\text{BPh}_4^-$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и свидетельствует о большой положительной сольвофобности  $\text{BPh}_4^-$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в ПК. Для анионов  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и катиона  $\text{Et}_4\text{N}^+$  значения параметра  $\theta$  практически не изменяется с ростом температуры.

Как видно из рис. 4.7 значения  $\theta$  для  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  (при 298.15 К) намного больше 1, что говорит о сольвофильной сольватации этих ионов в ПК, тогда как значения  $\theta$  для анионов  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и катиона  $\text{Et}_4\text{N}^+$  практически равны 1, что говорит о плохой сольватации этих ионов в ПК. При этом параметры  $\theta$  для всех ионов при 398.15 К приближаются к 1.

Эти результаты могут быть интерпретированы следующим образом. Влияние ионов на динамику сольватации может быть представлено двумя составляющими, сольвофильной и сольвофобной [116]. Сольвофильная сольватация, в зависимости от радиуса иона и растворяющих особенностей структуры (присутствие впадин, характер межмолекулярного

взаимодействия и молекулярного движения, и т.д.), может быть или положительной или отрицательной. Сольвофобная сольватация наблюдается для ионов больших радиусов только как эффект препятствия: движение растворяющих молекул становится медленнее, потому что часть пространства занята ионом непосредственно и недоступна для молекул растворителя. Сольвофобная сольватация усиливается с увеличением радиуса иона и уменьшается с увеличением температуры.

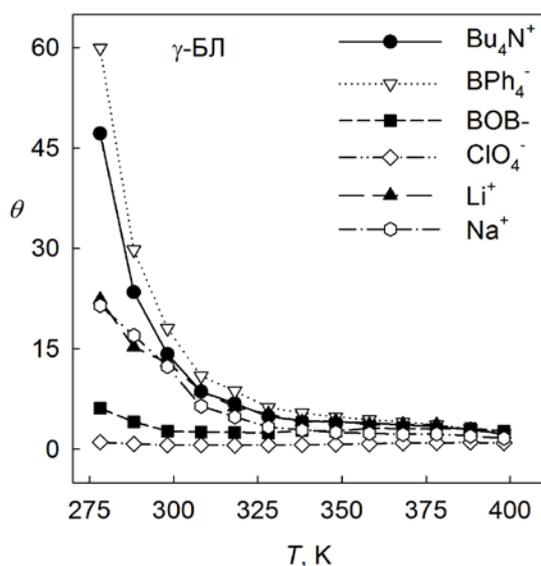


Рис. 4.8 Температурная зависимость параметра ионной сольватации  $\theta$  для ионов в  $\gamma$ -БЛ.

всех ионов, но они достаточно сильно ослабевают при увеличении температуры, переходя в сольвофобные, что может быть связано как со структурой растворителя, так и с влиянием иона на структуру  $\gamma$ -БЛ.

На рис. 4.8 представлена зависимость параметра  $\theta$  для ионов в БЛ, рассчитанные аналогично (как для ионов в ПК) (уравнение (4.10)). В отличие от подобной зависимости в ПК, параметры  $\theta$  для всех исследованных ионов близки уже начиная с 328 К (тогда как в ПК они выравниваются при температуре около 358 К). Такая зависимость может говорить о том, что хотя сольвофильные эффекты и выражены при низких температурах почти для

#### Выводы к разделу 4

Получены экспериментальные данные по молярным и предельным молярным электрическим проводимостям 1-1 электролитов и однозарядных ионов в ПК,  $\gamma$ -БЛ и смеси ПК с 1,2-ДМЭ.

Произведено деление на ионные составляющие в растворах 1-1 электролитов в ПК,  $\gamma$ -БЛ и смеси ПК с 1,2-ДМЭ в широком интервале температур. Для ионов в ПК данные подтверждены коэффициентами диффузии, полученными из молекулярно-динамического моделирования.

Установлено, что значения произведения Писаржевского-Вальдена имеют различный ход в зависимости от растворителя. Показано, что для однозарядных ионов в смеси ПК+1,2-ДМЭ (1:1) величины  $\lambda_0\eta$  остаются постоянными во всем исследованном интервале температур, что может быть использовано для прогнозирования этих значений.

Из анализа результатов расчета можно судить о том, что анион имеет большее значение радиуса Стокса, чем катион, а, следовательно, является более сольватированным. Установлено, что для ионов  $\text{Vu}_4\text{N}^+$  и  $\text{VPh}_4^-$  сольватация проявляется в проникновении части молекулы растворителя в пустоты между бутильными радикалами и фенольными кольцами. Это приводит к увеличению эффективного радиуса иона. Толщина сольватной оболочки мало зависит от температуры, ее величина увеличивается с уменьшением мольной доли ПК.

## РАЗДЕЛ 5

### МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ В ПОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

#### 5.1 Выбор и построение моделей молекул и ионов

Несмотря на широкое использование ПК и его электролитных растворов в электрохимической практике, в литературе практически отсутствует детальная информация о микроструктуре и микродинамике ПК в сольватных оболочках ионов. В то же время подобного рода информация служит основой для объяснения и прогноза макроскопических, практически важных свойств ион-молекулярных систем, в том числе, на основе ПК.

Для исследования были выбраны катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , а также анионы  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ . Подобный подбор ионов позволил выявить влияние заряда, размера и особенностей собственного строения многоатомных ионов на динамику ионной сольватации. С учетом того, что исследование микроструктуры и динамики ионной сольватации является чрезвычайно сложной и зачастую принципиально нереализуемой задачей с точки зрения экспериментальных методов, в работе использован метод молекулярно-динамического (МД) моделирования.

Параметры модели силового поля для ПК взяты из работы [41]. Модель ПК семицентровая, полностью жесткая с объединенными атомами:  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  заменены на единые центры взаимодействия (рис. 5.1). Был использован только один из двух возможных оптических изомеров. В табл. 5.1 представлены параметры силового поля для ПК.

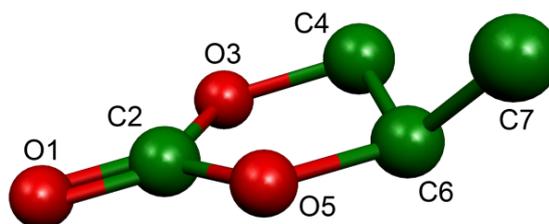


Рисунок 5.1 Семицентровая жесткая модель пропиленкарбоната

Таблица 5.1

**Параметры модели силового поля для пропиленкарбоната**

Центр взаимодействия	q,  e	$\sigma$ , нм	$\epsilon$ , кДж/моль	x, нм	y, нм	z, нм
O1	-0.55981	0.263	1.724	0.2304669	-0.668520	-0.0135759
C2	0.83925	0.410	0.050	0.1204125	-0.0216126	-0.0019804
O3	-0.31931	0.295	0.850	0.0916719	0.1105361	-0.0041618
C4	0.12917	0.392	0.490	-0.0513406	0.1284940	-0.0040666
O5	0.51437	0.295	0.850	0.0084440	-0.0946669	0.0148825
C6	0.32981	0.314	0.380	-0.1046143	-0.0072365	0.0425273
C7	0.09526	0.383	0.732	-0.2285730	-0.0565684	-0.0280186

Модели тетраалкиламмониевых ионов взяты из работы [117].

В работе [118] на основании экспериментального исследования методом ЯМР и квантово-химических расчетов растворов  $\text{Et}_4\text{N}^+$  в воде были предложены две возможные конформации иона в растворе, имеющие симметрию  $D_{2d}$  и  $S_4$ . Были рассчитаны энергии сольватации тетраалкиламмониевых ионов, а также потенциальный барьер для перехода из  $D_{2d}$  конформации в  $S_4$ , которая составила 39.8 кДж/моль. Поскольку потенциальный барьер между этими конформациями достаточно велик, то в результате был сделан вывод о том, что четвертичные аммониевые ионы (включая и  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ) в комплексах с другими молекулами могут принять как  $D_{2d}$ , так и  $S_4$  конформацию. Фактически структура иона, таким образом, сильно зависит от природы окружающего его растворителя. Исходя из этих данных, для каждого конформера  $\text{Et}_4\text{N}^+$  нами было проведено отдельное МД моделирование. Модели  $\text{Et}_4\text{N}^+$  ( $D_{2d}$  и  $S_4$ ) – полноатомные и полужесткие, фиксировались только валентные углы и длины связей метильных и метиленовых групп.

Для иона  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  выбрали несимметричный исходный конформер с максимально удаленными концевыми метильными группами. В модели

фиксируются только валентные углы и длины связей при помощи метода RATTLE [119].

Параметры потенциалов Леннарда-Джонса для метильной и метиленовой групп взяты из работы [117]. Для атомов водорода и азота параметры короткодействующих потенциалов не задавались. Использовались заряды, полученные как средние из расчетов по методам Мерца-Кольмана и Бренемана, из квантово-химических расчетов методом функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31+G(d). Парциальные заряды на атомах тетраалкиламмониевых ионов, использованные при моделировании приведены в таблице 5.2 (количество штрихов при атомах Н и С соответствует номеру метильной (метиленовой) группы в углеводородных радикалах, считая от атома N). На рис. 5.2 показано строение ионов  $R_4N^+$ .

Таблица 5.2

**Парциальные заряды на атомах тетраалкиламмониевых ионов, использованные при моделировании.**

Центр взаимодействия	$Et_4N^+(D_{2d})$	$Et_4N^+(S_4)$	$Bu_4N^+$
N'	-0.18516	-0.01667	-0.20956
C'1	0.12313	0.03423	-0.01937
H'1	0.05440	0.08854	0.10885
C'2	-0.22756	-0.28586	-0.10127
H'2	0.09730	0.10958	0.05422
C'3	—	—	0.09039
H'3	—	—	0.01411
C'4	—	—	-0.18922
H'4	—	—	0.05583

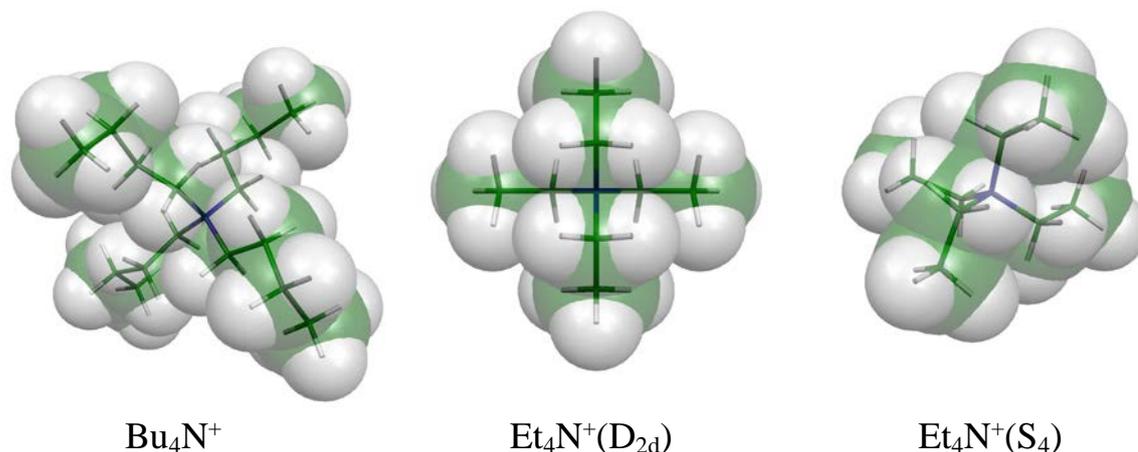


Рисунок 5.2 Структура ионов R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>.

Параметры потенциала Леннарда-Джонса для Li<sup>+</sup> были пересчитаны из Ван-дер-Ваальсовых параметров, приведенных в работе [120]. Параметры потенциала Леннарда-Джонса для ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> – взяты из работы [121]. Геометрия ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> и BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (жесткий тетраэдр) и заряды на их атомах были определены по результатам *ab initio* квантово-химических расчетов на уровне MP2 в базисе 6-311+G(3df) по методу электростатического потенциала Мерца-Кольмана. Параметры потенциала Леннарда-Джонса для атомов F (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) взяты из работы [122]. Соответствующие параметры моделей ионов приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

**Параметры моделей катиона Li<sup>+</sup> и анионов**

Ион	Li <sup>+</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>		Br <sup>-</sup>
	Li	Cl	O	B	F	Br
σ, нм	0.2073	0.486	0.310	0.00	0.3	0.504
ε, кДж/моль	0.0676	0.168	0.317	0.00	0.2845	0.270
q,  e	+1	1.309	-0.577	1.247	-0.562	-1
		r <sub>ClO</sub> = 0.144 нм		r <sub>BF</sub> = 0.141 нм		

## 5.2 Детали молекулярно-динамического моделирования

Для моделирования использовали программный комплекс MDNAES [123]. Моделирование всех систем проводили в *NVT* ансамбле в кубической

ячейке с периодическими граничными условиями. Плотность чистого ПК задавали равной экспериментальной, для бесконечно разбавленных растворов (с одним ионом и ионной парой) плотность системы принимали равной плотности чистого растворителя  $\rho = 1198.0 \text{ кг/м}^3$  [53].

Для поддержания температуры использовали термостат Берендсена с параметром  $\tau = 0.5$  пс. Температура  $T = 298.15$  К, временной шаг интегрирования  $\Delta t = 0.002$  пс.

Для вычисления кулоновских взаимодействий использовали метод реактивного поля с радиусом обрезания  $R_c$  равным половине длины ребра моделируемой ячейки и диэлектрической проницаемостью среды равной экспериментальной для чистого ПК ( $\epsilon = 64.92$  [3]). Для короткодействующих потенциалов Леннарда-Джонса использовали метод сдвинутой силы с радиусом обрезания 1.30 нм.

Было выполнено моделирование чистого ПК с числом молекул 216, 500 и 864, а также бесконечно разбавленных растворов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+(\text{D}_{2d})$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+(\text{S}_4)$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в ПК (1 ион + 215 молекул ПК). В таблице 5.4 приведен список модельных систем.

Таблица 5.4

### Моделируемые системы

№	Система	$R_c$ , нм	Уравновешивание, пс	Моделирование, нс
I	216 ПК	1.56	500	8×20
II	500 ПК	2.07	500	12×5
III	864 ПК	2.48	500	12×2
IV	$\text{Li}^+$ + 215 ПК	1.56	1500	6×10
V	$\text{Li}^+$ + 863 ПК	2.48	500	12×2
VI	$\text{Br}^-$ + 215 ПК	1.56	1500	8×2
VII	$\text{ClO}_4^-$ + 215 ПК	1.56	1500	6×10
VIII	$\text{BF}_4^-$ + 215 ПК	1.56	1500	8×2
IX	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{D}_{2d})$ + 215 ПК	1.56	1500	8×2
X	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{S}_4)$ + 215 ПК	1.56	1500	8×2
XI	$\text{Bu}_4\text{N}^+$ + 215 ПК	1.56	1500	8×2

Вначале были созданы и уравновешены все системы, а затем выполнено несколько последовательных моделирований для подсчета данных и оценки погрешностей. В последовательных моделированиях результаты являются статистически независимыми и нормально распределенными. В некоторых системах длительность моделирования и количество запусков было значительно увеличено, с целью уменьшения погрешности.

В табл. 5.5 приведены результаты МД моделирования чистого ПК при 298.15 К в сравнении с экспериментальными данными.

Таблица 5.5

**Сравнение свойств жидкого ПК по расчетам МД моделирования с  
разным количеством молекул в системе**

Величины	Эксперим. [3]	216 ПК	500 ПК	864 ПК
$\Delta H_{\text{исп.}}$ , кДж/моль	65.95	61.73±0.01	61.86±0.00	61.90±0.01
$\varepsilon$	64.92	58.7±1.5	58.0±1.4	60±5
$\eta$ , мПа·с	2.51	2.57±0.07	2.46±0.16	2.61±0.26
$D \cdot 10^9$ , м <sup>2</sup> /с	0.60	0.511±0.003	0.535±0.002	0.548±0.005

Из табл. 5.5 можно сделать вывод о том, что вязкость, полученная по результатам моделирования, очень хорошо согласуется с экспериментальным значением. Теплота испарения ( $\Delta H_{\text{исп.}}$ ) и ДП ( $\varepsilon$ ) удовлетворительно согласуются с экспериментом. Результаты моделирования слабо зависят от размера системы (кроме коэффициентов диффузии), что позволяет ограничиться системами, содержащими не более 216 молекул ПК.

### 5.3 Результаты моделирования

#### 5.3.1 Сравнение с экспериментом

В отличие от чистых молекулярных жидкостей, выбор свойств для валидации использованных моделей силовых полей ионов чрезвычайно

ограничен. Достаточно надежными экспериментальными данными, характеризующими отдельные ионы в бесконечно разбавленном растворе, можно считать коэффициенты трансляционной самодиффузии, связанные с предельными молярными проводимостями соотношением Нернста-Эйнштейна:

$$D_i = \frac{RT\lambda_0^i}{z^2 F^2}, \quad (5.1)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии иона,  $\lambda_0^i$  – предельная проводимость иона,  $z$  – заряд иона,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $F$  – константа Фарадея,  $T$  – температура.

В табл. 5.7 приведены значения предельных ионных проводимостей и коэффициентов трансляционной самодиффузии ионов, рассчитанных по уравнению (5.1) в сравнении с соответствующими величинами, полученными по результатам МД моделирования.

Использованные модели растворителя и ионов позволили с достаточной точностью воспроизвести транспортные свойства (коэффициенты диффузии ионов и их предельные молярные проводимости), приведенные в таблице 5.6.

Таблица 5.6

**Коэффициенты диффузии ( $D_i \cdot 10^9$ , м<sup>2</sup>/с) и предельные молярные проводимости ионов ( $\lambda_0^i$ , См·см<sup>2</sup>/моль) в ПК при 298.15 К**

№ с-мы	ионы	$D_i^{\text{MD}}$	$1.2D_i^{\text{MD}}$	$D_i^{\text{эксп}}$	$\lambda_0^i(\text{MD})$	$\lambda_0^i(\text{эксп})$
V	Li <sup>+</sup>	0.18 ± 0.02	0.22	0.22	6.7	8.55
	Li <sup>+</sup> (863PC)	0.22 ± 0.02				
VI	Br <sup>-</sup>	0.47 ± 0.05	0.56	0.50	18.9	19.1
VII	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.42 ± 0.02	0.50	0.49	15.6	18.4
VIII	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.45 ± 0.05	0.54	0.53	16.9	19.7
IX	Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> (D <sub>2d</sub> )	0.29 ± 0.02	0.35	0.36	11.1	13.6
X	Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> (S <sub>4</sub> )	0.31 ± 0.01	0.37	0.36	11.8	13.6
XI	Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.215 ± 0.004	0.26	0.24	8.1	9.04

Для Li<sup>+</sup> приведены результаты моделирования для систем с 215 и 863 молекулами ПК. Для второй системы коэффициент диффузии вырос на 20%

по сравнению с первой. Если вычисленные величины  $D_i$  умножить на 1.2 (т.е. экстраполировать на бесконечный размер системы) то получим очень хорошее согласие с экспериментом.

### 5.3.2. Микроструктура сольватных оболочек ионов

Важнейшей структурной характеристикой жидкой среды является функция радиального распределения (ФРР,  $g_{ij}(r)$ ), характеризующая вероятность нахождения атома  $j$  на расстоянии  $r$  от атома  $i$  в сферическом слое толщиной  $\Delta r$ .

Ион-молекулярные ФРР между центрами ионов и атомами ПК показаны на рис. 5.3, а некоторые их количественные характеристики совместно с сольватными (координационными числами) в пределах первой сольватной оболочки (ПСО) представлены в табл. 5.7. Координационным центром молекулы ПК по катиону является атом O1, а по аниону – атом C7.

Таблица 5.7

#### Значения координационных чисел ( $n$ ) ионов и положение и значения максимумов и минимумов на ион-атомных ФРР

ФРР	$r_1^{\max}$	$g_1^{\max}$	$r_1^{\min}$	$g_1^{\min}$	$n$
$Bu_4N^+$ (N'O1)	0.42	2.57	0.60	0.58	6.25
$Et_4N^+$ (D <sub>2d</sub> ) (N'O1)	0.43	2.86	0.69	0.60	10.7
$Et_4N^+$ (S <sub>4</sub> ) (N'O1)	0.42	2.88	0.68	0.61	10.6
$Li^+$ (LiO1)	0.20	67.7	0.34	0.02	5.9
$ClO_4^-$ (ClC7)	0.44	3.83	0.63	0.44	9.0
$BF_4^-$ (BC7)	0.42	3.42	0.62	0.45	8.3
$Br^-$ (BrC7)	0.42	4.57	0.61	0.45	8.2

Как видно из рис. 5.3, ближайшим атомом ПК, координирующим катион  $Li^+$ , является наиболее отрицательный атом кислорода O1. Аналогичная картина наблюдается для тетраалкиламмониевых (ТАА) ионов (рис. 5.3). Однако, в отличие от последних, первый пик на ФРР Li-O1 является очень узким и высоким с практически равным нулю первым минимумом. Наиболее вероятное расстояние Li-O1 в районе 0.2 нм

совместно с  $KЧ=6$  свидетельствует об образовании достаточно структурированной ПСО катиона  $Li^+$  в жидком ПК.

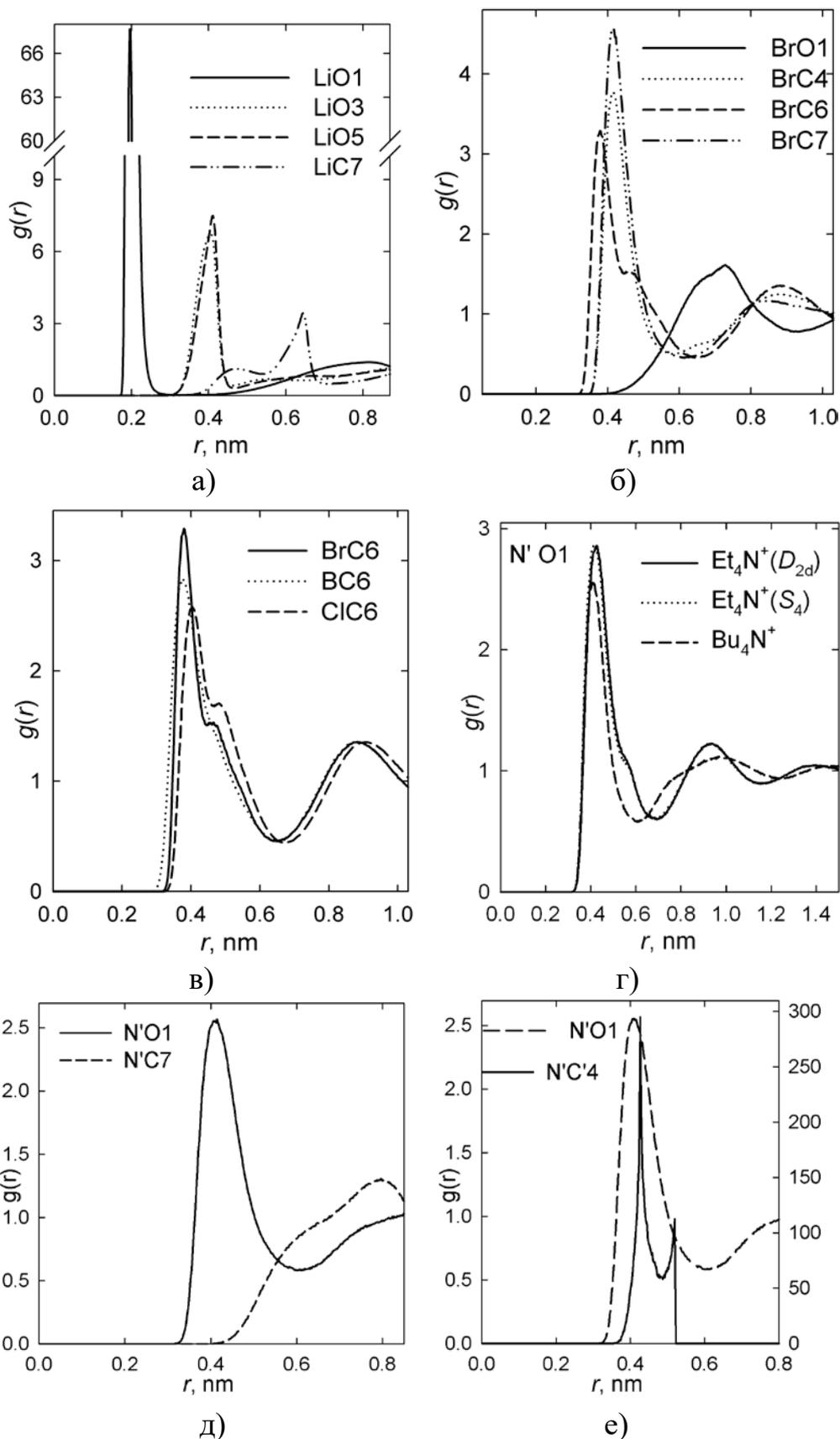


Рис. 5.3 Избранные ФРП центр иона – атомы молекул ПК

В случае ТАА ионов ФРР N'-O1 (где N' – центральный атом азота ТАА катиона), имеют значительно меньшую высоту (табл. 5.7) и более размытый характер. Примечательно, что ФРР N'-O1 для  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  оказывается чуть ниже и расположена чуть ближе к началу координат, чем для катиона  $\text{Et}_4\text{N}^+$ . КЧ для  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , равное 6.25, оказывается ближе к таковому для  $\text{Li}^+$ , тогда как для  $\text{Et}_4\text{N}^+$  КЧ близко к 10.

Понять причины такого различия можно, сравнивая межмолекулярную межатомную ФРР N'-O1 и внутримолекулярную межатомную ФРР N'-C4 (для  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ -ПК и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  соответственно), рис. 5.3 е). Рис. 5.3 е) свидетельствует, что наиболее вероятное расстояние между центром  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  (т.е. атомом азота) и атомом кислорода O1 ПК оказывается меньше, чем наиболее вероятное расстояние между атомом азота и периферийной метильной группой  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ . Это является однозначным указанием на эффект проникновения молекул растворителя в пустоты между радикалами катиона  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в пределах его ПСО. Аналогичный эффект для  $\text{Et}_4\text{N}^+$  судя по высокому координационному числу ( $\approx 10$ ) и чуть большим значениям положения первого максимума и минимума на ФРР N'-O1, по сравнению с  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , отсутствует.

Анионы, в отличие от катионов, почти с равной вероятностью координируются тремя атомами ПК, C4, C6 и C7 (рис. 5.3 б)). При этом характер координации и интенсивность взаимодействия анионов  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{BF}_4^-$  с ближайшим молекулярным окружением, во-первых, отличаются для различных анионов, а во-вторых, близки к таковым для катиона  $\text{Et}_4\text{N}^+$  (рис. 5.3 г), 5.3 д), табл. 5.7). Координационные числа для исследованных анионов соответственно лежат в пределах 8-9.

Ориентационные координационные функции (рис. 5.4), показывающие распределение вероятности возможного расположения вектора дипольного момента молекулы ПК и вектора, соединяющего центр иона с ближайшим координирующим атомом молекулы ПК в пределах ПСО, имеют существенно разный вид для  $\text{Li}^+$ , ТАА катионов и анионов.

Для катиона  $\text{Li}^+$ , наиболее вероятная ориентация молекул ПК в его ПСО (рис. 5.4) соответствует расположению дипольных молекул растворителя по силовым линиям электростатического поля координирующего иона. Для катионов ТАА дипольные моменты молекул ПК в пределах ПСО в значительной мере дезориентированы и соответствующие ориентационные корреляционные функции характеризуются широким распределением от 0 до  $100^\circ$ . Для анионов ориентация молекул ПК в их сольватных оболочках определяется не только ион-дипольным взаимодействием, но и множественностью центров координации анионов. Как следствие, наиболее вероятный угол между вектором дипольного момента ПК в ПСО анионов и вектором (центр аниона – атом С7 ПК) равен не  $180^\circ$ , как можно было бы ожидать, а  $120^\circ$ .

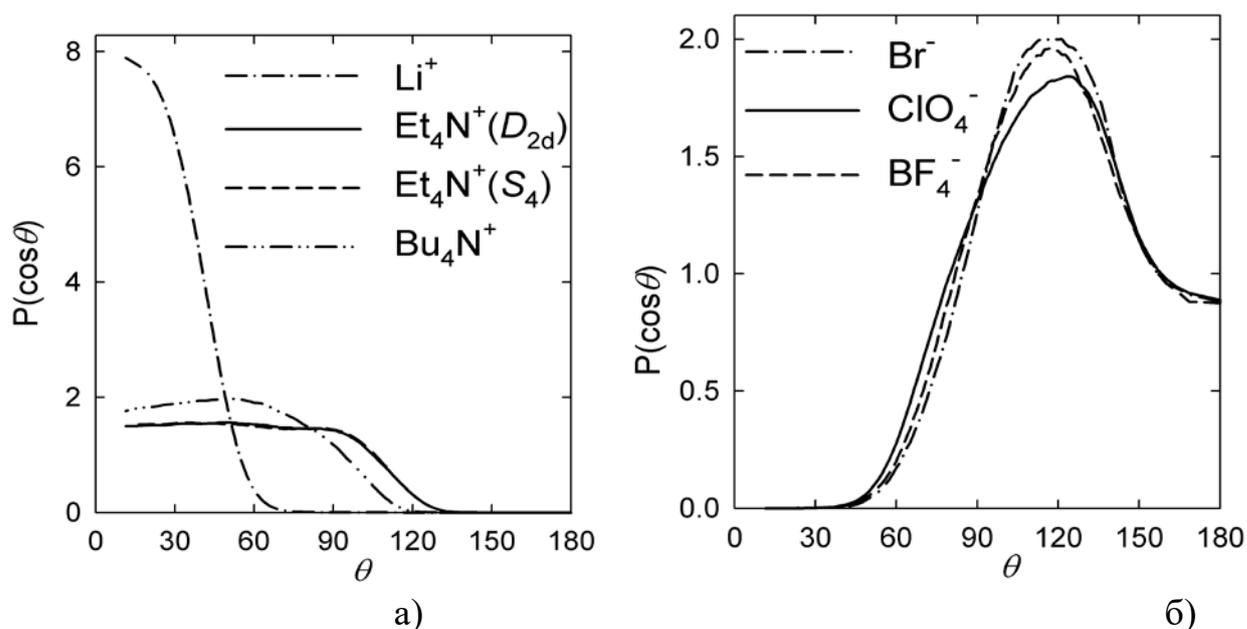


Рис. 5.4 Распределение косинусов углов между направлением от центра иона к координационному центру молекулы растворителя в ПСО и ее дипольным моментом.

Распределение координационных (сольватных) чисел исследованных ионов в пределах ПСО показано на рис. 5.5. Следует отметить, что ТАА катионы и все исследованные анионы характеризуются разбросом КЧ в пределах 4 единиц, что лишний раз указывает на рыхлость соответствующих

ПСО этих ионов. В противоположность этому, ПСО катиона  $\text{Li}^+$  характеризуется практически унимодальностью распределения: КЧ = 6 реализуется с вероятностью 0.9, и лишь 10% приходится на КЧ = 5. Малая величина КЧ для  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  является результатом проникновения молекул ПК внутрь иона. Фактически молекулы в ПСО делят объем с углеводородными радикалами катиона.

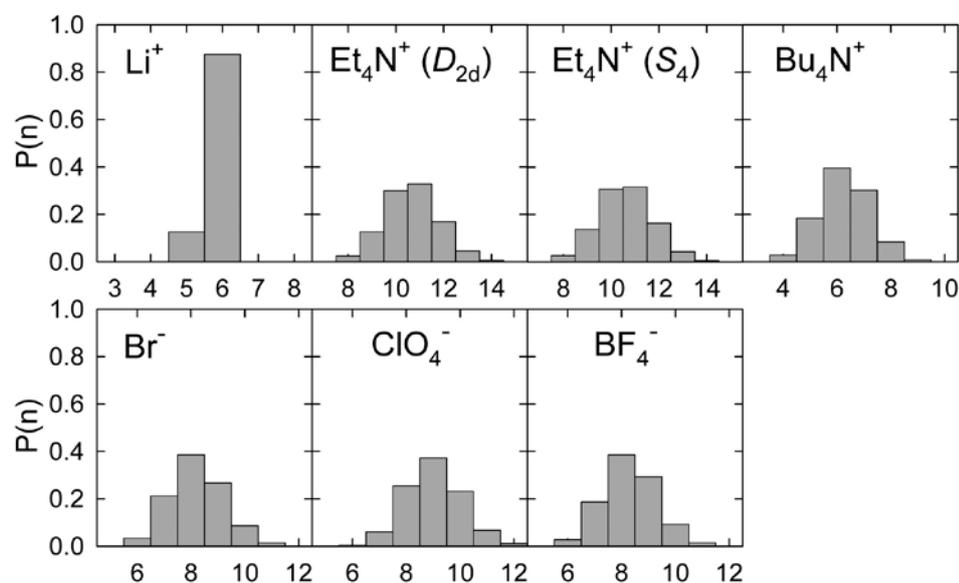


Рис. 5.5 Распределения координационных (сольватных) чисел молекул ПК в ПСО ионов.

Наконец 3-х мерные (3D) распределения координационных центров катионов (атом O1) и анионов (атом C6) молекулы ПК в пределах первых сольватных оболочек показаны на рис. 5.6. Как следует из анализа этих данных, ионы  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$  и  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  фактически не имеют строго определенных конфигураций молекул в их ПСО. Все 3D распределения, если исходить из методики их построения (MDNAES [123]), фактически имеют сферическую симметрию. Лишь для катиона  $\text{Li}^+$  на основании анализа соответствующих пиков на 3D распределении можно выделить октаэдрический характер организации молекул ПК в его ПСО.

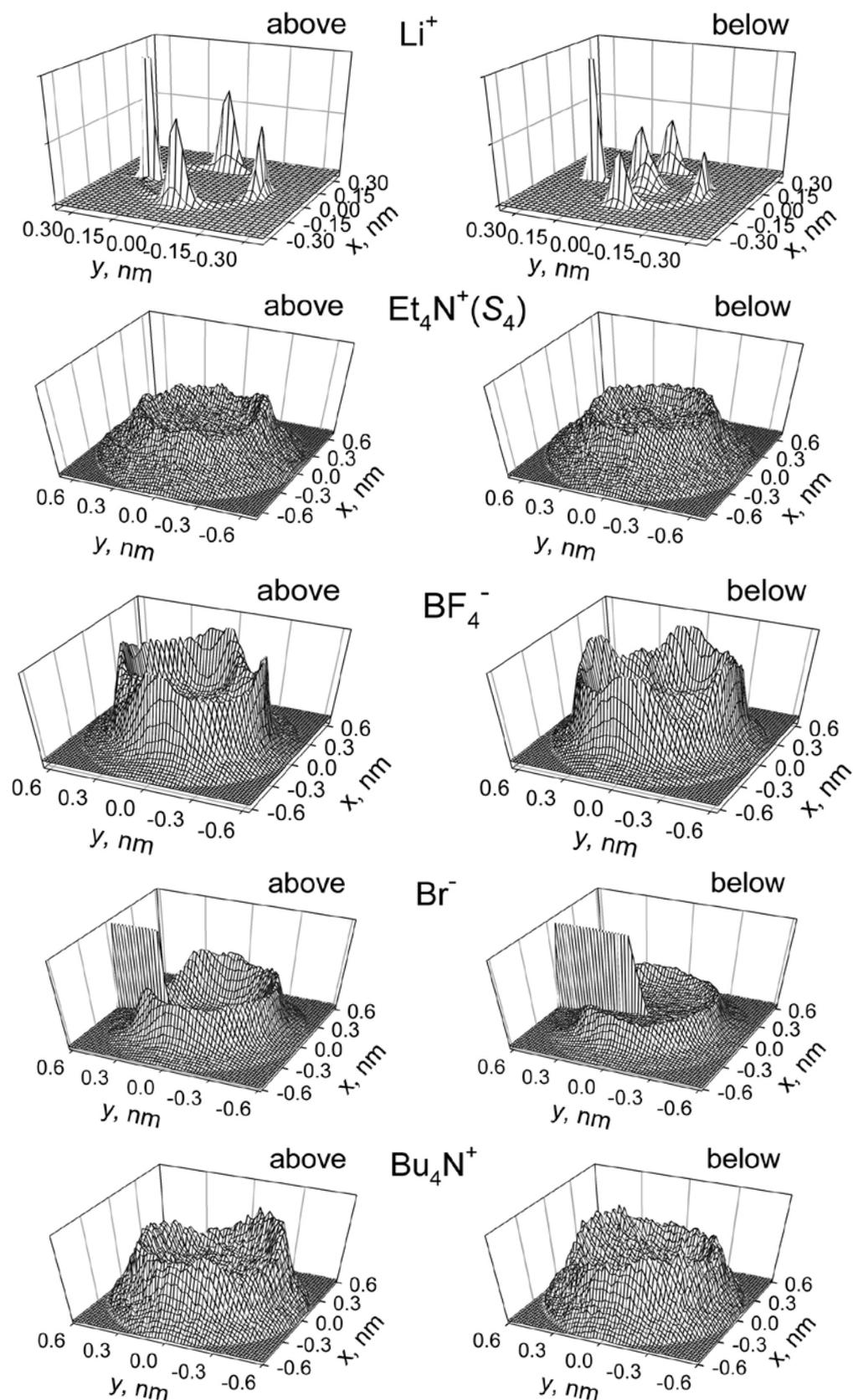


Рис. 5.6 Проекция распределения координационных центров молекул ПК в ПСО ионов на плоскость. Раздельно показаны проекции из верхней и нижней половин пространства. На рисунках для  $\text{Li}^+$  и  $\text{Br}^-$  не показан один атом, имеющий координаты  $x = y = 0$ .

### 5.3.3 Динамика ионной сольватации в ПСО ионов

Для описания микродинамики молекул ПК в ПСО ионов использовали следующие количественные характеристики: трансляционные коэффициенты самодиффузии молекул в ПСО ионов ( $D_{\text{ПСО}}$ ) (табл. 5.8), спектры заторможенных трансляций  $S_{\text{vv}}$  (рис. 5.7) и либраций  $S_{\text{ww}}$  (рис. 5.8), автокорреляционные функции (АКФ) переориентации дипольных моментов молекулы ПК ( $C_{\mu\mu}$ ) (рис. 5.9), а также соответствующие молекулярные времена дипольной переориентации ( $\tau_{\mu}$ ) (табл. 5.8).

Трансляционные коэффициенты диффузии были рассчитаны по формуле Грина-Кубо из АКФ поступательной скорости ( $C_{\text{vv}}$ ) центров масс молекул ПК в ПСО ионов

$$D(\text{ПСО}) = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} C_{\text{vv}}(t) dt. \quad (5.2)$$

Спектральные функции были получены как косинус Фурье-преобразования нормированных АКФ поступательной и вращательной скоростей, соответственно

$$S_{AA}(\omega) = \int_0^{\infty} \hat{C}_{AA}(t) \cos(\omega t) dt. \quad (5.3)$$

Переориентационные АКФ дипольного момента и их соответствующие времена релаксации (переориентации) были определены по формулам

$$C_{\mu\mu}(t) = \left\langle \frac{\vec{\mu}(0)\vec{\mu}(t)}{|\vec{\mu}(0)||\vec{\mu}(t)|} \right\rangle, \quad (5.4)$$

$$C_{\mu\mu}(t) = \text{const} \cdot \exp(-t / \tau_{\mu}). \quad (5.5)$$

Первое, на что следует обратить внимание, что спектры заторможенных трансляций (рис. 5.7) и либраций (рис. 5.8) для молекул ПК в первых сольватных оболочках всех ионов, кроме  $\text{Li}^+$ , практически совпадают с таковыми для чистого (объемного) растворителя. На основании этого можно сделать вывод о том, что ТАА катионы, а также исследованные

анионы практически не влияют на трансляционную и вращательную динамику молекул растворителя в своем ближайшем окружении. Этот вывод подтверждается также близостью коэффициентов трансляционной самодиффузии молекул ПК в ПСО этих ионов к соответствующей величине для чистого ПК ( $(0.51-0.55) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ) (табл. 5.5 и 5.8).

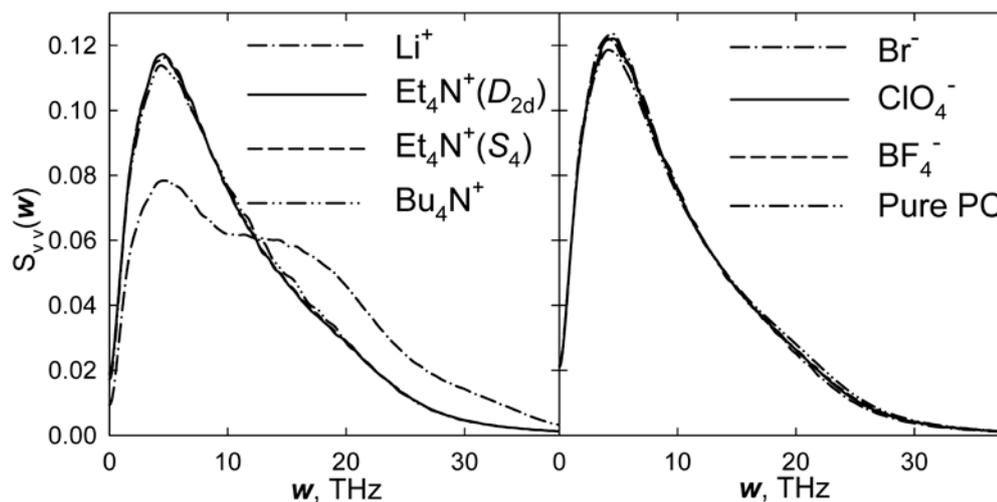


Рис. 5.7 Спектры заторможенных трансляций молекул ПК в чистом растворителе и в ПСО ионов.

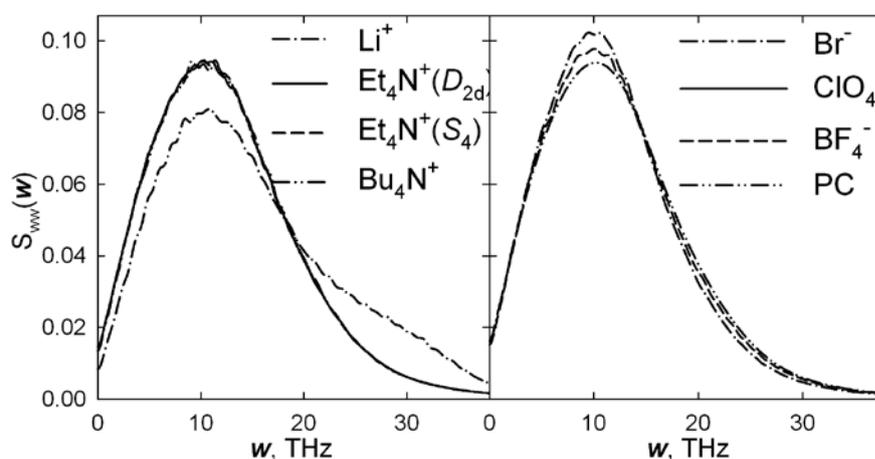


Рис. 5.8 Спектры либраций молекул ПК в чистом растворителе и в ПСО ионов.

В случае катиона  $\text{Li}^+$  спектры заторможенных трансляций (рис. 5.7) и либраций (рис. 5.8) молекул ПК в ПСО демонстрируют значимое различие по сравнению с чистым (объемным) растворителем. При этом трансляционная

динамика молекул ПК в ПСО  $\text{Li}^+$  существенно замедляется, так как величина  $D_{\text{ПСО}}$  для ПК оказывается в 2 раза меньше, чем для чистого растворителя.

Таблица 5.8

**Динамические свойства молекул ПК в ПСО ионов при 298.15 К для систем IV-XI**

№ системы	система	$D$ (ПСО) · 10 <sup>9</sup> , м <sup>2</sup> /с	$\tau_{\mu}$ , пс
IV	$\text{Li}^+$ + 215 ПК	$0.23 \pm 0.01$	212
VI	$\text{Br}^-$ + 215 ПК	$0.52 \pm 0.02$	51
VII	$\text{ClO}_4^-$ + 215 ПК	$0.51 \pm 0.01$	49
VIII	$\text{BF}_4^-$ + 215 ПК	$0.52 \pm 0.03$	49
IX	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{D}_{2d})$ + 215 ПК	$0.45 \pm 0.02$	70
X	$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{S}_4)$ + 215 ПК	$0.47 \pm 0.02$	68
XI	$\text{Bu}_4\text{N}^+$ + 215 ПК	$0.42 \pm 0.02$	90

Примечательно, что наибольшие отличия в динамике молекул ПК в ПСО ионов характерны для переориентации дипольных моментов (рис. 5.9). Так, если для чистого ПК соответствующее время дипольной (молекулярной) релаксации составляет 36 пс, для анионов – в пределах 50 пс, для катиона  $\text{Et}_4\text{N}^+$  – около 70 пс, для катиона  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  – 90 пс, а для катиона  $\text{Li}^+$  – 212 пс. Эти результаты, также как и переориентация АКФ (рис. 5.9) позволяют дискриминировать по характеру влияния ион-молекулярных взаимодействий не только анионы от катионов, но и катионы между собой.

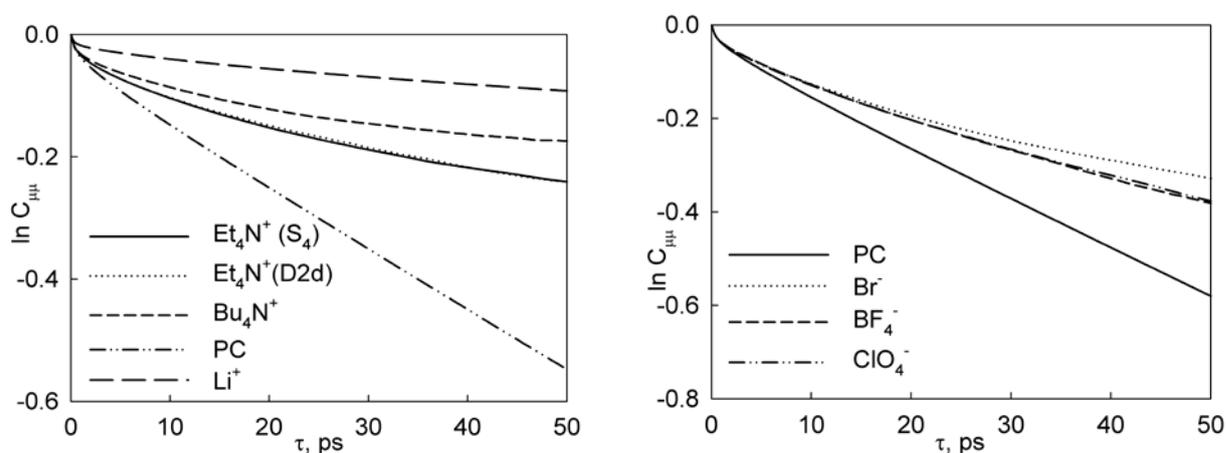


Рис. 5.9 АКФ переориентации дипольных моментов молекулы ПК

Существенное замедление трансляционной и переориентационной динамики молекул ПК в ПСО катиона  $\text{Li}^+$  вполне укладывается в модель сольвофильной сольватации, обусловленной интенсивными ион-дипольными взаимодействиями. Очевидно, что такое влияние катиона  $\text{Li}^+$  на ближайшее молекулярное окружение является следствием образования достаточно прочной и хорошо структурированной ПСО, как это было показано на примере анализа микроструктурных характеристик ПСО.

Обращают на себя внимание значимое отличие в структурной ориентации ПСО  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и, соответственно, в переориентационной динамике молекул, от соответствующих характеристик для  $\text{Et}_4\text{N}^+$  и анионов. Фактически, проникновение молекул растворителя в пустоты между углеводородными радикалами  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  приводит к реализации так называемой сольвофобной сольватации, которая проявляется также в замедлении неких типов молекулярного движения молекул растворителя в ПСО иона и имеет отличную от  $\text{Li}^+$  природу, в частности обусловлена пространственными ограничениями молекул растворителя в ПСО  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ .

### 5.3.4 Термодинамические характеристики сольватации

Важнейшие термодинамические характеристики сольватации: изменение энтальпии сольватации ( $\Delta H_s$ ) и изменение энергии Гиббса (свободная энергия сольватации) ( $\Delta G_s$ ), которые связаны соотношением:

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s. \quad (5.6)$$

где  $\Delta S_s$  – изменение энтропии.

Энтальпия сольватации определяет тепловой эффект внедрения молекулы растворенного вещества в растворитель, а энергия Гиббса определяет растворимость вещества.

Энергия сольватации может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta H_s = \Delta U + p\Delta V. \quad (5.7)$$

Рассмотрев процесс:  $ж + г \rightarrow ж$ , видим, что фактически изменение объема равно ( $V(ж) \ll V(г)$ ):

$$p\Delta V \approx -nRT. \quad (5.8)$$

Так как для 1 моля газа  $n=1$ , формула 5.8 приобретет вид:

$$p\Delta V \approx -RT. \quad (5.9)$$

В свою очередь, изменение внутренней энергии ( $\Delta U$ ) системы может быть рассчитано в МД по формуле:

$$\Delta U = U_{I+M} - U_M - U_I. \quad (5.10)$$

где  $U_{I+M}$  – энергия растворителя с ионом,  $U_M$  – энергия растворителя,  $U_I$  – энергия иона в состоянии идеального газа.

В виду того, что у  $Li^+$  - 3 степени свободы в конечной формуле для  $U_I$  появится коэффициент  $3/2$ , а у  $ClO_4^-$  - 6 степеней свободы, соответственно коэффициент будет  $6/2$ . Поскольку для чистого ПК взято одно количество молекул, а для системы ион в ПК другое, необходимо ввести поправочные множитель  $N/N'$ .

Учитывая все поправки и необходимые изменения, получим расчетную формулу для  $Li^+$ :

$$\Delta H = U_{I+M} - \frac{N}{N'} \cdot U_M - \frac{3}{2}RT - RT. \quad (5.11)$$

Энергия сольватации для  $ClO_4^-$  может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta H = U_{I+M} - \frac{N}{N'} \cdot U_M - \frac{6}{2}RT - RT. \quad (5.12)$$

Вычисленные значения  $\Delta_s H$  представлены в табл. 5.9, где под системой понимаем ион лития и перхлорат в ПК,  $R_c$  – радиус обрезания. Также, проанализировав вычисленные значения энергий сольватации, мы пришли к выводу о том, что эти значения зависят от размера системы, и чтобы учесть взаимодействие иона с растворителем за пределами исследуемой ячейки ввели поправку на энергию по Борну ( $\Delta\Delta_s H_B$ ):

$$\Delta\Delta_s H_B = -\frac{N_A}{1000} \cdot \frac{z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{R} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right). \quad (5.13)$$

Таблица 5.9

Энергия сольватации ионов (кДж/моль)  $\text{Li}^+$  и  $\text{ClO}_4^-$  в пропиленкарбонате при 298.15 К для систем с количеством частиц 216, 500 и 864

$\text{Li}^+$						
$N$	$R_c$ , нм	$U_M$	$U_{i+M}$	$\Delta_s H$	$\Delta\Delta_s H_B$	$\Delta_s H_n$
216	1.5635	-11195.9±2.4	-11735.90 ±1.97	-494.4±3.1	-43.7	-538.1±3.2
500	2.0667	-25975.9±2.0	-26479.48 ±2.49	-509.8±3.2	-33.0	-542.8±3.3
864	2.4807	-44916.87 ±5.03	-45433.46 ±6.72	-522.8±8.4	-27.5	-550.3±8.5
$\text{ClO}_4^-$						
$N$	$R_c$ , нм	$U_M$	$U_{i+M}$	$\Delta_s H$	$\Delta\Delta_s H_B$	$\Delta_s H_n$
216	1.5657	-11195.9±2.4	-11317.97 ±1.48	-80.2±2.8	-43.7	-123.9±2.9
500	2.0670	-25975.9±2.0	-26059.98 ±1.90	-94.0±2.8	-33.0	-127.0±2.9

Как видно из последней колонки табл. 5.9, энергия сольватации с увеличением размера системы увеличивается, но это увеличение незначительно, в пределах погрешностей. Поправка энергии Борна не очень велика в сравнении с энергией сольватации для  $\text{Li}^+$ , но существенна для  $\text{ClO}_4^-$

### 5.3.5 Потенциал средней силы

Эффективный потенциал взаимодействия молекул в жидкой среде – потенциал средней силы представляет собой суммарный результат взаимодействия большого числа молекул, точное определение его параметров является сложной теоретической задачей, решаемой в рамках различия моделей жидкого состояния. [124]

Рассмотрим термодинамический процесс:



Так потенциал средней силы ионов на конечном расстоянии может быть рассчитан по формулам:

$$\Delta_{ass}H = U(LiClO_4 + 216PC) + U(216PC) - U(Li^+ + 216PC) - U(ClO_4^- + 216PC) \quad (5.14)$$

$$\Delta_{ass}H = U(LiClO_4 + 499PC) + U(499/500PC) - U(Li^+ + 499PC) - U(ClO_4^- + 499PC) \quad (5.15)$$

Анализ результатов моделирования показал, что даже с поправкой по Борну потенциал средней силы не стремится к нулю с возрастанием расстояния между ионами и наблюдается зависимость от размера системы. Поэтому было предложено ввести поправку для ионной пары. Суть такого подхода состоит в том, что на дальних расстояниях между ионами потенциал средней силы будет равняться значению кулоновской энергии.

Зависимость потенциала средней силы от расстояния для систем размером 216 и 500 частиц представлена на рис. 5.10, на котором нанесены ошибки только случайных погрешностей. Также, такой подход позволил уменьшить погрешность на 30% ввиду того, что основная расчетная формула уменьшена на несколько составляющих.

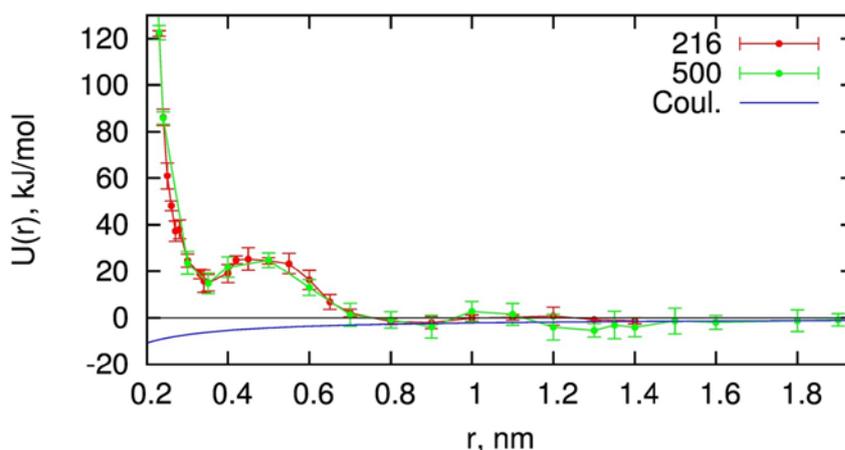


Рис. 5.10 Потенциал средней силы для системы  $LiClO_4$  в ПК.

Для исследования растворов конечной концентрации была промоделирована система состава  $2LiClO_4 + 212PC$  с концентрацией 0.11 моль/л.

Из расчетов можно сделать вывод, что ионы не сближаются на расстояния меньше 0.6 нм, следовательно, контактные ионные пары не образуются. Данный результат согласуется с наличием сильного отталкивания на потенциале средней силы при малых  $r$  (рис. 5.10).

Более детальный анализ структуры, в частности сольватных чисел ионов, показывает, что в растворе образуются сольваторазделенные ионные пары. В среднем в моделируемой системе есть одна молекула ПК принадлежащая одновременно ПСО катиона и аниона. Следовательно, половина ионов в растворе образуют сольваторазделенные ионные пары.

Такой же вывод можно сделать из текущих координационных чисел. В пределах первого пика на ФРР КЧ равно приблизительно 0.5, что соответствует образованию одной ионной пары на два катиона в растворе.

Время существования сольваторазделенной ионной пары можно оценить из автокорреляционной функции существования как параметр  $\tau$  уравнения  $C(t)=a \cdot \exp(-t/\tau)$ , оно равно 156 пс.

Для данной системы была вычислена удельная электрическая проводимость:  $\kappa = 0.18 \pm 0.02$  См/м.

## Выводы к разделу 5

На основании совокупности структурных и динамических характеристик однозарядных ионов в ПК исследованные ионы можно разделить на три группы: 1) катион  $\text{Li}^+$ , 2) анионы и катион  $\text{Et}_4\text{N}^+$ , 3) катион  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ .

Для катиона  $\text{Li}^+$  характерно образование прочной, хорошо структурированной ПСО, образованной за счет интенсивного катион-дипольного взаимодействия с окружающим молекулярным растворителем. Как следствие, трансляционная и переориентационная динамика молекул ПК в ПСО  $\text{Li}^+$  замедляется. Подобного рода ион-молекулярные взаимодействия, по аналогии с гидрофильной сольватацией, можно охарактеризовать как ярко выраженную сольвофильную сольватацию.

Для анионов  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ , а также катиона  $\text{Et}_4\text{N}^+$  влияние на окружающий растворитель выражено в минимальной степени. Эти ионы можно отнести к слабосольватированным ионам в ПК.

В случае  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  в силу его относительно большого размера, как и для предыдущей группы ионов, можно было бы ожидать еще менее выраженное воздействие на растворитель в пределах ПСО за счет ион-дипольных взаимодействий. Однако, благодаря проникновению молекул ПК в пустоты между углеводородными радикалами  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , что фиксируется на соответствующих ФРР, можно идентифицировать незначительное замедление переориентационной динамики молекул растворителя в ближайшем молекулярном окружении этого ТАА иона. Подобного рода сольватационные эффекты, порождаемые пространственными ограничениями, принято считать сольвофобной сольватацией, по аналогии с гидрофобной сольватацией в водных растворах.

## РАЗДЕЛ 6

### ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ И ЭНЕРГЕТИКА ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ 1-1 ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

#### 6.1 Термодинамика ионной ассоциации в исследуемых системах

Термодинамические константы ассоциации ионов  $K_A$ , особенно определенные кондуктометрическим методом, относятся к одним из наиболее надежных термодинамических характеристик неводных растворов электролитов и являются наиболее доступным источником информации в короткодействующих потенциалах [125]. Такие константы ассоциации определяются из экспериментальных данных по концентрационной зависимости какого-либо свойства электролитного раствора в рамках химической модели.

В выражение для термодинамической константы ассоциации входит межйонный потенциал взаимодействия ( $U_{ij}(r)$ ) [125]:

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_a^\infty r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{ij}(r)}{k_B T}\right) dr, \quad (6.1)$$

где  $w(r)$  - весовая функция связанного состояния противоположно-заряженных ионов.

Поскольку межйонный потенциал взаимодействия ( $U_{ij}(r)$ ) можно представить как сумму кулоновской ( $U_{ij}^{Coul}(r)$ ) и некулоновской ( $U_{ij}^*(r)$ ) частей:

$$U_{ij}(r) = U_{ij}^{Coul}(r) + U_{ij}^*(r), \quad (6.2)$$

где  $U_{ij}^*(r)$  - короткодействующий потенциал (некулоновский), то константу ассоциации  $K_A$  можно записать в виде:

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_a^\infty r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{ij}^{Coul}(r)}{k_B T} - \frac{U_{ij}^*(r)}{k_B T}\right) dr. \quad (6.3)$$

Наиболее известными вариантами короткодействующего потенциала является так называемый квадратичный потенциал взаимодействия  $d_{ij}$ . Подставив в уравнение (6.3) выражение для короткодействующего некулоновского потенциала получим

$$K_A^{exp} = \frac{4\pi N_A}{1000} \left\{ \exp\left(-\frac{d_{ij}}{k_B T}\right) \int_a^R r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{ij}^{Coul}(r)}{k_B T}\right) dr + \int_R^\infty r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{ij}^{Coul}(r)}{k_B T}\right) dr \right\}. \quad (6.4)$$

Отсюда

$$\exp\left(-\frac{d_{ij}}{k_B T}\right) = \frac{K_A^{exp} - K_A^{Coul}(R)}{K_A^{Coul}(a) - K_A^{Coul}(R)}, \quad (6.5)$$

$$K_A^{Coul}(x) = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_x^\infty r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{ij}^{Coul}(r)}{k_B T}\right) dr. \quad (6.6)$$

В качестве теоретической модели  $K_A^{Coul}$  использовали модель Эбелинга (ур. 1.13).

По уравнению (6.4) можно определить значения короткодействующих потенциалов  $d_{+}$ , имея экспериментальные значения констант ассоциации  $K_A^{exp}$  и рассчитав  $K_A^{Coul}$ .

## 6.2 Микроскопическая интерпретация ионной ассоциации 1-1 электролитов в неводных растворителях

### 6.2.1 Учет сольватационных эффектов при ассоциации ионов: приближения квадратичного потенциала

Проблемой теории электролитных растворов является установление количественных соотношений между макроскопическими свойствами

растворов электролитов и природой, интенсивностью и динамикой ионных, ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий. Решение данной проблемы невозможно без нахождения аналитической зависимости межионного потенциала взаимодействия от расстояния между частицами.

В рамках статистико-механического описания растворов электролитов на уровне МакМиллана-Майера [46] все известные модельные потенциалы могут быть представлены в виде суммы кулоновского и короткодействующего слагаемых (уравнение 6.2), а кулоновская составляющая, в свою очередь, равна:

$$U_{ij}^{Coul}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \quad (6.7)$$

где  $U_{ij}^{Coul}$  - это потенциал кулоновского взаимодействия между ионами  $i$  и  $j$  в растворителе с относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ .

Теоретическое описание дипольного взаимодействия далеко не удовлетворительное, поэтому вводятся более или менее искусственные модели, позволяющие описать основные особенности взаимодействия на коротких расстояниях. Эти модели всегда содержат свободные параметры, которые следует определить путем сравнения экспериментальных данных с теоретическими выражениями. Одной из самых известных и используемых является модель некулоновского потенциала.

Наиболее известными вариантами короткодействующего потенциала являются так называемый квадратичный (уравнение 6.9) и ступенчатый (уравнение 6.10) потенциалы [125]:

$$U_{ij}^{Coul}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq a_{ij} \\ d_{ij} + U^{Coul}(r), & a_{ij} \leq r \leq R_{ij} \\ 0, & r > R_{ij} \end{cases}, \quad (6.9)$$

$$U_{ij}^{Coul}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq a_{ij} \\ \epsilon_{ij}, & a_{ij} \leq r \leq R_{ij} \\ 0, & r > R_{ij} \end{cases}, \quad (6.10)$$

где  $a_{ij}=r_i+r_j$  – сумма структурных радиусов ионов,  $R_{ij}=R_i+R_j$  – сумма радиусов ионов с учетом их сольватных оболочек,  $\varepsilon_{ij}$  – ступенчатый потенциал,  $d_{ij}$  – квадратичный потенциал, связанный с энергией перекрывания сольватных оболочек ионов и может рассматриваться как разность свободных энергий взаимодействия ионных пар и ионов соответственно с окружающими их молекулами растворителя.

Эти потенциалы очень широко используются для теоретического описания ион-молекулярных систем, в тоже время они обладают общими недостатками – прерывностью и “нефизичностью” в области коротких межионных расстояний. Это порождает ряд математических трудностей при оперировании такими аналитическими выражениями в теоретических уравнениях и некорректно передает реальные межионные взаимодействия в электролитных растворах [126].

Центральным пунктом статистического описания электролитных растворов является адекватное представление межионного потенциала взаимодействия. Простым способом описания некулоновских короткодействующих ион-ионных взаимодействий является дополнение к кулоновскому потенциалу  $U_{ij}^{Coul}(r)$  квадратичного потенциала  $d_{ij} = \text{const}$  (уравнения 6.8-6.9) с радиусом действия от  $a$  до  $R$ .

Для анализа влияния температуры на короткодействующие потенциалы был выбран квадратичный потенциал  $d_{+-}$  (или  $d_{ij}$ ) для противоположно заряженных ионов (ур. 6.8), поскольку: 1) уровень знаний о природе и интенсивности межчастичных взаимодействий в электролитных растворах на коротких расстояниях недостаточен для учета в полном объеме зависимости от расстояния всей совокупности эффектов; 2) межионные потенциалы кулоновского притяжения противоположно заряженных ионов, в отличие от отталкивания одноименно заряженных ионов, влияют на концентрационную зависимость свойств электролитов; 3) потенциал  $d_{+-}$  не содержит кулоновского вклада взаимодействий ионов, что повышает его

чувствительность к влиянию ион-молекулярных взаимодействий. Наиболее доступным и надежным источником информации о короткодействующих потенциалах является термодинамическая константа ассоциации ионов  $K_A$ .

Однако есть потенциал, который лишен целого ряда недостатков, это непрерывный потенциал Раманасана-Фридмана [45], который описывает межионное взаимодействие посредством непрерывной функции расстояния:

$$U_{ij}(r) = U_{ij}^{Coul}(r) + COR_{ij}(r) + CAV_{ij}(r) + GUR_{ij}(r), \quad (6.10)$$

где первое слагаемое описывает кулоновское взаимодействие на всех расстояниях с использованием обычного кулоновского потенциала (ур. 6.7) и макроскопической (объемной) диэлектрической проницаемостью растворителя  $\epsilon$ .

Составляющая отталкивания  $COR_{ij}(r)$  отражает квантовые эффекты при перекрывании электронных оболочек ионов, называется потенциалом мягкой сферы и имеет следующий аналитический вид

$$COR_{ij}(r) = \frac{Fe^2(a_{ij}/r)^9}{36\pi\epsilon_0 a_{ij}}, \quad (6.11)$$

где  $a_{ij}$  - сумма кристаллографических радиусов ионов,  $e$  - заряд электрона,  $F$  - это отношение константы Маделунга и координационного числа, либо

$$COR_{ij}(r) = kB^* \exp[(a_{ij} - r)/R^*], \quad (6.12)$$

где параметры  $B^*$  и  $R^*$  - это характеристические параметры для каждой соли.

С тех пор как почти все изученные модели ионных растворов используют потенциал отталкивания жестко-сферических ядер, огромный интерес представляет изучение эффекта смягчения потенциала ядер. Потенциал смягчения ядер заканчивается в отрицательной области, благодаря сумме кулоновского и  $COR_{ij}(r)$  терма. Если потенциал ядер мягкий, то появляются ионы, размер которых в растворе больше, чем в кристалле. Потеря стабильности противоположно заряженной пары вблизи контакта согласуется с большим эффектом свободной энергии.

Составляющая  $CAV_{ij}(r)$  учитывает локальное изменение диэлектрической проницаемости вокруг иона

$$CAV_{ij}(r) = \frac{e^2(z_i^2 a_j^3 + z_j^2 a_i^3)(\varepsilon - \varepsilon_\infty)}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^4 (2\varepsilon + \varepsilon_\infty)}, \quad (6.13)$$

где  $\varepsilon_\infty$ - это высокочастотная диэлектрическая проницаемость растворителя, обусловленная деформационной (электронной и атомной) поляризуемостью молекул жидкости.

Вклад  $GUR_{ij}(r)$  описывает энергетику перекрывания сольватных оболочек ионов в модели косфер Герни [45, 46], в случае, если два иона приблизились друг к другу на расстояние меньшее, чем радиусы их сольватных оболочек  $R_{ij}=R_i+R_j$ :

$$GUR_{ij}(r) = A_{ij}V_{(+)}(R_i, R_j, r)/V_s, \quad (6.14)$$

$$V_{(+)}(R_i, R_j, r) = \pi \left[ -\frac{(R_i^2 - R_j^2)^2}{4r} + \frac{2(R_i^3 - R_j^3)}{3} - \frac{r(R_i^2 + R_j^2)}{2} + \frac{r^3}{12} \right], \quad (6.15)$$

где  $V_{(+)}$  - объем перекрывания сольватных оболочек,  $V_s$  - молярный объем растворителя,  $A_{ij}$  - изменение молярной свободной энергии вытеснения растворителя из перекрывшихся сольватных оболочек ионов в объем растворителя.

К преимуществам потенциала Раманасана-Фридмана, кроме непрерывности во всей области межионных расстояний, относится разработанный ими способ учета сольватационных эффектов. Однако, несмотря на это, потенциал Раманасана-Фридмана не получил широкого распространения из-за отсутствия в литературе информации о  $GUR_{ij}(r)$  составляющей для электролитов в неводных растворителях. Заметим, что современный уровень развития статистической механики конденсированных ион-молекулярных систем не позволяет определить параметры  $A_{ij}$  для одно-, а тем более для многозарядных ионов в неводных растворителях без привлечения дополнительных экспериментов.

К настоящему времени известны лишь единичные работы Бартеля с сотрудниками [46, 127-130], в которых опубликованы результаты экспериментального определения параметров  $A_{ij}$  ( $ij=+-$ ) для ряда 1-1 электролитов в низших спиртах и ацетонитриле при 298.15 К. В качестве источника для восстановления параметров  $A_{+}$  и  $A_{++}$  (параметр  $A_{-}$  для всех исследованных электролитов в работах [127-130] приравнивали нулю) использованы данные по давлению насыщенного пара растворителя над раствором. В силу специфики метода (в первую очередь порога чувствительности) использованы только растворы средних и высоких концентраций.

Совершенно очевидно, что метод, разработанный Бартелем с сотрудниками, мало или вообще неприменим к целому ряду неводных растворов электролитов, по крайней мере, по трем причинам. Во-первых, многие электролиты обладают ограниченной растворимостью в неводных растворителях. Во-вторых, при температурах, отличных от комнатной, точность экспериментальных данных по давлению насыщенного пара существенно понижается, что лишает процедуру "восстановления" параметров потенциала всякого смысла. В-третьих, во многих неводных растворах электролитов наблюдается существенная ионная ассоциация. В этом случае метод интегральных уравнений в сочетании с любым из известных приближений (гиперцепное (HCN), среднесферическое (MSA) или Перкуса-Йевики (PY)) требует существенных модификаций для корректного учета "связанных состояний" – ионных ассоциатов [131-132]. К сожалению, однозначной процедуры такого учета в методе интегральных уравнений, который является теоретической базой метода Бартеля, в настоящее время не существует.

Таким образом, актуальной является разработка метода, позволяющего определять ("восстанавливать") параметры  $A_{ij}$  потенциала Раманасана-Фридмана для широкого круга растворов электролитов в неводных растворителях в широком интервале параметров состояния ( $p, T$ ).

### 6.2.2 Энергетика перекрытия косфер Герни и прогнозирование констант ионной ассоциации

Рассмотрим некоторое термодинамическое свойство  $Y$  раствора электролита. Будем считать, что известна теоретическая зависимость  $F$  между парными межионными потенциалами  $U_{ij}(r)$  ( $i, j = +, -$ ) и заданным свойством  $Y$

$$Y = F[U_{++}(r), U_{+-}(r), U_{--}(r)]. \quad (6.16)$$

Выберем в качестве парного потенциала потенциал Раманасана-Фридмана (уравнение 6.10). Перепишем уравнение (6.16) с учетом того, что неизвестными параметрами потенциала являются величины  $A_{ij}$  (ур. 6.14), а для их восстановления используется эксперимент, позволяющий получить зависимость  $Y$  от концентрации электролита  $c$ . Тогда

$$Y(c) = F[U_{++}(A_{++}, r), U_{+-}(A_{+-}, r), U_{--}(A_{--}, r)] = F(r; A_{++}, A_{+-}, A_{--}). \quad (6.17)$$

Выражение 6.17 лежит в основе метода, использованного Бартемом со всеми оговоренными выше ограничениями.

Рассмотрим далее стандартный раствор электролита, со свойствами бесконечно разбавленного, (обозначен индексом "0"). В этом случае можно записать

$$Y^0 = F^0(r, A_{+-}), \quad (6.18)$$

так как взаимодействия между одноименными зарядами отсутствуют по определению.

В работе в качестве термодинамического свойства  $Y^0$  предлагается использовать термодинамические константы ионной ассоциации,  $K_A$ . Как известно, константы ионной ассоциации, особенно определенные кондуктометрическим методом, относятся к одним из наиболее надежных термодинамических характеристик неводных растворов электролитов [133]. Кроме того, использование кондуктометрического метода позволяет получать термодинамические константы ионной ассоциации с высокой

точностью практически в неограниченном интервале температур и давлений, а также для огромного набора систем электролит-растворитель.

Суть предлагаемого нами метода заключается в следующем.

В рамках статистической механики выражение для термодинамической константы ионной ассоциации записывается в виде уравнения (6.1) [49].

Для определения параметров  $A_{+-}$  из уравнения (6.18) следует воспользоваться экспериментальными константами ассоциации и решить трансцендентное уравнение относительно параметра  $A_{+-}$ :

$$\Phi(A_{+-}) = K_A^{th}(A_{+-}) - K_A^{exp} = 0. \quad (6.19)$$

Выражение для определения параметра  $A_{+-}$ . [126]

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_a^\infty r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{ij}(r; A_{ij})}{k_B T}\right) dr. \quad (6.20)$$

Как показали пробные расчеты, среди известных методов решения такого рода уравнений наиболее пригодным оказался метод золотого сечения [134], не требующий вычисления производных и обладающий быстрой сходимостью.

Нами определены параметры  $A_{+-}$  для ряда 1-1 электролитов в низших спиртах и ацетонитриле при 298.15 К (для сравнения полученных нами результатов с результатами Бартеля, полученными экспериментально) и для ряда 1-1 электролитов в неводных растворителях при различных температурах.

Необходимые для расчетов физико-химические характеристики растворителей взяты из работ [51, 55, 135], значения экспериментальных констант ассоциации ионов – из работ [136-142]. Радиусы ко-сфер Герни ионов были вычислены как  $R_i = r_i + n_i s$ , где  $s$  - диаметр молекулы растворителя, определенный из молярного объема, а  $n_i$  - число молекул растворителя в сольватной оболочке  $i$ -го иона. Для всех однозарядных ионов принимали, что ко-сфера Герни имеет толщину в один молекулярный диаметр, т.е.  $n_i=1$ . В расчетах использовали следующие радиусы ионов: для

щелочных металлов, галогенид-ионов и иона  $\text{ClO}_4^-$  - по Маркусу [143], для тетраалкиламмониевых ионов – по Робинсону и Стоксу [144], для иона  $\text{BPh}_4^-$  – 480 пм [145]. Значения радиусов ионов, которые использовались в работе для расчетов некулоновских потенциалов и параметров перекрытия кофер Герни  $A_{+-}$ , приведены в Приложении Г, табл. Г.1.

*COR*-составляющую потенциала Раманасана-Фридмана рассчитывали по уравнению 6.11. Поскольку в *COR*-составляющую входит параметр  $F_M$ , который является отношением константы Маделунга к координационному числу, для галогенидов щелочных металлов параметр  $F_M$  принимали равным  $1.74756/6 = 0.29126$  исходя из того, что для всех галогенидов щелочных металлов, за исключением солей цезия, характерен структурный тип решетки  $\text{NaCl}$  с координационным числом 6 и константой Маделунга  $A_M = 1.74756$  [146]. Для галогенидов тетраалкиламмония принимали, что они имеют такой же тип кристаллической решетки, как и галогениды аммония при комнатной температуре, т.е. 8-координационную структуру хлорида цезия с константой Маделунга  $A_M = 1.76267$  [147], и, следовательно,  $F_M = 1.76267/8 = 0.220375$ . Это предположение подтверждается анализом соотношения радиусов катионов и анионов ( $r_+/r_-$ ).

При вычислении теоретической константы ассоциации уравнение (1.13), весовую функцию рассчитывали по теории Эбелинга [49].

Методика получения параметров  $d_{+-}$  и  $A_{+-}$  была опробована на литературных данных, таких как экспериментальные константы ассоциации [105] 1-1 электролитов в различных протонных и апротонных диполярных растворителях при температуре 298.15 К либо в некотором температурном интервале, экспериментальные  $K_A$  которых приведены в литературе.

Апробация работы программы проходила как на примере растворов 1-1 электролитов в апротонных диполярных растворителях, так и на примере протонных растворителей, таких как метанол. Зависимость рассчитанных параметров  $d_{+-}$  и  $A_{+-}$  (рассчитанные из литературных данных по

экспериментальным константам ассоциации [65, 104, 148]) от температуры приведены на рис. 6.1-6.3.

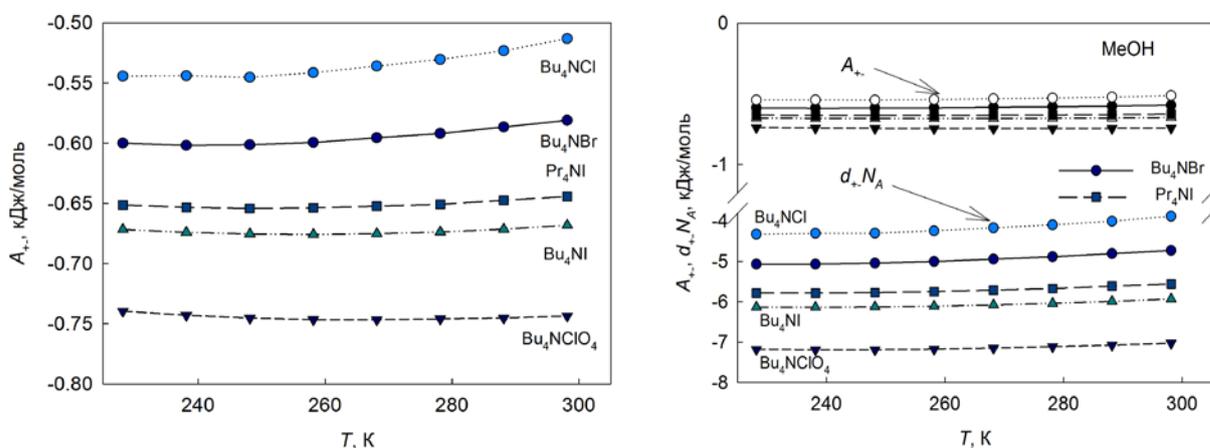


Рис. 6.1 Зависимость параметров  $A_{+-}$  (слева) и параметров  $d_{+-}$  и  $A_{+-}$  (справа) от температуры в растворах ТАА солей в метаноле.

Как видно из рис. 6.1 некулоновский потенциал взаимодействия  $d_{+-}$  незначительно увеличивается с ростом температуры для ТАА солей в метаноле и изменяются в пределах 3 кДж/моль от хлорида тетрабутиламмония до его перхлората, в то время как параметры  $A_{+-}$  изменяются в пределах 0.2 кДж/моль (рис. 6.1 справа) в таких же системах.

Анализ результатов расчетов параметра  $A_{+-}$  позволяет заключить, что:

а) для всех рассмотренных 1-1 электролитов в низших спиртах, ацетоне и ацетонитриле величины  $A_{+-}$  отрицательна (за исключением LiCl, NaCl в метаноле и LiI, NaI в этаноле) и по абсолютному значению не превышает 1500 Дж/моль;

б) в случае низших спиртов с увеличением радиуса аниона в электролитах с общим катионом и с увеличением радиуса катиона в электролитах с общим анионом параметр  $A_{+-}$  закономерно уменьшается; для апротонных растворителей в общей мере характерна обратная зависимость.

Таким образом, детальный учет всех типов межйонных взаимодействий на коротких расстояниях в неводных растворителях позволяет получить результат, свидетельствующий об энергетической выгоде перекрытия сольватных оболочек большинства однозарядных ионов с образованием

ионных ассоциатов за вычетом кулоновского притяжения и отталкивания, обусловленного перекрытием "твердого ядра" иона и модификацией диэлектрических свойств растворителя вблизи иона. Лишь в случае очень сильных ион-молекулярных взаимодействий, близких к ковалентным, как это имеет место для иона лития в метаноле, ионная ассоциация за счет короткодействующих взаимодействий оказывается энергетически невыгодной.

Для выяснения подобных закономерностей в апротонных диполярных растворителях нами был выбран этиленгликоль, данные для констант ассоциации которых были взяты из литературы.

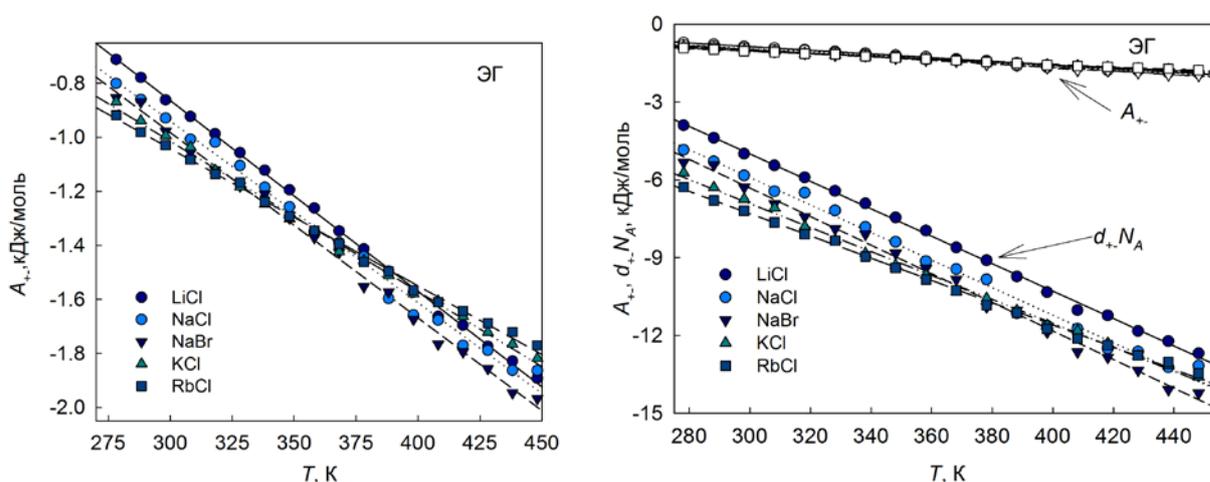


Рис. 6.2 Зависимость параметра  $A_{+-}$  (слева) и параметров  $d_{+-}$  и  $A_{+-}$  (справа) от температуры для некоторых электролитов в этиленгликоле.

Как видно из рис. 6.2, с увеличением радиуса катиона, как и радиуса аниона, значения обоих параметров становятся более отрицательными.

Хотелось бы также отметить, что параметры  $A_{+-}$ , как и значения некулоновских потенциалов  $d_{+-}$  зависят от размера как катиона, так и аниона. По результатам, которые представлены на рис. 6.1 можно сделать вывод о том, что в метаноле, как и в других протонных растворителях, с увеличением радиуса катиона, как и с увеличением радиуса аниона, значения  $d_{+-}$  и  $A_{+-}$  становятся более отрицательными.

Значения для параметров  $d_{+-}$  и  $A_{+-}$  в метаноле для некоторых 1-1 электролитов представлены в табл. 6.1, а зависимость параметров  $A_{+-}$  и  $d_{+-}$  от радиусов электролитов – на рис. 6.3.

Таблица 6.1

Параметры  $d_{+-} \cdot N_A$  и  $A_{+-}$  для некоторых ТАА солей в МеОН при 298.15 К

Электролит	$\text{Pr}_4\text{NI}$	$\text{Bu}_4\text{NCl}$	$\text{Bu}_4\text{NBr}$	$\text{Bu}_4\text{NI}$	$\text{Bu}_4\text{NClO}_4$
$d_{+-} \cdot N_A$ , кДж/моль	-5.559	-3.882	-4.728	-5.931	-7.028
$A_{+-}$ , кДж/моль	-0.644	-0.513	-0.581	-0.668	-0.743

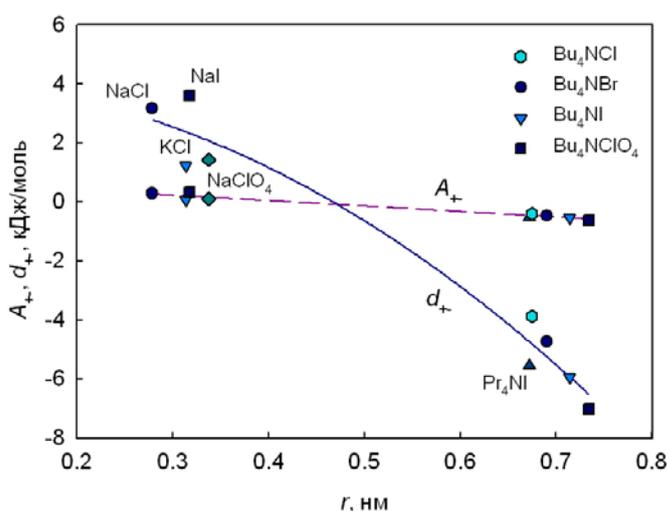


Рис. 6.3 Зависимость параметров  $d_{+-}$  (сплошная линия) и  $A_{+-}$  (пунктирная) от суммы радиусов ионов (размера) электролита при 298.15 К в метаноле.

работе систем.

Полученные при обработке кондуктометрических данных константы ассоциации для некоторых 1-1 электролитов в ПК,  $\gamma$ -БЛ и смеси ПК с 1,2-ДМЭ взяты из табл. 4.1-4.3.

и рис. 6.3, размер электролитов практически не влияет на значения параметра  $A_{+-}$  в отличие от параметра  $d_{+-}$  и, соответственно, эти значения уменьшаются с увеличением суммы радиусов электролитов при постоянной температуре.

После апробации работы программы на различных протонных и апротонных растворителях, нами были рассчитаны параметры  $d_{+-}$  и  $A_{+-}$  для растворов исследованных в

На рис. 6.4 представлена зависимость констант ассоциации от температуры для некоторых 1-1 электролитов в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1).

Как видно из рис. 6.4 для всех исследованных 1-1 электролитов в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1) константы ассоциации с ростом температуры имеют

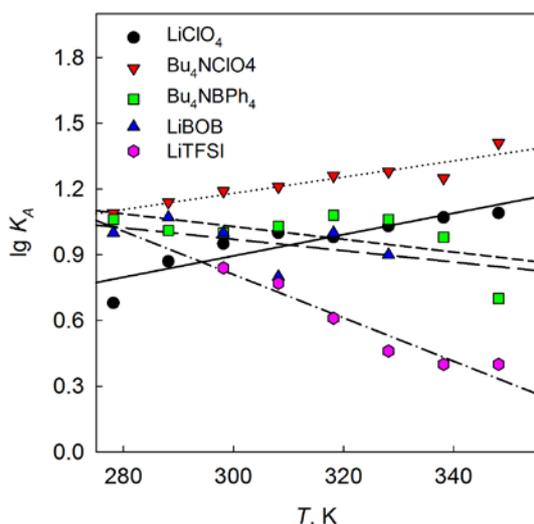


Рис. 6.4. Зависимость констант ассоциации некоторых электролитов в смеси ПК+1,2-ДМЭ (1:1) от температуры.

различный ход зависимости, то есть ассоциация может как усиливаться, так и ослабевать с ростом температуры. Этот факт может быть в первую очередь обусловлен разным характером конкуренции анионов и молекул растворителя в процессе межмолекулярной ассоциации.

Значения  $d_{+-} \cdot N_A$ , рассчитанные из данных по константам ассоциации, для  $Bu_4NPh_4$  в смесях ПК с 1,2-ДМЭ с различным содержанием ПК в смеси приведены в табл. 6.2 и на рис. 6.5.

Таблица 6.2

**Потенциалы  $d_{+-} \cdot N_A$  для  $Bu_4NPh_4$  в смесях ПК с 1,2-ДМЭ**

T, К	$d_{+-} \cdot N_A$ , кДж·моль <sup>-1</sup>		
	x (ПК) = 25.35%	x (ПК) = 50.02%	x (ПК) = 74.77%
278.15	-0.74	-3.40	-5.47
288.15	-1.08	-3.03	-5.92
298.15	-1.06	-2.93	-5.71
308.15	-1.13	-3.11	-5.33
318.15	-1.09	-3.46	-4.45
328.15	-1.10	-3.24	-4.20
338.15	-0.94	-2.32	-5.31
348.15	-0.83	—	-4.34

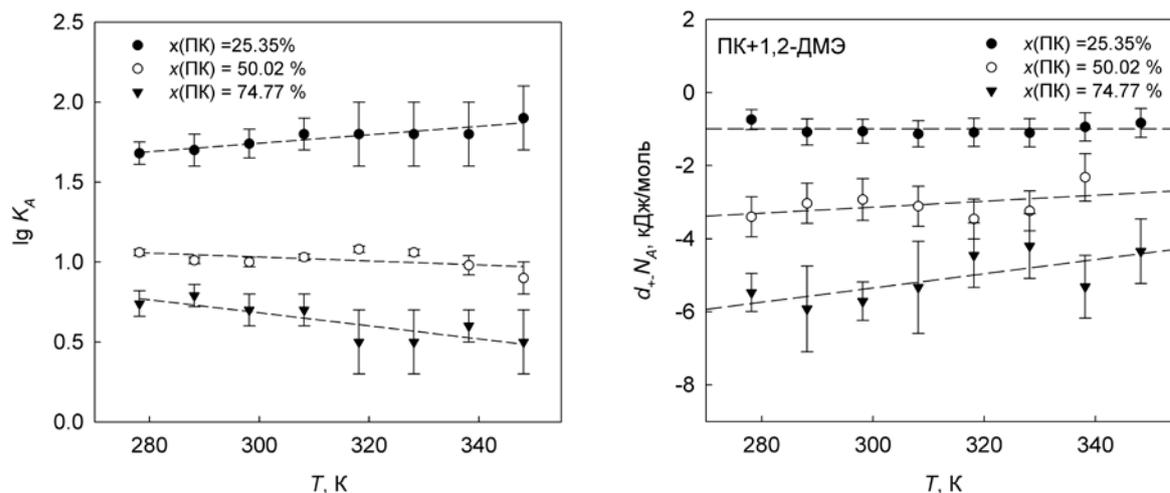


Рис. 6.5. Зависимость  $\lg K_A$  (слева) и некулоновского потенциала  $d_{+-}$  от температуры для  $Vb_4NBPh_4$  в смеси ПК с 1,2-ДМЭ с содержанием ПК в смеси 25, 50 и 75 мол. %.

Как видно из рис. 6.5, при содержании ПК в смеси 50% константы ассоциации с ростом температур не изменяются, при содержании ПК в смеси 25% – увеличиваются с ростом температуры, а при 75% ПК в смеси – уменьшаются и по абсолютному значению достаточно малы (значения констант ассоциации близки константам ассоциации в чистом ПК), что может быть связано с влиянием растворителя на ассоциацию в таких растворах.

Полученные значения потенциала  $d_{+-} \cdot N_A$  для  $Vb_4NBPh_4$  в смесях ПК с 1,2-ДМЭ являются отрицательными (табл. 6.2), что характерно для ионов большого размера, при этом данные величины уменьшаются при увеличении доли высокополярного компонента (в данном случае ПК). Также при увеличении содержания ПК в смеси увеличивается зависимость квадратичного потенциала от температуры.

В смеси ПК с 1,2-ДМЭ для  $Vb_4NBPh_4$  при мольной доле ПК 74.77% потенциал  $d_{+-}$  увеличивается, в отличие от константы ассоциации, которая уменьшается. Данный факт свидетельствует о большем влиянии короткодействующих межйонных взаимодействий в данных растворах, чем влияние диэлектрической проницаемости на ионную ассоциацию.

Полученные из констант ассоциации значения  $d_{+-} \cdot N_A$  и  $A_{+-}$  для некоторых 1-1 электролитов в ПК представлены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

**Значения параметров  $A_{+-}$ , кДж/моль и  $d_{+-} \cdot N_A$ , кДж/моль в растворах некоторых 1-1 электролитов в ПК**

$T, K$	$NaClO_4$		$Bu_4NClO_4$		$Bu_4NBPh_4$	
	$A_{+-}$	$d_{+-} \cdot N_A$	$A_{+-}$	$d_{+-} \cdot N_A$	$A_{+-}$	$d_{+-} \cdot N_A$
298.15	-0.957	-1.602	-0.837	-2.153	-1.0797	-7.650
308.15	-1.265	-2.586	-0.890	-3.511	-1.1684	-8.729
318.15	-1.383	-3.819	-1.072	-4.243	-1.221	-9.381
338.15	-1.544	-5.249	-1.284	-5.978	-1.303	-10.38
358.15	-1.688	-6.157	-1.404	-7.065	-1.362	-11.10
378.15	-1.817	-6.989	-1.544	-8.365	-1.426	-11.88
398.15	-1.869	-7.305	-1.660	-9.466	-1.479	-12.53

Как видно из табл. 6.3 значения некулоновского потенциала  $d_{+-} \cdot N_A$  с ростом температуры изменяются на 6-5 кДж/моль, в то время как значения перекрывания косфер Герни  $A_{+-}$  – всего в пределах 1 кДж/моль. Что касается размеров электролитов (суммы кристаллографических радиусов ионов), то с увеличением суммы радиусов катиона и аниона значения  $A_{+-}$  при одной температуре меняются незначительно в пределах погрешностей измерения и определения констант ассоциации, из которых и рассчитаны значения  $A_{+-}$ .

Следовательно, используя алгоритм расчета параметра  $A_{+-}$  из данных об экспериментальных константах ассоциации, можно получить достаточно достоверные данные о константах ассоциации для ряда электролитов с подобными значениями суммы кристаллографических радиусов в этом же растворителе и в достаточно широком (до 100 К) интервале температур.

Со всего вышесказанного был сделан вывод, что параметр  $A_{+-}$  можно использовать для прогнозирования констант ассоциации разных электролитов в разнообразных растворителях по следующему алгоритму:

1) необходимо найти в литературе экспериментально полученные константы ассоциации для одного или двух электролитов в выбранном растворителе;

2) выполнить расчет параметров  $A_{\pm}$  по предложенной методике для этой системы;

3) используя постоянство параметра  $A_{\pm}$  при изменении температуры и незначительное изменение от размеров электролитов, провести расчет констант ассоциации для электролита, для которого соответствующие данные в этом растворителе отсутствуют.

Для проверки правильности работы предложенной авторской программы были проведены обратные расчеты: по приведенным в литературе экспериментальным константам ассоциации проводились расчеты сначала параметра  $A_{\pm}$  для ряда электролитов в растворителе, усредняли значения  $A_{\pm}$  для разных электролитов, из усредненных значений  $A_{\pm}$  получали значения констант ассоциации. Поскольку полученные таким образом константы ассоциации хорошо соотносились с литературными константами ассоциации, был сделан вывод о правомерности использования и корректности предложенной модели.

Выводы к разделу 6.

В разделе подробно описана методика расчета параметров  $A_{+-}$  и  $d_{+-}$ . Проведен анализ зависимости этих параметров от температуры, растворителя, электролита.

Установлено, что параметр  $A_{+-}$  практически не зависит или очень мало зависит от всех перечисленных факторов. Сделан вывод о том, что по экспериментальным константам ассоциации для нескольких электролитов в растворителе можно получить достоверные значения параметра  $A_{+-}$ . В дальнейшем полученные значения усредняют, а затем проводят обратный расчет для нахождения констант ассоциации с достаточной точностью и для других электролитов, в этом растворителе (на основании знаний физико-химических свойств растворителя и кристаллографических радиусов ионов, которые находятся в растворе).

Таким образом, параметр  $A_{+-}$  можно использовать для прогнозирования константы ассоциации электролитов в различных растворителях в широком интервале температур, поскольку параметр  $A_{+-}$  не чувствителен к изменению температуры.

## ВЫВОДЫ

В работе установлены закономерности влияния температуры, природы растворителя, природы и размеров ионов на характеристики межчастичных взаимодействий, электрическую проводимость и ионную сольватацию, термодинамику ионной ассоциации в растворах 1-1 электролитов в  $\gamma$ -бутиролактоне, пропиленкарбонате и его смесях с 1,2-диметоксиэтаном.

По результатам комплексного исследования выбранных ион-молекулярных систем методами диэлькометрии, кондуктометрии, молекулярно-динамического моделирования и теоретического статистико-механического описания предложены подходы, которые позволяют прогнозировать предельную молярную проводимость ионов и термодинамические характеристики ионной ассоциации.

1. На основании собственных ( $\gamma$ -БЛ) и литературных (ПК) диэлькометрических данных и квантово-химических расчетов показано, что при низких температурах ведущим структурным мотивом  $\gamma$ -БЛ и ПК являются димеры с антипараллельной ориентацией векторов дипольных моментов, дополнительно стабилизированные слабыми водородными связями. При высоких температурах вклад этих димеров в "статистическую" структуру молекулярных растворителей существенно уменьшается.

2. По результатам собственного кондуктометрического эксперимента впервые определены значения предельных молярных электрических проводимостей и констант ионной ассоциации для ряда 1-1 электролитов в ПК,  $\gamma$ -БЛ и смесях ПК с 1,2-ДМЭ. Установлено, что перхлорат лития в пропиленкарбонате является неассоциированным электролитом, что связано с образованием прочной сольватной оболочки катиона лития и подтверждено МД расчетами потенциала средней силы.

3. С использованием непрямого метода впервые рассчитаны значения предельных молярных электрических проводимостей отдельных ионов в изученных растворителях в широком интервале температур. Значения произведения Писаржевского-Вальдена, а, следовательно, и эффективные

гидродинамические (стоксовские) радиусы ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  близки между собой и в несколько раз больше соответствующих значений для анионов.

По результатам оценки структурно-динамического параметра сольватации установлено, что ионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{BPh}_4^-$  в  $\gamma$ -БЛ и ПК характеризуются существенным структурно-динамическим действием, которое значительно ослабевает с увеличением температуры.

4. По результатам МД моделирования определено, что для катиона лития характерно образование прочной структурированной первой сольватной оболочки. Трансляционная и переориентационная динамика молекул ПК в ПСО лития замедляется. Это взаимодействие характеризуется как сольвофильная сольватация.

Для ионов  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$  влияние на окружающий растворитель выражено в минимальной степени. Их можно отнести к слабосольватированным ионам в ПК. Катион  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  практически не влияет на трансляционную динамику молекул растворителя в ПСО, но значительно увеличивает время переориентации молекул ПК, которые попали в пустоты между бутильными радикалами катиона.

5. По результатам расчета короткодействующих потенциалов ( $d_{+-}N_A$  и  $A_{+-}$ ), которые неявно учитывают сольватационные эффекты ионов при их ассоциации, установлено, что значения  $d_{+-}$  сильно зависят от температуры, размера и природы иона, тогда как величины параметра перекрытия ко-сфер Герни  $A_{+-}$  практически не зависят от свойств электролита и температуры в выбранном растворителе.

Показано, что параметр  $A_{+-}$  можно использовать для прогнозирования констант ассоциации в этом растворителе для одного-двух электролитов подобного типа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Лебідь В. І. Фізична хімія / В. І. Лебідь – Х.: Фоліо, 2005. – 476 с.
2. A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes / J. Barthel, R. Beustrich, E. Car, H.-J. Gores // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143, N 11. – P. 3565-3571.
3. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries / K. Xu // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104. – P. 4303-4417.
4. Львов А. Л. Литиевые химические источники тока / А. Л. Львов // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 3. – С. 45-51.
5. Jansen M. L. A Conductance Study of 1-1 Electrolytes in Propylene Carbonate / M. L. Jansen, H. L. Yeager // J. Phys. Chem. – 1973. – Vol. 77, N 26. – P. 3089-3092.
6. Кнунянц И. А. Химический энциклопедический словарь / И. А. Кнунянц. – Советская энциклопедия, 1983. – 718 с.
7. Barthel J. Density, Relative Permittivity, and Viscosity of Propylene Carbonate + Dimethoxyethane Mixtures from 25 C to 125 C / J. Barthel, R. Neueder, H. Roch // J. Chem. Eng. Data – 2000. – Vol. 45, No. 6. – P. 1007-1011.
8. Salomon M. Conductivities and ion association of 1:1 electrolytes in mixed aprotic solvents / M. Salomon, E. Plichta // Electrochim. Acta. – 1983. – Vol. 28, N 11. – P. 1681-1686.
9. Salomon M. Conductivities of 1:1 electrolytes in mixed aprotic solvents.–II. Dimethoxyethane mixtures with propylene carbonate and 4-butyrolactone / M. Salomon, E. Plichta // Electrochim. Acta. –1985. – Vol. 30, N 1. – P. 113-119.
10. Cvjeticanin N. D. Conductivity, viscosity and IR spectra of Li, Na, and Mg perchlorate solutions in propylene carbonate/water mixed solvents / N. D. Cvjeticanin, S. Mentus // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 1. – P. 5157-5161.
11. Modeling viscosity and conductivity of lithium salts in  $\gamma$ -butyrolactone / Chagnes A., Carre B., Willmann P., Lemordant D. // J. Power Sources. – 2002. – Vol. 109. – P. 203-213.

12. Christie A. V. Conductivities of selected Lithium Salt complexes in propylene carbonate / A. V. Christie, C. A. Vincent // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100. – P. 4618-4621.
13. Mukherjee L. M. Behavior of Electrolytes in Propylene Carbonate. II. Further Studies of Conductance and Viscosity Properties. Evaluation of Ion Conductances / L. M. Mukherjee, D. P. Boden, R. Lindauer // J. Phys. Chem. – 1970. – Vol. 74, N 9. – P. 1942-1946.
14. Мишустин А. И. Ионная ассоциация в растворах литиевых солей в диполярных апротонных растворителях / А. И. Мишустин // Ж. физ. химии. – 1996. – т. 70, № 5. – С. 836-841.
15. Webber A. Conductivity and Viscosity of Solutions of  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}$ , and Their Mixtures / A. Webber // J. Electrochem. Soc. – 1991. – Vol. 138, N 9. – P. 2586-2590.
16. Хронопотенциометрическое и кондуктометрическое исследование транспортных свойств перхлората лития в пропиленкарбонате / Кошель Н. Д., Лихина А. М., Пиниэлле И. Д., Плащенко А. С. // Электрохимия. – 1986. – т. 22, № 9. – С. 1181-1184.
17. Электропроводность и плотность растворов гексафторарсената лития в тетрагидрофуране и  $\gamma$ -бутиролактоне / Плахотник В. Н., Вовк В. Н., Товмаш Н. Ф., Тульчинский В. Б. // Ж. физ. химии. – 1984. – т. 58, № 2. – С. 495-497.
18. Ильин К. К. Система перхлорат лития–пропиленкарбонат–метилацетат / К. К. Ильин, А. Г. Демахин // Ж. неорг. химии. – 1991. – т. 34, № 3. – С. 780-782.
19. Карапетян Ю. А. Электропроводность и вязкость растворов перхлората лития в смесях  $\gamma$ -бутиролактон с метилацетатом / Ю. А. Карапетян, В. Н. Эйчис // Укр. хим. ж. – 1991. – т. 57, № 11. – С. 1128-1131.
20. Физико-химическое исследование неводных растворов ионофоров. Растворы перхлората лития в  $\gamma$ -бутиролактоне / Ю. А. Карапетян, И. А.

- Придатко, А. Н. Чувашкин, В. Н. Эйчис // Деп. в УкрНИИНТИ 09.09.87.– Киев.– 1987.– 12 с.
21. Brouillette D. Effect of viscosity and volume on the specific conductivity of lithium salts in solvent mixtures / D. Brouillette, G. Perron, J. E. Desnoyers // *Electrochim. Acta.* – 1999.– Vol. 44.– P. 4721-4742.
  22. Salomon M. Conductivities and ion association of 1:1 electrolytes in aprotic solvents / M. Salomon, E. Plichta // *Electrochim. Acta.* – 1984. – Vol. 29, N 6. – P. 731-735.
  23. Barthel J. FTIR Spectroscopy of Ion Solvation of LiClO<sub>4</sub> and LiSCN in Acetonitrile, Benzonitrile, and Propylene Carbonate / J. Barthel, R. Buchner, E. Wismeth // *J. Solut. Chem.* – 2000. – Vol. 29, N 10.– P. 937-953.
  24. Ion association and solvation of perchlorate salts in N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylacetamide. A dielectric relaxation study / B. Wurm, M. Munsterer, J. Richardi, R. Buchner, J. Barthel // *J. Mol. Liq.* – 2005. – V. 119. – P. 97-106.
  25. Raman Spectra and Transport Properties of Lithium Perchlorate in Ethylene Carbonate Based Binary Solvent Systems for Lithium Batteries / B. Klassen, R. Aroca, M. Nazri, G. A. Nazri // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, N 24. – P. 4795-4801.
  26. D'Aprano A. Conductance of alkali metal perchlorates in propylene carbonate at 25°C / A. D'Aprano, M. Salomon, M. Iammarino // *J. Electroanal. Chem.* – 1996. – Vol. 403. – P. 245-249.
  27. Barthel J. The Temperature Dependence of the Properties of Electrolyte Solutions. III. Conductance of Various Salts at High Concentrations in Propylene Carbonate at Temperature from -45°C to +25°C / J. Barthel, H. J. Gores., G. Schmeer // *Ber. Bunsenger Phys. Chem.* – 1979. – Vol. 83, N 9. – P. 911-920.
  28. Specific Interactions between Anions and Cations in Protophobic Aprotic Solvents / M. Hojo, Y. Miyauchi, A. Tanio, Y. Imai // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1991. – Vol. 87, N 24. – P. 3847-3852.

29. Jansen M. L. A Conductance Study of 1-1 Electrolytes in Propylene Carbonate / M. L. Jansen, H. L. Yeager // *J. Phys. Chem.* – 1973. – Vol. 77, N 26. – P. 3089-3092.
30. Conductometric Identification of Triple-Ion and Quadrupole Formation by the Coordination Forces from Lithium Trifluoroacetate and Lithium Pentafluoropropionate in Protophobic Aprotic Solvents / Y. Miyauchi, M. Hojo, H. Moriyama, Y. Imai // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1992. – Vol. 88, N 21. – P. 3175-3182.
31. Barthel J. The Temperature Dependence of the Properties of Electrolyte Solutions. VI. Triple Ion Formation in Solvents of Low Permittivity Exemplified by  $\text{LiBF}_4$  Solutions in Dimethoxyethane / J. Barthel, R. Gerber, H.-J. Gores // *J. Phys. Chem.* – 1984. – V. 88, N 7. – P. 616-622.
32. Ding M. S. How Conductivities and Viscosities of PC-DEC and PC-EC Solutions of  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  and  $\text{Et}_4\text{NPF}_6$  Differ and Why / M. S. Ding, T. R. Jow // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – V. 151, N 12. – P. A2007-A2015.
33. Ding M. S. Properties of PC-EA Solvent and Its solution of  $\text{LiBOB}$  Comparison of Linear Esters to Linear Carbonates for Use in Lithium Batteries / M. S. Ding, T. R. Jow // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152, N 6. – P. A1199-A1207.
34. Schmelzer N. Vergleichende Untersuchungen zum Verhalten einiger Ionen in aprotischen protophoben Lösungsmitteln anhand von Leitfähigkeitsmessungen / N. Schmelzer, J. Einfeldt, M. Grigo // *Wiss. Z. UNI Rostock.* – 1990. – Bd. 39, N 5. – S. 41-78.
35. Ionic Limiting Molar Conductivity Calculation of Li-Ion Battery Electrolyte Based on Mode Coupling Theory / X. He, W. Ru, J. Han, J. Chen [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, N 49. – P. 23141-23144.
36. Viana C. A. N. Temperature Effects on Conductivities and Association Constants of Lithium and Tetra-Ethylammonium Salts in Six Aprotic Solvents of Medium to High Permittivities from  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  to  $+10\text{ }^\circ\text{C}$  / C. A. N. Viana, Dilo

- M., Segurado M. A. P. // Portugal. Electrochim. Acta. – 2004. – V. 22. – P. 179-192.
37. Инфракрасные спектры и строение растворов солей лития с многоатомными анионами в  $\gamma$ -бутиролактоне / И.С. Перелыгин, М.А. Климчук, В.Н. Плахотник, Н.Ф. Товмаш // Ж. физ. химии– 1988. –Т. LXII, N 7.– С. 1817-1822.
38. Перелыгин И.С. Межмолекулярные, ион-молекулярные и межионные взаимодействия в растворах солей щелочных и щелочно-земельных элементов в пропиленкарбонате / И.С. Перелыгин, М.А. Климчук, Е.Л. Смольская // Ж. физ. химии. – 1987. – Т. LXI, № 1. – С. 101-107.
39. Перелыгин И.С. Инфракрасные спектры и строение неводных растворов электролитов. IX. Растворы перхлоратов натрия и лития в тетрагидрофуране в интервале температур от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $60^{\circ}\text{C}$  / И.С. Перелыгин, С.Л. Ямиданов // ЖФХ – 1978. – Т. 52, № 5. – С. 1297-1299.
40. Гордон Д. Органическая химия растворов электролитов / Д. Гордон. – М.: Мир, 1979. – 368 с.
41. Поступная Е.А. Микроскопическая структура растворов  $\text{LiBF}_4$  в смесях циклических и линейных эфиров / Е.А. Поступная, Я.В. Колесник, О.Н. Калугин // Вісник ХНУ. – 2009. – № 870.– Хімія, вип. 17 (40).– С. 75-87.
42. Solvation Structure of  $\text{Li}^+$  in Concentrated  $\text{LiPF}_6$ -Propylene Carbonate Solutions / Y. Kameda, Y. Umebayashi, M. Takeuchi *et al.* // J. Phys. Chem. B. – 2007. - V. 111, N 22. – P. 6104-6109.
43. Yeager H. L. Spectroscopic Studies of Ionic Solvation in Propylene Carbonate / H. L. Yeager, J. D. Fedyk, R. J. Parker // J. Phys. Chem. – 1973. – V. 77, N 20. – P. 2407-2410.
44. Alasdair M. C. Conductivities of Selected Lithium Salt Complexes in Propylene Carbonate / M. C. Alasdair, A. V. Colin // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100, N. 11. – P. 4618-4621.

45. Ramanathan P. S. Study of a refined model for aqueous 1-1 electrolytes / P. S. Ramanathan, H. L. Friedman // *J. Chem. Phys.* – 1971. – Vol. 54, № 3. – P. 1086-1099.
46. Бартел Й. М. Г. Термодинамические свойства растворов электролитов, рассчитанные на основе химических моделей / Й. М. Г. Бартел // *Известия Вузов. Химия и химическая технология.* – 1989. – Т. 32, № 11. – С. 3-20.
47. Ионная сольватация / Г. А. Крестов, Н. П. Новоселов, И. С. Перелыгин и др. – М.: Наука. – 1987. – С. 199-250.
48. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов / Н. А. Измайлов – Харьков: Изд-во Харьковского государственного университета, 1959. – 958 с.
49. Falkenhagen H. Equilibrium properties of ionized dilute electrolytes / H. Falkenhagen, W. Ebeling // *Ionic interactions.* N.-Y. 1.: Acad. Press. – 1971. – V.1, ch.1. – P. 1-59.
50. Kremp D. The thermodynamics of solution of ions / D. Kremp, W. Beskrownij // *J Chem. Phys.* – 1996. – V. 104, № 4. – P .1-8.
51. Riddick J. Organic Solvents. Physical properties and Methods of purification. 4-edition. / J. Riddick, W. B. Bunger, D. Sakano // New York – 1986. – 1325 p.
52. Conductance-Viscosity Studies on Some Moderately Concentrated Nonaqueous Electrolyte Solutions from -50°C to 125°C. II. Solutions of Pr<sub>4</sub>NBr, Bu<sub>4</sub>NBr, and Bu<sub>4</sub>NI in Propylene Carbonate / J. F. Casteel, J. R. Angel, H. B. McNeeley, P. G. Sear // *J. Electrochem. Soc.* – 1975. – Vol. 122, N 3. – P. 319-324.
53. Moumouzias G. Relative Permittivities and Refractive Indices of Propylene Carbonate + Toluene Mixtures from 283.15 K to 313.15 K / G. Moumouzias, G. Ritzoulis // *J. Chem. Eng. Data.* – 1997. – Vol. 42, N 4. – 710-713.
54. McDonagh P. M. Ionic Association and Mobility. III. Ionophores in Propylene Carbonate at 25°C / P. M. McDonagh, J. F. Reardon // *J. Solut. Chem.* – 1996. – V. 25, N 4. – P. 607-614.
55. Термодинамические характеристики ионных растворов электролитов. Справочник./ Под ред. Г. М. Полторацкого. – Л.: Химия. – 1984. – 340 с.

56. Srivastava A. K. Ionic Conductivity in Binary Solvent Mixtures. 3. Dimethyl Sulfoxide + Propylene Carbonate at 25°C / A. K. Srivastava, S. L. Shankar // J. Chem. Eng. Data. – 1998. – Vol. 43, N 1. – P. 25-28.
57. Отлейкина Е. Г. Диэлектрические свойства пропиленкарбоната в интервале температур 238.15-398.15 К / Е. Г. Отлейкина, И. Н. Вьюнник, О. Н. Калугин // Вестник Харьковского университета – 1999. – № 454. Химия, Вып. 4(27). – С. 159-163.
58. Payne R. Dielectric Properties and Relaxation in Ethylene Carbonate and Propylene Carbonate / R. Payne, I. E. Theodorow // J. Phys. Chem. – 1972.– Vol. 76, N 20. – P. 2892-2900.
59. Salomon M. Thermodynamics of Lithium Chloride and Lithium Bromide in Propylene Carbonate/ M. Salomon // J. Phys. Chem.– 1969.– Vol. 73, N 10.– P. 3299-3306.
60. Barthel J. Effects of Electronegative Substituents of Anions on Ion-Pair Formation. 2. The Temperature Dependence of Conductivity of Lithium Trifluoroacetate and Lithium Difluoroacetate Solutions in Propylene Carbonate / J. Barthel // J. Phys. Chem.– 1996.– Vol. 100, N 9.– P. 3671-3674.
61. Brouillette D. Apparent Molar Volume, Heat Capacity, and Conductance of Lithium Bis(trifluoromethylsulfone)imide in Glymes and Other Aprotic Solvents / D. Brouillette, G. Perron, J.E. Desnoyers // J. Solut. Chem. – 1998. – V. 27, N 2. – P. 151-182.
62. Temperature and Composition Dependence Viscosity. I. Propylene-Carbonate-Dimethoxyethane Mixtures and Thermodynamics of Fluid Flow / Barthel J., Utz M., Groß K., Gores H.-J. // J. Solut. Chem. – 1995. – V. 24, N 11. – P. 1109-1123.
63. Muhuri P.K. Electrical Conductances for some Tetraalkylammonium Bromides, Lithium Tetrafluoroborate and Tetrabutylammonium Tetrabutylborate in Propylene Carbonate at 25°C / P. K. Muhuri, D. K. Hazra // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1991. – V. 87, N 21. – P. 3511-3513.

64. Vibrational Studies of Lithium Perchlorate in Propylene Carbonate Solutions / D. Battisti, G.A. Nazri, B. Klassen, R. Aroca // J. Phys. Chem. – 1993.–V. 97, N 22. – P. 5826-5830.
65. Ue M. Conductivities and ion association of quaternary ammonium tetrafluoroborates in propylene carbonate / M. Ue // Electrochim. Acta – 1994. – V. 39, N 13. – P. 2083-2087.
66. Chernyak Yu. Dielectric Constant, Dipole Moment, and Solubility Parameters of Some Cyclic Acid Esters / Yu. Chernyak // J. Chem. Eng. data – 2006. – V. 51, N 2. – P. 416-418.
67. Barthel J. Dielectric Properties of Propylene Carbonate and Propylene Carbonate Solutions / J. Barthel, F. Feuerlein // J. Solut. Chem.– 1984.– V. 13, N. 6.– P. 393-417.
68. Marcus Y. The properties of solvents / Y. Marcus // Wiley series in solution chemistry. V.4. Chechester. John Wiler & Sons Ltd. – 1998. – 239 p.
69. The donor-acceptor approach to molecular interactions/ Barthel J., H.-J. Gores, G. Schmeer, R. Wachter // Top. Curr. Chem. – 1983. – V. 111. – P. 3-25
70. Ue M. Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and  $\gamma$ -Butyrolactone / M. Ue // J. Electrochem. Soc.– 1994.– V.141, N 12.– P.3336-3342.
71. Electrical Conductance and Viscosity of  $\text{LiClO}_4$  Solutions in Mixtures of  $\gamma$ -Butyrolactone and 1,2-Dimethoxyethane / Werblan L., Suzdorf A., Lin E., Szymanski G., Lesinski J. // J. Phys. Chem.– 1985.– V. 33, N. 7-8.– P. 285-296.
72. Карапетян Ю.А. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов / Ю.А. Карапетян, В.Н. Эйчис.– М.: Химия.– 1989.– 256 с.
73. Barthel J. Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. Modern Aspects / J. Barthel, H. Krienke, W. Kunz // Topics in Physical Chemistry. – 1998. – V. 5. – 392 p.
74. Бурдун Г.Д. Единицы физических величин / Г.Д. Бурдун, В.А. Базакуца – Х.: Изд-во при Харьк. ун-те, 1984. – 208 с.

75. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей / Я.Ю. Ахадов – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 412 с.
76. Dielectric constant and viscosity of N,N-dimethylformamide - water mixtures / Y. Sasaki, T. Ishii, S. Watanabe, M. Takizawa // J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem. – 1983. – № 3. – P. 332-336.
77. Черножук Т.В. Диэлектрические свойства  $\gamma$ -бутиролактона в интервале температур 5-125°C / Т.В. Черножук, О.Н. Калугин // Вісник Харківського національного університету – 2006. – № 731, Хімія, Вип. 14(37). – С. 171-175.
78. Barthel J. Density, Relative Permittivity, and Viscosity of Propylene Carbonate + Dimethoxyethane Mixtures from 25°C and 125°C / J. Barthel, R. Neueder R., H. Roch // J. Chem. Eng. Data – 2000. – Vol. 45, N 6. – P. 1007-1011.
79. Вибрационный плотномер ВИП-2: техническое описание. – К.: Тепри, 1991. – 16 с.
80. Einfeldt J. An optimal equation for the temperature dependence of the relative viscosity of water in range of 0...100°C / J. Einfeldt, M. Grigo, N. Shmelzer // Exp. Technik der Physik. — 1983. – Bd 31, N 1. – S. 11-20.
81. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – Киев: Наукова думка, 1987. – 831с.
82. Калугин О.Н. Расчет плотности разбавленных растворов электролитов в широком интервале температур / О.Н. Калугин, С.М. Губский // Вест. Харьк. Гос. Ун-та: Химия. – 1986. – № 289. – С. 18-21.
83. Calibration of Conductance Cells at Various Temperature / J. Barthel, F. Feuerlein, R. Neueder, R. Wachter // J. Solut. Chem.– 1980.– Vol. 9, N 3.– P. 209-219.
84. Калугин О.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных 1. Алгоритм оптимизации для симметричных электролитов / О.Н. Калугин, И.Н. Вьюнник// Журнал общей химии.– 1989. – № 59, Вып. 7 – С. 1628-1629.

85. Lee W.H. Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. Part I. Relaxation Terms / W.H. Lee, R.J. Wheaton // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. – 1978. – Vol. 74, No. 4. – P. 743-766.
86. Lee W.H. Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. Part II. Hydrodynamic Terms and Complete Conductance Equation/ W.H. Lee, R.J. Wheaton // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. – 1978. – Vol. 74, No. 8. – P. 1456-1482.
87. Lee W.H. Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. Part III. Examination of New Model and Analysis of Data for Symmetrical Electrolytes / W.H. Lee, R.J. Wheaton // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. – 1978. – Vol. 74, No. 4. – P. 1128-1145.
88. Frisch M. J, Trucks G. W. et al. Gaussian 09, Revision B.01. // Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
89. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю.Я. Фиалков // Л.: Химия.– 1990.– 240 с.
90. Breneman C.M. Determining Atom-Centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials. The Need for High Sampling Density in Formamide Conformational Analysis / C.M. Breneman, K.B. Wiberg // J. Comput. Chem. – 1990. –V. 11, N 3. – P. 361-373.
91. Филатов Я. И. Влияние эффекта среды на водородные связи в ионной паре [BMIM][PF<sub>6</sub>] / Я. И. Филатов, Б.А. Мареха, О. Н. Калугин // Вісник Харківського національного університету – 2014. – № 1136. Хімія, Вип. 24(47). – С. 67-74.
92. Grabowski S.J. What Is the Covalency of Hydrogen Bonding? / S. J. Grabowski// Chem. Rev. – 2011. – V. 111. – P. 2597-2625.
93. Jefferey G.A. An Introduction to Hydrogen Bonding. / G.A. Jefferey // New York: Oxford University Press. – 1997.– 298 p.
94. Растворы неэлектролитов в жидкостях / М.Ю. Никифоров и др. // М.: Наука.– 1989.– 263 с.

95. Фрелих Г. Теория диэлектриков / Г. Фрелих // М.: Изд-во иностр. лит-ры.– 1960.– 252 с.
96. Любимов Ю.А. Определение деформационной поляризации жидкостей и диэлектрической постоянной на «бесконечно большой частоте». / Ю.А. Любимов, О.А. Набоков // В кн. «Исследование строения, теплового движения и свойств жидкостей».– М.: 1986.– С. 99-120.
97. Finegold H. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Weak Intermolecular Forces: Medium Effects in Saturated Heterocyclic Rings / H. Finegold // J. Phys. Chem. – 1968. – V. 72, N 9. – P. 3244-3250.
98. Перельгин И. С. Ассоциация молекул жидкого пропиленкарбоната по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света / И. С. Перельгин, И. Г. Иткулов, А. С. Краузе // Ж. физ. химии. – 1992. – Т. 66, № 2. – С. 573-575.
99. Temperature and Composition Dependence of Viscosity I. Propylene Carbonate - Dimethoxyethane Mixtures and Thermodynamics of Fluid Flow / J. Barthel, M. Utz, K. Grob, H.-J. Gores // J. Sol. Chem. – 1995. – Vol. 24, N 11. – P. 1109-1123.
100. Temperature and Composition Dependence of Viscosity II. Temperature Dependence of Viscosity of Propylene Carbonate – Dimethoxyethane Mixtures / J. Barthel, M. Utz, K. Grob, H.-J. Gores // J. Solution Chem. – 1996. – Vol. 25, N. 6. – P. 515-527.
101. Dilo M. Temperature Effects on Conductivities and Association Constant of Lithium and Tetra-Ethylammonium Salts in Six Aprotic Solvents of Medium to High Permittivities from -30°C to +10°C / M. Dilo // Portugaliae Electrochim. Acta. – 2004.– V. 22. – P. 179-192.
102. Conductometric studies on Higher ion-aggregation from lithium fluoroalkanoates in propylene carbonate and N,N-dimethylformamide / Hojo M., Ueda T., Chen Z., Umetani S. // J. Molec. Liquids – 2009. – Vol. 145. – P. 24-32.

103. Salomon M. Conductometric study of cationic and anionic complexes in propylene carbonate / M. Salomon // *J. Solut. Chem.* –1990. – Vol. 19, N 12. – P. 1225-1236.
104. Hanna E.M. Conductance Studies of Some Ammonium and Alkali Metal Salts in Propylene Carbonate / E.M. Hanna, K. Al-Sudaki // *J. Solut. Chem.* – 1987. – Vol. 16, N 2. – P. 155-162.
105. Сафонова Л.П. Электропроводность растворов электролитов в пропиленкарбонате при 233-318 К / Л.П. Сафонова, Б.К. Пацация, А.М. Колкер // *Журн. физ. химии* – 1994. – т. 62, № 2. – С. 262-266.
106. Ue M. Conductivities and ion association of quaternary ammonium tetrafluoroborates in propylene carbonate / M. Ue // *Electrochim. Acta.* – 1994. – Vol. 39, N 13. – P. 2083-2087.
107. Ohtaki H. A Attempt to Parameterize the Structuredness of Solvent / H. Ohtaki // *J. Sol. Chem.* – 1992. – Vol .21, № 1. – P. 39-47.
108. Reardon J. F. Ionic association and mobility in propylene carbonate / J. F. Reardon // *Electrochim. Acta.* – 1987. – V. 32, N 11. – P.1595-1600.
109. Krumgalz B.S. Separation of Limiting Equivalent Conductances into Ionic Contribution in Non-aqueous Solutions by Indirect Method / B.S. Krumgalz // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* – 1983. – Vol. 79, No. 3. – P. 571-587.
110. Калугин О. Н. Предельная ионная проводимость и динамическая структура растворителя в электролитном растворе/ О.Н. Калугин, И.Н. Вьюнник // *Ж. хим. физики.* – 1991.– Т. 10, № 5 – С. 708-714.
111. Калугин О. Н. Межчастичные взаимодействия в растворах 1-1 электролитов в ДМСО при 25-145°С / О. Н. Калугин, И. Нурэддин, И. Н. Вьюнник // *Журнал структурной химии.*-1992.-Т. 33, № 2.-С. 88-95.
112. Tracer diffusion in polyatomic liquids / D.F. Evans, T. Tominaga, J.B. Hubbard, P.G. Wolynes // *J. Chem. Phys.*– 1981. – Vol . 74. – P. 1298-1306
113. Hubbard J. B. Dielectric dispersion and dielectric friction in electrolyte solutions. I./ J.B. Hubbard, L. Onsager // *J. Chem. Phys.* – 1977. – Vol. 67, N 11.– P. 4850-4857.

114. Hubbard J. B. Dielectric dispersion and dielectric friction in electrolyte solutions. II. / J.B. Hubbard // J. Chem. Phys.– 1978. – Vol. 68, N 5. – P. 1649-1664.
115. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957, с.
116. Родникова М.Н. . Особенности растворителей с пространственной сеткой Н-связей / М.Н. Родникова // Ж. физ. химии. – 1993. – Т. 67, № 2 – С. 275-280.
117. Калугин О. Н., Пазюра Ю. И., Колесник Я. В. Внутренняя структура тетраалкиламмониевых ионов в бесконечно разбавленных растворах в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и метаноле // Вісник Харк. нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – Вип. 13 (36), № 669. – С. 162-168.
118. Computational and NMR study of quaternary ammonium ion conformations in solution / V.B. Luzhkov, F. Österberg, P. Acharya, J. Chattopadhyaya, J. Ågqvist // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 4, No 21. – P. 4640-4647.
119. Markus Y. Linear solvation energy relationships. Standard gibbs free energies and enthalpies of transfer of ions from water into nonaqueous solvents / Y. Markus, M.J. Kamlet, R.W. Taft // J. Phys. Chem. – 1988. – Vol. 92, No 12. – P. 3613–3622.
120. Derivation of Class II Force Fields. 4. van der Waals Parameters of Alkali Metal Cations and Halide Anions / Z. Peng et al. // J. Phys. Chem. A. – 1997. – Vol. 107, No 39. – P. 7243-7252
121. Heinje G. Molecular dynamics simulation of an aqueous NaClO<sub>4</sub> solutions / G. Heinje, W. A. P. Luck, K. Heinzinger // J. Phys. Chem. – 1987. – Vol. 91, No 2. – P. 331-338.
122. Soetens J. C. Molecular Dynamics Simulation of LiBF<sub>4</sub> in Ethylene Carbonate, Propylene Carbonate, and Dimethyl Carbonate Solvents / J. C. Soetens, C. Millot, B. Maignet // J. Phys. Chem. A. – 1998. – V. 102, No 7. – P. 1055-1061.

123. Калугин О.Н. MDNAES: программный комплекс для компьютерного моделирования ион-молекулярных систем методом молекулярной динамики (МД) / О.Н. Калугин, М.Н. Волобуев, Я.В. Колесник // Вестн. Харьк. Унив. Химическая Серия. – 1999. – Т. 454, No 4(27). – С. 58-79.
124. Калугин О. Н. Молекулярно-динамическое моделирование конденсированных неупорядоченных систем: Методические указания по курсу. / О. Н. Калугин, Я. В. Колесник – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2006. – 96 с.
125. Некулоновские параметры межчастичных взаимодействий в неводных растворах 1-1 электролитов в широком диапазоне температур / И.Н. Вьюнник, О. Н. Калугин, С. М. Губский и др. // Вестник ХГУ – 1993, № 377. – С. 15-32.
126. Калугин О.Н. Новый способ определения параметров перекрывания косфер Герни ионов потенциала Раманасана-Фридмана в приближении МакМиллана-Майера / О.Н. Калугин, Т.В. Афанасова, Я.В. Колесник // Вестник ХНУ – 2000, № 495. – С. 85-91.
127. Barthel J. Vapor pressure measurements of non-aqueous electrolyte solutions. Part 1: Alkali metal salts in methanol / J. Barthel, R. Neueder, G. Lauermann // J. Solut. Chem. – 1985. – V. 14, N 9. – P. 621-633.
128. Barthel J. Vapor pressure measurements of non-aqueous electrolyte solutions. Part 2: Tetraalkylammonium salts in methanol. Activity coefficients of various 1-1 electrolytes at high concentrations / J. Barthel, G. Lauermann, R. Neueder // J. Solut. Chem. – 1986. – V. 15, N 10. – P. 851-867.
129. Barthel J. Vapor pressure measurements of non-aqueous electrolyte solutions. Part 3: Solutions of sodium iodide in ethanol, 2-propanol, and acetonitrile / J. Barthel, G. Lauermann // J. Solut. Chem. – 1986. – V. 15, N 10. – P. 869-877.
130. Barthel J. Vapor Pressure Data for Non-aqueous Electrolyte Solutions. Part 5. Tetraalkylammonium Salts in Acetonitrile / J. Barthel, W. Kunz // J. Solut. Chem. – 1988. – V. 17, N 5. – P. 399-415.

131. Kalyuzhnyi Yu. V. An analytical study of the effects of association in a 2-2 electrolyte solutions. I. Associative mean spherical approximation / Yu. V. Kalyuzhnyi, M. F. Holovko // *Mol. Phys.* – 1993. – V. 80, N 5. – P. 1165-1176.
132. Kalyuzhnyi Yu. V. Thermodynamics of the associative mean spherical approximation for the fluid of dimerizing particles / Yu. V. Kalyuzhnyi, M. F. Holovko // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 108, N 9. – P. 3709-3715.
133. Barthel J. Temperature Dependence of Conductance of Electrolytes in Nonaqueous Solutions / J. Barthel, R. Wachter, H.-J. Gores // In: *Modern Aspects of Electrochemistry*. B.E. Conway, J. O'M. Bokris, Eds. New York: Plenum Press – 1979. – V. 13, Ch. 1. – P. 1-79.
134. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач / Ф.П. Васильев. – М.: Наука, 1988. – 552 с.
135. Temperature dependence of the square-mound potential for 1:1 electrolytes in acetone, dimethyl sulphoxide and alcohols / O. N. Kalugin, S. M. Gubsky, I. N. Vyunnik, M. Grigo, R. Saendig // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1991. – V. 87, N 1. – P. 63-71.
136. Elshazly S. Properties of electrolyte solutions determined by means of conductance measurements. II. Potential parameter of tetraalkylammonium salts in methanol and ethanol / S. Elshazly, M. Grigo, H. Ulbricht // *Z. phys. Chem.* – 1983. – Bd. 264, H. 6. – S. 1057-1072.
137. Elshazly S. Properties of electrolyte solutions determined by means of conductance measurements. I. / S. Elshazly, M. Grigo, J. Einfeldt // *Z. phys. Chem.* – 1983. – Bd. 264, H. 6. – S. 1041-1056.
138. Elshazly S. Properties of electrolyte solutions determined by means of conductance measurements / S. Elshazly, M. Grigo // *Z. phys. Chem.* – 1984. – Bd. 265, H. 3. – S. 417-432.
139. Schmelzer N. Vergleichende untersuchungen zum Verhalten einiger Ionen in aprotischen protophoben Lösungsmitteln anhand von Leitfähigkeitsmessungen/ N. Schmelzer, M. Grigo, J. Einfeldt // *Wiss. Z. Uni. Rostock* – 1990. – N-Reine 39, H. 5. – S. 41-78.

140. Conductance of 1-1 electrolytes in methanol solutions from -45 to 25 °C / Barthel J., Krell M., Iberl L., Feuerlein F. // J. Electroanal. Chem. – 1986. – V. 214, N 1-2. – P. 485-505.
141. Conductance of electrolytes in ethanol solutions from -45 to 25 °C / Barthel J., Neueder R., Feuerlein F., Strasser E., Iberl L. // J. Solut. Chem. – 1983. – V. 12, N 7. – P. 449-471.
142. Conductance of electrolytes in 1-propanol solutions from -40 to 25 °C / J. Barthel, R. Wathter, H. Hilbinger // J. Solut. Chem. – 1986. – V. 15, N 7. – P. 531-550.
143. Marcus Y. Ionic radii in aqueous solutions / Y. Marcus // Chem. Rev. – 1988. – Vol. 88. – P. 1475-1498.
144. Робинсон Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. – М. : ИЛ, 1963. – 647 с.
145. Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Tehnology / J. Barthel, H.-J. Gores, G. Schmeer, R. Wachter // Phys. and Inorg. Chem. – 1983. – Vol. 111. – P. 33-144.
146. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. – М. : Химия, 1987. – 696 с.
147. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии / Д. Джонсон. – М. : Мир, 1985. – 328 с.
148. Калугин О.Н. Межчастичные взаимодействия в растворах 1-1 электролитов в ДМСО при 25-145°C / О.Н. Калугин, И. Нурэддин, И.Н. Вьюнник // Ж. структ. химии. – 1992. – Т. 33, № 2. – С. 88-95.

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

## Приложение А

*Таблица А.1*

### Физико-химические свойства пропиленарбоната и $\gamma$ -бутиролактона в интервале температур 278.15-398.15 К

$T, K$	$d, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	$\varepsilon$	$\tau_D \cdot 10^{11}, \text{с}$	$d, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	$\varepsilon$
	ПК				$\gamma$ -БЛ		
278.15	1.2212	4.013	70.18	5.0386	1.1439	2.404	43.83
288.15	1.2105	3.161	67.57	4.5552	1.1340	2.034	42.63
298.15	1.1999	2.592	65.06	4.1084	1.1241	1.724	41.42
308.15	1.1893	2.200	62.64	3.6982	1.1142	1.469	40.22
318.15	1.1787	1.922	60.33	3.3246	1.1043	1.261	39.01
328.15	1.1683	1.722	58.10	2.9876	1.0944	1.095	37.81
338.15	1.1578	1.575	55.98	2.6872	1.0845	0.965	36.60
358.15	1.1372	1.387	52.02	2.1962	1.0647	0.787	34.19
378.15	1.1168	1.289	48.45	1.8516	1.0449	0.679	31.78
398.15	1.0967	1.247	45.27	1.6534	1.0251	0.592	29.37

*Таблица А.2*

### Физико-химические свойства 1,2-диметоксиэтана в интервале температур 278.15-348.15 К

$T, K$	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15	328.15	338.15	348.15
$d, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	0.8842	0.8728	0.8614	0.8500	0.8386	0.8272	0.8158	0.8045
$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	0.464	0.432	0.401	0.369	0.337	0.305	0.273	0.242
$\varepsilon$	7.60	7.32	7.04	6.76	6.48	6.20	5.92	5.64

**Физико-химические свойства смесей ПК с 1,2-ДМЭ [7]  
с различным содержанием ПК в смеси**

$T, K$	$d, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$	$\varepsilon$
$x (\text{ПК}) = 25.35\%$			
278.15	0.9664	0.7743	21.6
288.15	0.9538	0.6942	20.7
298.15	0.9422	0.6190	19.8
308.15	0.9313	0.5509	18.9
318.15	0.9206	0.4914	18.1
328.15	0.9101	0.4408	17.2
338.15	0.8992	0.3982	16.5
348.15	0.8878	0.3621	15.7
$x (\text{ПК}) = 50.02\%$			
278.15	1.0426	1.3754	36.6
288.15	1.0329	1.1220	35.1
298.15	1.0230	0.9469	33.7
308.15	1.0128	0.8212	32.3
318.15	1.0024	0.7273	30.9
328.15	0.9917	0.6460	29.6
338.15	0.9809	0.5794	28.4
348.15	0.9700	0.5231	27.2
$x (\text{ПК}) = 74.77\%$			
278.15	1.1237	2.1496	52.8
288.15	1.1164	1.7780	50.7
298.15	1.1078	1.4930	48.7
308.15	1.0980	1.2726	46.9
318.15	1.0875	1.1015	45.0
328.15	1.0766	0.9624	43.2
338.15	1.0657	0.8519	41.5
348.15	1.0552	0.7609	39.9

## Приложение Б

### Расшифровка коэффициентов уравнения Ли-Уитона (ур-ние 2.40)

$$c_1 = -0.292893218 \cdot K_4 / (3K_0K_3);$$

$$c_2 = -[1 / (24K_0K_3)] \cdot (\{2T_2 + 1.0\} / K_0 - K_6 / K_3 - 3T_1 + 4K_2T_{10} - K_1K_2T_0 / K_3);$$

$$c_3 = 3.70710678 \cdot T_3 / (36K_0^3K_3);$$

$$c_4 = T_{10} / 4 - 3T_1 / (8K_3) - 0.218443 + 0.15425 \cdot t - K_4 / (10.2426407K_0K_3);$$

$$c_5 = -T_{30} / (2K_0^2);$$

$$K_1 = (1.0 + t + t^2 / 2);$$

$$K_2 = (1.0 + t / \sqrt{2})K_3 = (1.91421356 + 1.35355 \cdot t + 0.198 \cdot t^2);$$

$$K_3 = (1.91421356 + 1.35355 \cdot t + 0.198 \cdot t^2);$$

$$K_4 = (1.0 + 0.85355339 \cdot t);$$

$$T_0 = T_r(0.7071067 \cdot t);$$

$$T_1 = T_r(1.7071067 \cdot t);$$

$$T_2 = T_r(2.7071067 \cdot t);$$

$$T_{10} = T_r(t);$$

$$T_{30} = T_r(3t);$$

$$\kappa = \frac{5.02914544610^9 |z| \cdot c^{1/2}}{(\varepsilon \cdot t)^{1/2}};$$

$$\varepsilon' = 1.67107365810^{-3} |z|^2 / \varepsilon \cdot t;$$

$$\rho = 1.6402526710^{-8} |z| / \eta;$$

$$t = \kappa \cdot R.$$

## Приложение В

Таблица В.1

Молярные электрические проводимости ( $\Lambda$ , См·см<sup>2</sup>/моль) LiClO<sub>4</sub>,  
NaClO<sub>4</sub>, Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> и Bu<sub>4</sub>NBPh<sub>4</sub> в ПК при 298.15 – 398.15 К

$\tilde{m} \cdot 10^4$ , МОЛЬ/КГ	298.15	308.15	318.15	338.15	358.15	378.15	398.15
LiClO <sub>4</sub>							
3.373	26.18 <sub>7</sub>	29.55 <sub>3</sub>	33.03 <sub>3</sub>	40.34 <sub>4</sub>	48.92 <sub>7</sub>	57.63 <sub>6</sub>	67.04 <sub>8</sub>
4.912	26.10 <sub>7</sub>	29.53 <sub>4</sub>	32.98 <sub>3</sub>	40.29 <sub>4</sub>	48.70 <sub>5</sub>	57.54 <sub>9</sub>	66.90 <sub>5</sub>
6.426	26.09 <sub>1</sub>	29.46 <sub>5</sub>	32.88 <sub>3</sub>	40.26 <sub>3</sub>	48.69 <sub>2</sub>	57.40 <sub>7</sub>	66.88 <sub>6</sub>
8.281	26.02 <sub>3</sub>	29.40 <sub>2</sub>	32.78 <sub>7</sub>	40.21 <sub>4</sub>	48.57 <sub>8</sub>	57.29 <sub>6</sub>	66.78 <sub>9</sub>
10.712	*26.01 <sub>4</sub>	29.29 <sub>2</sub>	*32.74 <sub>5</sub>	40.04 <sub>8</sub>	*48.56 <sub>4</sub>	*57.28 <sub>7</sub>	66.73 <sub>3</sub>
13.166	25.97 <sub>6</sub>	29.24 <sub>5</sub>	32.65 <sub>3</sub>	39.99 <sub>0</sub>	48.33 <sub>3</sub>	56.99 <sub>3</sub>	66.49 <sub>6</sub>
15.913	25.92 <sub>9</sub>	29.18 <sub>1</sub>	32.50 <sub>5</sub>	39.89 <sub>0</sub>	48.27 <sub>7</sub>	56.82 <sub>8</sub>	66.17 <sub>7</sub>
18.865	25.82 <sub>5</sub>	29.07 <sub>7</sub>	32.46 <sub>0</sub>	39.83 <sub>3</sub>	48.05 <sub>2</sub>	56.59 <sub>2</sub>	65.73 <sub>1</sub>
22.343	25.78 <sub>8</sub>	28.84 <sub>2</sub>	32.39 <sub>6</sub>	39.77 <sub>0</sub>	47.98 <sub>5</sub>	56.41 <sub>1</sub>	65.66 <sub>7</sub>
25.603	25.75 <sub>5</sub>	28.97 <sub>0</sub>	32.34 <sub>4</sub>	39.67 <sub>5</sub>	47.84 <sub>7</sub>	56.29 <sub>8</sub>	65.56 <sub>7</sub>
29.444	25.71 <sub>4</sub>	28.93 <sub>9</sub>	32.30 <sub>2</sub>	39.58 <sub>7</sub>	47.70 <sub>3</sub>	56.14 <sub>4</sub>	65.26 <sub>8</sub>
31.209	25.75 <sub>5</sub>	28.90 <sub>2</sub>	32.26 <sub>0</sub>	39.57 <sub>2</sub>	47.67 <sub>2</sub>	56.12 <sub>7</sub>	65.26 <sub>6</sub>
34.644	25.64 <sub>9</sub>	28.82 <sub>4</sub>	32.19 <sub>0</sub>	39.47 <sub>2</sub>	47.54 <sub>3</sub>	55.97 <sub>7</sub>	65.06 <sub>0</sub>
49.831	25.44 <sub>8</sub>	28.55 <sub>2</sub>	31.90 <sub>8</sub>	39.09 <sub>0</sub>	47.11 <sub>1</sub>	55.44 <sub>4</sub>	64.37 <sub>3</sub>
69.942	25.25 <sub>0</sub>	28.34 <sub>8</sub>	31.61 <sub>7</sub>	38.61 <sub>2</sub>	46.52 <sub>2</sub>	54.65 <sub>0</sub>	63.42 <sub>9</sub>
95.029	25.09 <sub>6</sub>	28.14 <sub>1</sub>	31.39 <sub>2</sub>	38.37 <sub>3</sub>	46.11 <sub>6</sub>	54.15 <sub>2</sub>	62.77 <sub>0</sub>
NaClO <sub>4</sub>							
7.038	27.88 <sub>5</sub>	*33.83 <sub>5</sub>	*39.81 <sub>7</sub>	51.59 <sub>9</sub>	65.17 <sub>8</sub>	*79.86 <sub>9</sub>	95.04 <sub>7</sub>
10.026	27.72 <sub>2</sub>	33.40 <sub>3</sub>	38.87 <sub>5</sub>	51.33 <sub>2</sub>	64.92 <sub>6</sub>	79.58 <sub>6</sub>	94.95 <sub>8</sub>
13.164	27.66 <sub>4</sub>	33.00 <sub>3</sub>	38.65 <sub>7</sub>	51.05 <sub>5</sub>	64.68 <sub>1</sub>	78.93 <sub>9</sub>	94.65 <sub>4</sub>
16.200	27.60 <sub>2</sub>	32.90 <sub>5</sub>	38.55 <sub>1</sub>	50.89 <sub>7</sub>	64.46 <sub>4</sub>	78.71 <sub>3</sub>	94.07 <sub>6</sub>
20.689	27.53 <sub>2</sub>	32.85 <sub>4</sub>	38.49 <sub>7</sub>	50.82 <sub>1</sub>	64.38 <sub>7</sub>	78.67 <sub>5</sub>	93.83 <sub>6</sub>
25.431	27.51 <sub>0</sub>	32.81 <sub>2</sub>	38.46 <sub>2</sub>	50.81 <sub>1</sub>	64.30 <sub>6</sub>	78.46 <sub>8</sub>	93.77 <sub>9</sub>
30.405	27.49 <sub>1</sub>	32.79 <sub>2</sub>	38.42 <sub>3</sub>	50.71 <sub>2</sub>	64.27 <sub>5</sub>	78.32 <sub>9</sub>	93.62 <sub>5</sub>
36.619	27.39 <sub>5</sub>	32.65 <sub>1</sub>	38.27 <sub>2</sub>	50.66 <sub>7</sub>	64.11 <sub>9</sub>	78.15 <sub>4</sub>	93.34 <sub>8</sub>
42.286	27.35 <sub>1</sub>	32.58 <sub>7</sub>	38.18 <sub>8</sub>	50.55 <sub>2</sub>	63.99 <sub>3</sub>	78.15 <sub>5</sub>	93.22 <sub>6</sub>
48.141	27.28 <sub>9</sub>	32.53 <sub>5</sub>	38.13 <sub>2</sub>	50.50 <sub>1</sub>	63.84 <sub>5</sub>	78.16 <sub>9</sub>	93.01 <sub>2</sub>
55.744	27.24 <sub>9</sub>	32.50 <sub>7</sub>	38.09 <sub>1</sub>	50.36 <sub>6</sub>	63.65 <sub>1</sub>	77.78 <sub>3</sub>	92.96 <sub>9</sub>
61.212	27.22 <sub>2</sub>	32.46 <sub>1</sub>	38.04 <sub>4</sub>	50.55 <sub>1</sub>	63.68 <sub>6</sub>	77.64 <sub>0</sub>	92.00 <sub>2</sub>
72.295	27.18 <sub>1</sub>	32.19 <sub>5</sub>	37.88 <sub>2</sub>	50.38 <sub>5</sub>	62.94 <sub>0</sub>	77.44 <sub>9</sub>	91.80 <sub>5</sub>

Продолжение таблицы В.1

1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub></b>							
2.568	26.93 <sub>3</sub>	31.98 <sub>0</sub>	37.34 <sub>9</sub>	48.73 <sub>4</sub>	61.57 <sub>8</sub>	74.96 <sub>5</sub>	89.12 <sub>7</sub>
2.953	26.83 <sub>5</sub>	31.86 <sub>1</sub>	37.23 <sub>2</sub>	48.66 <sub>8</sub>	61.49 <sub>8</sub>	74.87 <sub>8</sub>	89.06 <sub>0</sub>
3.481	26.75 <sub>2</sub>	31.79 <sub>5</sub>	37.15 <sub>1</sub>	48.62 <sub>7</sub>	61.33 <sub>1</sub>	74.54 <sub>2</sub>	88.87 <sub>0</sub>
4.096	26.74 <sub>2</sub>	31.75 <sub>4</sub>	37.10 <sub>4</sub>	48.52 <sub>6</sub>	61.17 <sub>9</sub>	74.44 <sub>0</sub>	88.72 <sub>9</sub>
4.640	26.71 <sub>6</sub>	31.67 <sub>3</sub>	37.07 <sub>8</sub>	48.47 <sub>5</sub>	61.16 <sub>3</sub>	74.38 <sub>8</sub>	88.62 <sub>6</sub>
5.260	26.62 <sub>8</sub>	31.63 <sub>7</sub>	36.99 <sub>5</sub>	48.38 <sub>4</sub>	60.95 <sub>0</sub>	74.24 <sub>9</sub>	88.50 <sub>4</sub>
5.932	26.58 <sub>1</sub>	31.58 <sub>8</sub>	36.91 <sub>4</sub>	48.32 <sub>0</sub>	60.87 <sub>1</sub>	74.17 <sub>9</sub>	88.40 <sub>1</sub>
6.669	26.54 <sub>0</sub>	31.51 <sub>6</sub>	36.80 <sub>0</sub>	48.29 <sub>7</sub>	60.73 <sub>9</sub>	74.06 <sub>9</sub>	88.33 <sub>3</sub>
7.305	26.50 <sub>5</sub>	31.45 <sub>7</sub>	36.75 <sub>6</sub>	48.20 <sub>7</sub>	60.66 <sub>9</sub>	73.90 <sub>6</sub>	88.28 <sub>6</sub>
7.478	26.49 <sub>1</sub>	31.41 <sub>6</sub>	36.73 <sub>7</sub>	48.15 <sub>6</sub>	60.62 <sub>3</sub>	73.82 <sub>5</sub>	88.12 <sub>5</sub>
8.369	26.46 <sub>8</sub>	31.35 <sub>1</sub>	36.68 <sub>4</sub>	48.03 <sub>9</sub>	60.54 <sub>4</sub>	73.77 <sub>9</sub>	87.71 <sub>6</sub>
11.375	26.33 <sub>2</sub>	31.30 <sub>7</sub>	36.58 <sub>6</sub>	47.89 <sub>6</sub>	60.46 <sub>7</sub>	73.72 <sub>0</sub>	87.50 <sub>1</sub>
15.314	26.20 <sub>1</sub>	31.14 <sub>6</sub>	36.38 <sub>4</sub>	47.60 <sub>8</sub>	60.23 <sub>6</sub>	73.23 <sub>9</sub>	87.14 <sub>1</sub>
19.310	26.02 <sub>1</sub>	30.95 <sub>4</sub>	36.16 <sub>7</sub>	47.30 <sub>3</sub>	59.73 <sub>6</sub>	72.79 <sub>9</sub>	86.62 <sub>8</sub>
23.862	25.89 <sub>1</sub>	30.67 <sub>4</sub>	35.97 <sub>4</sub>	47.06 <sub>9</sub>	59.42 <sub>1</sub>	72.35 <sub>3</sub>	85.94 <sub>9</sub>
29.073	25.72 <sub>8</sub>	30.56 <sub>1</sub>	35.72 <sub>6</sub>	46.70 <sub>7</sub>	58.97 <sub>4</sub>	71.75 <sub>2</sub>	85.29 <sub>3</sub>
34.983	25.64 <sub>9</sub>	30.51 <sub>5</sub>	35.63 <sub>9</sub>	46.52 <sub>8</sub>	58.67 <sub>2</sub>	71.27 <sub>2</sub>	84.76 <sub>5</sub>
41.342	25.41 <sub>9</sub>	30.24 <sub>8</sub>	35.31 <sub>7</sub>	46.00 <sub>9</sub>	58.21 <sub>0</sub>	70.80 <sub>9</sub>	84.14 <sub>7</sub>
47.509	25.34 <sub>8</sub>	30.16 <sub>8</sub>	35.21 <sub>1</sub>	46.97 <sub>2</sub>	57.99 <sub>4</sub>	70.66 <sub>2</sub>	83.88 <sub>8</sub>
55.495	25.28 <sub>2</sub>	30.08 <sub>6</sub>	35.06 <sub>6</sub>	46.72 <sub>8</sub>	57.71 <sub>3</sub>	69.84 <sub>8</sub>	83.00 <sub>7</sub>
63.049	25.07 <sub>2</sub>	29.86 <sub>9</sub>	34.79 <sub>2</sub>	45.43 <sub>7</sub>	57.31 <sub>7</sub>	69.65 <sub>7</sub>	82.73 <sub>7</sub>
70.634	24.89 <sub>4</sub>	29.63 <sub>9</sub>	34.56 <sub>2</sub>	*44.54 <sub>7</sub>	56.90 <sub>9</sub>	69.11 <sub>9</sub>	82.40 <sub>1</sub>
79.710	24.79 <sub>2</sub>	29.43 <sub>9</sub>	34.42 <sub>4</sub>	44.48 <sub>2</sub>	56.65 <sub>0</sub>	68.91 <sub>8</sub>	81.79 <sub>8</sub>
<b>Bu<sub>4</sub>NBPh<sub>4</sub></b>							
1.250	15.78 <sub>5</sub>	19.24 <sub>6</sub>	22.87 <sub>6</sub>	30.91 <sub>0</sub>	39.66 <sub>4</sub>	49.01 <sub>8</sub>	59.18 <sub>9</sub>
1.939	15.71 <sub>5</sub>	19.14 <sub>4</sub>	22.79 <sub>0</sub>	30.88 <sub>0</sub>	39.51 <sub>7</sub>	49.01 <sub>2</sub>	59.10 <sub>3</sub>
2.178	15.64 <sub>1</sub>	19.07 <sub>6</sub>	22.71 <sub>1</sub>	30.81 <sub>9</sub>	39.50 <sub>1</sub>	48.77 <sub>8</sub>	59.00 <sub>5</sub>
4.228	15.50 <sub>3</sub>	18.84 <sub>3</sub>	22.47 <sub>9</sub>	30.42 <sub>0</sub>	39.34 <sub>8</sub>	48.52 <sub>8</sub>	58.64 <sub>6</sub>
4.422	15.44 <sub>5</sub>	18.85 <sub>1</sub>	22.39 <sub>9</sub>	30.36 <sub>2</sub>	39.13 <sub>9</sub>	48.29 <sub>3</sub>	58.62 <sub>2</sub>
4.781	15.35 <sub>6</sub>	18.69 <sub>9</sub>	22.26 <sub>8</sub>	30.17 <sub>1</sub>	39.06 <sub>7</sub>	48.10 <sub>8</sub>	58.40 <sub>0</sub>
5.592	15.35 <sub>3</sub>	18.66 <sub>1</sub>	22.25 <sub>8</sub>	30.11 <sub>7</sub>	38.88 <sub>6</sub>	47.99 <sub>7</sub>	58.35 <sub>8</sub>
6.475	15.264	18.608	22.149	29.993	38.853	47.985	57.833
13.539	14.967	18.147	21.559	29.267	38.658	46.732	56.614

Продолжение таблицы В.1

1	2	3	4	5	6	7	8
22.025	14.628	17.732	21.078	28.644	36.820	45.855	55.377
27.884	14.51 <sub>2</sub>	17.58 <sub>8</sub>	20.90 <sub>3</sub>	28.43 <sub>4</sub>	36.55 <sub>8</sub>	45.36 <sub>8</sub>	54.79 <sub>2</sub>
33.111	14.39 <sub>4</sub>	17.34 <sub>8</sub>	20.74 <sub>3</sub>	28.18 <sub>1</sub>	36.29 <sub>2</sub>	45.13 <sub>4</sub>	54.63 <sub>8</sub>
41.552	14.23 <sub>6</sub>	17.14 <sub>7</sub>	20.50 <sub>8</sub>	27.77 <sub>2</sub>	35.92 <sub>8</sub>	44.75 <sub>1</sub>	54.26 <sub>4</sub>
50.245	14.16 <sub>1</sub>	16.88 <sub>1</sub>	20.29 <sub>0</sub>	27.52 <sub>2</sub>	35.56 <sub>7</sub>	44.11 <sub>1</sub>	53.46 <sub>2</sub>
61.204	13.92 <sub>0</sub>	16.68 <sub>2</sub>	20.06 <sub>4</sub>	27.22 <sub>1</sub>	35.18 <sub>8</sub>	43.63 <sub>2</sub>	52.94 <sub>7</sub>
72.036	13.75 <sub>1</sub>	16.51 <sub>0</sub>	19.85 <sub>5</sub>	26.96 <sub>4</sub>	34.88 <sub>5</sub>	43.18 <sub>7</sub>	52.36 <sub>3</sub>
83.503	13.56 <sub>2</sub>	16.28 <sub>4</sub>	19.59 <sub>7</sub>	26.61 <sub>6</sub>	34.47 <sub>4</sub>	42.85 <sub>5</sub>	52.01 <sub>2</sub>

Таблица В.2

**Молярные электрические проводимости ( $\Lambda$ , См·см<sup>2</sup>/моль) LiBF<sub>4</sub> в ПК  
при 298.15 – 398.15 К**

$\tilde{m} \cdot 10^4$ , МОЛЬ/КГ	298.15	308.15	318.15	328.15	338.15	358.15	378.15	398.15
1.693	*27.07 <sub>7</sub>	*32.52 <sub>4</sub>	*38.46 <sub>3</sub>	*44.41 <sub>8</sub>	*51.06 <sub>7</sub>	*64.64 <sub>9</sub>	*79.05 <sub>4</sub>	91.34 <sub>8</sub>
2.850	*27.28 <sub>0</sub>	33.02 <sub>5</sub>	38.87 <sub>5</sub>	45.20 <sub>1</sub>	51.70 <sub>6</sub>	65.33 <sub>5</sub>	79.02 <sub>7</sub>	91.76 <sub>4</sub>
4.332	27.25 <sub>9</sub>	32.85 <sub>4</sub>	38.76 <sub>8</sub>	45.06 <sub>8</sub>	51.41 <sub>8</sub>	65.03 <sub>3</sub>	79.24 <sub>5</sub>	91.48 <sub>6</sub>
6.130	27.40 <sub>3</sub>	32.69 <sub>2</sub>	38.62 <sub>9</sub>	44.85 <sub>9</sub>	51.38 <sub>3</sub>	64.67 <sub>9</sub>	*79.20 <sub>9</sub>	90.67 <sub>9</sub>
8.251	27.20 <sub>2</sub>	32.52 <sub>5</sub>	38.43 <sub>0</sub>	44.61 <sub>5</sub>	50.98 <sub>6</sub>	64.25 <sub>2</sub>	77.88 <sub>8</sub>	89.82 <sub>4</sub>
10.189	27.19 <sub>1</sub>	32.42 <sub>5</sub>	38.41 <sub>0</sub>	44.54 <sub>2</sub>	50.95 <sub>5</sub>	64.23 <sub>3</sub>	77.20 <sub>6</sub>	89.28 <sub>5</sub>
13.295	27.03 <sub>7</sub>	32.31 <sub>6</sub>	38.24 <sub>6</sub>	44.28 <sub>6</sub>	50.70 <sub>9</sub>	63.01 <sub>8</sub>	77.21 <sub>0</sub>	89.84 <sub>7</sub>
16.349	26.86 <sub>9</sub>	32.17 <sub>1</sub>	37.99 <sub>6</sub>	44.06 <sub>3</sub>	50.41 <sub>3</sub>	62.69 <sub>5</sub>	76.53 <sub>6</sub>	89.52 <sub>7</sub>
23.808	*26.90 <sub>8</sub>	31.63 <sub>3</sub>	37.58 <sub>0</sub>	43.41 <sub>5</sub>	48.91 <sub>0</sub>	61.63 <sub>2</sub>	75.23 <sub>8</sub>	88.49 <sub>0</sub>
28.275	26.22 <sub>6</sub>	31.44 <sub>6</sub>	37.01 <sub>3</sub>	42.95 <sub>0</sub>	48.54 <sub>4</sub>	61.10 <sub>9</sub>	74.36 <sub>5</sub>	87.60 <sub>2</sub>
33.215	26.06 <sub>9</sub>	31.23 <sub>3</sub>	36.77 <sub>9</sub>	42.66 <sub>2</sub>	48.01 <sub>6</sub>	60.75 <sub>9</sub>	*73.15 <sub>9</sub>	86.93 <sub>0</sub>
37.850	26.10 <sub>1</sub>	31.10 <sub>3</sub>	36.53 <sub>6</sub>	42.41 <sub>8</sub>	48.45 <sub>9</sub>	60.41 <sub>9</sub>	73.10 <sub>9</sub>	*85.67 <sub>4</sub>
43.455	25.57 <sub>8</sub>	30.67 <sub>1</sub>	*35.82 <sub>4</sub>	41.81 <sub>2</sub>	47.37 <sub>3</sub>	60.04 <sub>5</sub>	72.43 <sub>5</sub>	85.64 <sub>7</sub>
48.826	25.58 <sub>7</sub>	30.66 <sub>6</sub>	36.10 <sub>1</sub>	41.84 <sub>3</sub>	47.35 <sub>0</sub>	59.71 <sub>2</sub>	72.43 <sub>1</sub>	*86.59 <sub>0</sub>
55.023	25.43 <sub>4</sub>	30.50 <sub>9</sub>	36.00 <sub>4</sub>	41.58 <sub>6</sub>	47.31 <sub>1</sub>	59.64 <sub>2</sub>	72.14 <sub>0</sub>	85.12 <sub>9</sub>

\*- значения, которые не были учтены при расчете предельных молярных электрических проводимостей

Таблица В.3

**Молярные электрические проводимости ( $\Lambda$ , См·см<sup>2</sup>/моль) Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в ПК  
при 278.15 – 398.15 К**

$\tilde{m} \cdot 10^4$ , МОЛЬ/КГ	278.15	298.15	318.15	338.15	358.15	378.15	398.15
1.571	19.89 <sub>0</sub>	30.83 <sub>9</sub>	43.48 <sub>6</sub>	57.52 <sub>1</sub>	72.49 <sub>6</sub>	88.25 <sub>9</sub>	104.30 <sub>8</sub>
2.550	19.87 <sub>6</sub>	30.76 <sub>5</sub>	43.43 <sub>1</sub>	57.32 <sub>2</sub>	72.35 <sub>4</sub>	88.51 <sub>7</sub>	104.300
3.608	19.88 <sub>1</sub>	30.81 <sub>6</sub>	43.46 <sub>9</sub>	57.34 <sub>5</sub>	72.63 <sub>1</sub>	88.45 <sub>0</sub>	104.51 <sub>6</sub>
5.379	19.65 <sub>2</sub>	30.49 <sub>3</sub>	43.05 <sub>7</sub>	56.94 <sub>0</sub>	71.86 <sub>8</sub>	87.69 <sub>1</sub>	103.60 <sub>8</sub>
6.229	19.59 <sub>3</sub>	30.41 <sub>7</sub>	42.95 <sub>1</sub>	56.68 <sub>0</sub>	71.72 <sub>4</sub>	87.00 <sub>6</sub>	103.40 <sub>9</sub>
7.889	19.54 <sub>1</sub>	30.34 <sub>0</sub>	42.79 <sub>4</sub>	56.40 <sub>9</sub>	71.47 <sub>8</sub>	86.76 <sub>7</sub>	103.04 <sub>4</sub>
9.982	19.44 <sub>3</sub>	30.21 <sub>8</sub>	42.59 <sub>7</sub>	56.25 <sub>6</sub>	71.17 <sub>3</sub>	86.45 <sub>7</sub>	102.83 <sub>9</sub>
11.708	19.39 <sub>7</sub>	30.13 <sub>2</sub>	42.51 <sub>4</sub>	56.17 <sub>9</sub>	71.03 <sub>7</sub>	86.35 <sub>2</sub>	102.69 <sub>9</sub>
13.841	19.33 <sub>2</sub>	30.06 <sub>3</sub>	42.38 <sub>2</sub>	55.87 <sub>9</sub>	70.73 <sub>4</sub>	85.93 <sub>9</sub>	102.23 <sub>6</sub>
16.361	19.27 <sub>6</sub>	29.93 <sub>4</sub>	42.23 <sub>1</sub>	55.77 <sub>6</sub>	70.48 <sub>7</sub>	85.62 <sub>4</sub>	101.62 <sub>6</sub>
20.769	19.21 <sub>1</sub>	29.83 <sub>9</sub>	42.07 <sub>0</sub>	55.60 <sub>4</sub>	70.84 <sub>2</sub>	85.35 <sub>2</sub>	101.43 <sub>8</sub>
25.930	19.04 <sub>2</sub>	29.55 <sub>9</sub>	41.67 <sub>8</sub>	55.48 <sub>0</sub>	69.63 <sub>3</sub>	84.28 <sub>8</sub>	100.50 <sub>5</sub>
32.681	18.89 <sub>2</sub>	29.38 <sub>5</sub>	41.38 <sub>4</sub>	55.41 <sub>4</sub>	69.96 <sub>6</sub>	83.81 <sub>0</sub>	99.97 <sub>8</sub>
41.371	18.75 <sub>4</sub>	29.13 <sub>4</sub>	41.06 <sub>4</sub>	55.11 <sub>2</sub>	69.95 <sub>4</sub>	83.24 <sub>5</sub>	99.24 <sub>3</sub>
59.721	18.41 <sub>8</sub>	28.64 <sub>3</sub>	40.37 <sub>0</sub>	53.25 <sub>0</sub>	67.41 <sub>5</sub>	81.99 <sub>3</sub>	97.71 <sub>7</sub>

Таблица В.4

Молярная электрическая проводимость ( $\Delta$ , См·см<sup>2</sup>/моль) LiClO<sub>4</sub>, Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> и Bu<sub>4</sub>NBPh<sub>4</sub> в  $\gamma$ -БЛ при 278.15-398.15 К

$\tilde{m} \cdot 10^4$ , МОЛЬ/КГ	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15	328.15	338.15	358.15	378.15	398.15
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
LiClO <sub>4</sub>										
2.033	26.97 <sub>4</sub>	32.21 <sub>2</sub>	37.34 <sub>7</sub>	43.20 <sub>8</sub>	49.23 <sub>7</sub>	–	61.33 <sub>0</sub>	*75.22 <sub>9</sub>	*88.35 <sub>5</sub>	*101.71 <sub>4</sub>
3.899	26.82 <sub>2</sub>	32.06 <sub>5</sub>	37.35 <sub>6</sub>	43.13 <sub>2</sub>	49.13 <sub>8</sub>	–	61.14 <sub>5</sub>	75.46 <sub>4</sub>	89.54 <sub>4</sub>	*105.26 <sub>2</sub>
6.951	26.40 <sub>9</sub>	31.55 <sub>1</sub>	36.82 <sub>3</sub>	42.53 <sub>9</sub>	48.55 <sub>0</sub>	–	60.59 <sub>5</sub>	74.61 <sub>5</sub>	88.77 <sub>3</sub>	103.88 <sub>3</sub>
10.624	26.09 <sub>9</sub>	31.17 <sub>8</sub>	36.42 <sub>4</sub>	42.05 <sub>0</sub>	48.00 <sub>2</sub>	–	59.77 <sub>1</sub>	73.77 <sub>9</sub>	87.87 <sub>9</sub>	103.81 <sub>0</sub>
12.930	26.10 <sub>7</sub>	31.15 <sub>6</sub>	36.39 <sub>5</sub>	42.00 <sub>4</sub>	47.97 <sub>9</sub>	–	59.86 <sub>4</sub>	73.75 <sub>2</sub>	87.62 <sub>1</sub>	102.43 <sub>5</sub>
23.988	25.54 <sub>3</sub>	30.49 <sub>8</sub>	35.65 <sub>0</sub>	40.92 <sub>7</sub>	47.01 <sub>1</sub>	–	58.58 <sub>5</sub>	72.05 <sub>2</sub>	*83.88 <sub>1</sub>	100.39 <sub>5</sub>
31.145	25.32 <sub>2</sub>	30.23 <sub>3</sub>	35.31 <sub>8</sub>	40.76 <sub>0</sub>	46.55 <sub>9</sub>	–	57.99 <sub>1</sub>	71.35 <sub>7</sub>	84.60 <sub>6</sub>	98.63 <sub>3</sub>
38.048	25.21 <sub>3</sub>	30.05 <sub>1</sub>	35.12 <sub>9</sub>	40.52 <sub>7</sub>	46.34 <sub>1</sub>	–	57.65 <sub>0</sub>	70.95 <sub>3</sub>	84.01 <sub>2</sub>	98.37 <sub>3</sub>
39.295	25.03 <sub>7</sub>	29.90 <sub>4</sub>	34.95 <sub>1</sub>	40.31 <sub>2</sub>	46.20 <sub>0</sub>	–	57.41 <sub>5</sub>	70.56 <sub>3</sub>	83.19 <sub>3</sub>	97.89 <sub>6</sub>
54.243	24.64 <sub>5</sub>	29.46 <sub>7</sub>	34.45 <sub>2</sub>	39.73 <sub>9</sub>	45.26 <sub>1</sub>	–	56.47 <sub>4</sub>	69.40 <sub>5</sub>	82.68 <sub>8</sub>	96.51 <sub>3</sub>
63.928	24.38 <sub>7</sub>	29.23 <sub>9</sub>	34.21 <sub>3</sub>	39.40 <sub>6</sub>	44.88 <sub>4</sub>	–	55.97 <sub>1</sub>	68.79 <sub>1</sub>	81.73 <sub>8</sub>	95.08 <sub>6</sub>
74.253	24.32 <sub>7</sub>	29.05 <sub>1</sub>	33.96 <sub>3</sub>	39.17 <sub>4</sub>	44.67 <sub>9</sub>	–	55.61 <sub>5</sub>	68.38 <sub>5</sub>	81.55 <sub>8</sub>	* 94.31 <sub>9</sub>

Продолжение табл.В.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$Bu_4NClO_4$										
1.684	29.00 <sub>9</sub>	*34.72 <sub>2</sub>	*46.56 <sub>8</sub>	*46.93 <sub>0</sub>	*53.52 <sub>1</sub>	*60.44 <sub>4</sub>	*67.67 <sub>0</sub>	*82.83 <sub>0</sub>	*98.14 <sub>8</sub>	*114.93 <sub>1</sub>
3.804	*28.84 <sub>2</sub>	*34.42 <sub>7</sub>	*46.21 <sub>8</sub>	*46.60 <sub>5</sub>	*53.11 <sub>1</sub>	*59.97 <sub>1</sub>	*67.13 <sub>3</sub>	*82.02 <sub>0</sub>	*97.61 <sub>0</sub>	*114.00 <sub>7</sub>
5.246	*28.92 <sub>3</sub>	34.51 <sub>3</sub>	46.35 <sub>3</sub>	46.74 <sub>8</sub>	53.27 <sub>5</sub>	60.14 <sub>7</sub>	67.48 <sub>9</sub>	81.93 <sub>5</sub>	97.35 <sub>4</sub>	113.92 <sub>0</sub>
7.514	28.51 <sub>1</sub>	34.04 <sub>3</sub>	45.75 <sub>2</sub>	46.14 <sub>7</sub>	52.56 <sub>3</sub>	59.37 <sub>0</sub>	66.33 <sub>8</sub>	81.04 <sub>4</sub>	96.26 <sub>9</sub>	112.50 <sub>5</sub>
10.246	*28.27 <sub>5</sub>	33.67 <sub>4</sub>	45.26 <sub>4</sub>	45.65 <sub>7</sub>	52.06 <sub>0</sub>	58.75 <sub>3</sub>	65.69 <sub>6</sub>	80.33 <sub>0</sub>	95.47 <sub>4</sub>	111.74 <sub>1</sub>
13.596	28.00 <sub>4</sub>	33.62 <sub>1</sub>	44.82 <sub>9</sub>	45.22 <sub>0</sub>	51.54 <sub>7</sub>	58.28 <sub>4</sub>	65.15 <sub>5</sub>	79.35 <sub>5</sub>	94.25 <sub>1</sub>	110.47 <sub>8</sub>
17.211	27.69 <sub>2</sub>	33.07 <sub>5</sub>	44.41 <sub>8</sub>	44.80 <sub>8</sub>	51.08 <sub>4</sub>	57.72 <sub>5</sub>	64.46 <sub>4</sub>	78.76 <sub>6</sub>	93.60 <sub>2</sub>	109.44 <sub>8</sub>
21.068	27.54 <sub>2</sub>	*34.32 <sub>4</sub>	44.12 <sub>4</sub>	44.51 <sub>1</sub>	50.80 <sub>8</sub>	57.33 <sub>4</sub>	63.90 <sub>8</sub>	78.03 <sub>0</sub>	92.66 <sub>6</sub>	108.63 <sub>7</sub>
26.519	27.24 <sub>4</sub>	32.52 <sub>8</sub>	43.67 <sub>8</sub>	44.06 <sub>2</sub>	50.24 <sub>2</sub>	56.76 <sub>0</sub>	62.85 <sub>0</sub>	77.29 <sub>4</sub>	91.78 <sub>1</sub>	107.16 <sub>6</sub>
32.175	26.96 <sub>4</sub>	32.22 <sub>2</sub>	43.24 <sub>9</sub>	43.63 <sub>0</sub>	49.75 <sub>4</sub>	56.21 <sub>3</sub>	62.81 <sub>5</sub>	76.79 <sub>5</sub>	90.94 <sub>4</sub>	106.22 <sub>1</sub>
39.054	26.64 <sub>0</sub>	31.83 <sub>9</sub>	42.76 <sub>8</sub>	43.14 <sub>5</sub>	49.24 <sub>8</sub>	55.65 <sub>0</sub>	62.09 <sub>1</sub>	75.96 <sub>8</sub>	90.21 <sub>0</sub>	105.48 <sub>8</sub>
46.291	26.44 <sub>3</sub>	31.58 <sub>4</sub>	42.42 <sub>3</sub>	42.79 <sub>7</sub>	48.81 <sub>3</sub>	55.17 <sub>7</sub>	61.57 <sub>4</sub>	75.26 <sub>4</sub>	89.18 <sub>4</sub>	104.49 <sub>4</sub>
53.754	26.19 <sub>9</sub>	31.31 <sub>5</sub>	42.10 <sub>3</sub>	42.47 <sub>5</sub>	48.44 <sub>9</sub>	54.71 <sub>3</sub>	61.25 <sub>7</sub>	74.68 <sub>6</sub>	88.77 <sub>5</sub>	103.60 <sub>0</sub>
60.750	26.06 <sub>6</sub>	31.13 <sub>2</sub>	41.83 <sub>7</sub>	42.20 <sub>6</sub>	48.10 <sub>8</sub>	54.34 <sub>3</sub>	60.51 <sub>1</sub>	74.00 <sub>9</sub>	87.85 <sub>30</sub>	102.87 <sub>8</sub>
69.585	*23.88 <sub>2</sub>	*29.72 <sub>8</sub>	*36.20 <sub>3</sub>	41.81 <sub>8</sub>	47.65 <sub>5</sub>	53.82 <sub>2</sub>	60.42 <sub>1</sub>	73.54 <sub>3</sub>	86.97 <sub>9</sub>	101.98 <sub>8</sub>

Продолжение табл. В.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Bu <sub>4</sub> NBPh <sub>4</sub>										
1.944	16.58 <sub>2</sub>	20.08 <sub>6</sub>	23.76 <sub>0</sub>	27.83 <sub>3</sub>	32.11 <sub>8</sub>	36.63 <sub>2</sub>	45.83 <sub>3</sub>	57.14 <sub>8</sub>	–	–
2.904	16.37 <sub>7</sub>	19.86 <sub>3</sub>	23.57 <sub>2</sub>	27.62 <sub>5</sub>	31.84 <sub>2</sub>	36.35 <sub>5</sub>	41.18 <sub>8</sub>	49.28 <sub>7</sub>	–	–
4.678	*17.25 <sub>6</sub>	*20.91 <sub>1</sub>	*24.77 <sub>4</sub>	*29.08 <sub>1</sub>	*33.55 <sub>1</sub>	*38.20 <sub>3</sub>	*45.48 <sub>4</sub>	*56.27 <sub>5</sub>	–	–
6.522	16.21 <sub>6</sub>	19.67 <sub>4</sub>	23.33 <sub>9</sub>	27.34 <sub>3</sub>	31.57 <sub>9</sub>	35.99 <sub>6</sub>	40.47 <sub>8</sub>	50.43 <sub>7</sub>	–	–
8.878	15.99 <sub>3</sub>	19.35 <sub>2</sub>	23.03 <sub>9</sub>	26.99 <sub>0</sub>	31.18 <sub>2</sub>	35.55 <sub>2</sub>	40.12 <sub>0</sub>	49.98 <sub>9</sub>	–	–
11.737	15.80 <sub>3</sub>	19.16 <sub>6</sub>	22.77 <sub>0</sub>	26.72 <sub>7</sub>	30.83 <sub>6</sub>	35.20 <sub>5</sub>	39.69 <sub>6</sub>	49.18 <sub>4</sub>	–	–
14.498	15.60 <sub>5</sub>	18.96 <sub>0</sub>	22.57 <sub>0</sub>	26.52 <sub>7</sub>	30.56 <sub>7</sub>	34.89 <sub>1</sub>	39.41 <sub>8</sub>	49.17 <sub>0</sub>	–	–
17.745	15.54 <sub>5</sub>	18.90 <sub>0</sub>	22.47 <sub>0</sub>	26.33 <sub>5</sub>	30.42 <sub>4</sub>	34.71 <sub>2</sub>	39.23 <sub>9</sub>	48.90 <sub>0</sub>	–	–
21.112	15.40 <sub>2</sub>	18.72 <sub>6</sub>	22.25 <sub>3</sub>	26.10 <sub>1</sub>	30.14 <sub>0</sub>	34.38 <sub>6</sub>	38.89 <sub>9</sub>	48.45 <sub>7</sub>	–	–
26.113	*14.31 <sub>2</sub>	*17.41 <sub>1</sub>	*20.70 <sub>3</sub>	*24.29 <sub>8</sub>	*28.06 <sub>1</sub>	*32.02 <sub>9</sub>	*36.20 <sub>3</sub>	*45.12 <sub>7</sub>	–	–
29.364	15.16 <sub>8</sub>	18.44 <sub>5</sub>	21.94 <sub>8</sub>	25.71 <sub>2</sub>	29.69 <sub>6</sub>	33.90 <sub>5</sub>	38.22 <sub>4</sub>	47.68 <sub>5</sub>	–	–
34.792	15.03 <sub>2</sub>	18.20 <sub>5</sub>	21.71 <sub>8</sub>	25.47 <sub>0</sub>	29.42 <sub>0</sub>	33.59 <sub>2</sub>	41.77 <sub>6</sub>	47.36 <sub>3</sub>	–	–
40.146	14.92 <sub>3</sub>	18.16 <sub>1</sub>	21.57 <sub>3</sub>	25.29 <sub>3</sub>	29.21 <sub>6</sub>	33.32 <sub>9</sub>	39.81 <sub>0</sub>	48.60 <sub>8</sub>	–	–
48.023	14.74 <sub>0</sub>	17.94 <sub>0</sub>	21.32 <sub>3</sub>	25.00 <sub>9</sub>	28.88 <sub>9</sub>	32.96 <sub>9</sub>	37.31 <sub>0</sub>	46.52 <sub>5</sub>	–	–

Таблица В.5

**Молярная электрическая проводимость ( $\Delta$ , С·см<sup>2</sup>/моль) LiBOB в  $\gamma$ -БЛ при 278.15-388.15 К**

$\tilde{m} \cdot 10^4$ , МОЛЬ/КГ	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15	328.15	348.15	368.15	388.15
3.101	21.46 <sub>8</sub>	25.94 <sub>0</sub>	30.70 <sub>3</sub>	35.84 <sub>2</sub>	41.40 <sub>8</sub>	47.20 <sub>9</sub>	60.01 <sub>3</sub>	74.44 <sub>1</sub>	89.95 <sub>7</sub>
5.121	21.44 <sub>0</sub>	25.86 <sub>4</sub>	30.62 <sub>1</sub>	35.76 <sub>9</sub>	41.31 <sub>7</sub>	47.01 <sub>3</sub>	59.60 <sub>2</sub>	73.40 <sub>0</sub>	88.34 <sub>5</sub>
7.392	21.34 <sub>5</sub>	25.76 <sub>5</sub>	30.49 <sub>7</sub>	35.64 <sub>7</sub>	41.16 <sub>1</sub>	46.88 <sub>2</sub>	59.36 <sub>9</sub>	72.98 <sub>4</sub>	87.59 <sub>8</sub>
10.507	21.15 <sub>4</sub>	25.50 <sub>5</sub>	30.18 <sub>8</sub>	35.28 <sub>5</sub>	40.75 <sub>1</sub>	46.42 <sub>5</sub>	58.77 <sub>4</sub>	72.19 <sub>6</sub>	86.43 <sub>9</sub>
14.552	21.01 <sub>0</sub>	25.33 <sub>8</sub>	29.99 <sub>0</sub>	35.06 <sub>0</sub>	40.48 <sub>1</sub>	46.10 <sub>3</sub>	58.29 <sub>3</sub>	71.44 <sub>0</sub>	85.60 <sub>9</sub>
18.181	20.75 <sub>9</sub>	25.15 <sub>5</sub>	29.78 <sub>5</sub>	34.82 <sub>0</sub>	39.90 <sub>5</sub>	45.85 <sub>7</sub>	57.90 <sub>0</sub>	71.03 <sub>2</sub>	85.03 <sub>6</sub>
22.522	20.59 <sub>1</sub>	24.93 <sub>3</sub>	29.55 <sub>7</sub>	34.56 <sub>0</sub>	39.74 <sub>6</sub>	45.49 <sub>4</sub>	57.45 <sub>0</sub>	70.47 <sub>0</sub>	84.46 <sub>1</sub>
24.974	20.53 <sub>7</sub>	24.86 <sub>3</sub>	29.45 <sub>8</sub>	34.44 <sub>7</sub>	39.39 <sub>4</sub>	45.28 <sub>0</sub>	57.22 <sub>7</sub>	70.20 <sub>0</sub>	83.80 <sub>3</sub>
31.183	20.37 <sub>3</sub>	24.65 <sub>2</sub>	29.19 <sub>7</sub>	34.28 <sub>9</sub>	39.07 <sub>5</sub>	44.90 <sub>0</sub>	56.76 <sub>1</sub>	69.62 <sub>0</sub>	83.45 <sub>7</sub>
39.282	20.14 <sub>8</sub>	24.39 <sub>6</sub>	28.95 <sub>0</sub>	33.79 <sub>5</sub>	38.62 <sub>2</sub>	44.51 <sub>5</sub>	56.19 <sub>2</sub>	68.93 <sub>0</sub>	82.46 <sub>0</sub>
45.780	19.97 <sub>5</sub>	24.11 <sub>2</sub>	28.59 <sub>7</sub>	33.49 <sub>4</sub>	38.19 <sub>6</sub>	43.74 <sub>2</sub>	55.56 <sub>9</sub>	68.10 <sub>7</sub>	81.35 <sub>9</sub>
60.313	19.68 <sub>7</sub>	23.80 <sub>9</sub>	28.17 <sub>5</sub>	33.10 <sub>1</sub>	41.40 <sub>8</sub>	43.51 <sub>5</sub>	54.97 <sub>7</sub>	67.38 <sub>0</sub>	80.43 <sub>2</sub>

Таблица В.6

**Молярная электрическая проводимость ( $\Lambda$ , См·см<sup>2</sup>/моль) LiClO<sub>4</sub> и LiBOB в смеси ПК с 1,2-ДМЭ (1:1) при 278.15-348.15 К**

$\tilde{m} \cdot 10^4$ , МОЛЬ/КГ	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15	328.15	338.15	348.15
<b>LiClO<sub>4</sub></b>								
1.925	32.96 <sub>5</sub>	38.96 <sub>3</sub>	45.14 <sub>0</sub>	51.73 <sub>1</sub>	58.25 <sub>2</sub>	65.25 <sub>0</sub>	72.14 <sub>7</sub>	79.63 <sub>1</sub>
3.492	32.29 <sub>4</sub>	38.61 <sub>7</sub>	45.06 <sub>7</sub>	51.77 <sub>7</sub>	58.22 <sub>3</sub>	65.24 <sub>6</sub>	72.42 <sub>8</sub>	79.47 <sub>4</sub>
5.111	31.97 <sub>7</sub>	33.74 <sub>0</sub>	44.64 <sub>7</sub>	50.80 <sub>9</sub>	57.28 <sub>9</sub>	64.22 <sub>3</sub>	71.06 <sub>5</sub>	78.21 <sub>5</sub>
7.221	32.07 <sub>4</sub>	38.07 <sub>6</sub>	44.05 <sub>1</sub>	50.43 <sub>4</sub>	56.79 <sub>7</sub>	63.84 <sub>5</sub>	70.90 <sub>2</sub>	79.21 <sub>8</sub>
9.705	31.81 <sub>3</sub>	37.70 <sub>2</sub>	43.72 <sub>9</sub>	50.08 <sub>5</sub>	56.33 <sub>9</sub>	63.07 <sub>8</sub>	69.88 <sub>6</sub>	76.73 <sub>6</sub>
12.479	31.51 <sub>0</sub>	37.29 <sub>4</sub>	43.23 <sub>4</sub>	49.61 <sub>0</sub>	55.90 <sub>3</sub>	62.46 <sub>3</sub>	69.59 <sub>8</sub>	76.03 <sub>0</sub>
16.448	31.20 <sub>1</sub>	36.98 <sub>3</sub>	42.84 <sub>5</sub>	49.16 <sub>7</sub>	55.26 <sub>4</sub>	61.83 <sub>3</sub>	68.02 <sub>6</sub>	75.25 <sub>1</sub>
20.281	30.93 <sub>9</sub>	36.67 <sub>2</sub>	42.46 <sub>5</sub>	48.53 <sub>0</sub>	54.63 <sub>3</sub>	61.22 <sub>2</sub>	68.16 <sub>6</sub>	74.27 <sub>7</sub>
27.533	30.59 <sub>5</sub>	36.15 <sub>0</sub>	41.85 <sub>8</sub>	47.81 <sub>6</sub>	54.01 <sub>0</sub>	60.46 <sub>4</sub>	66.68 <sub>8</sub>	73.37 <sub>5</sub>
33.616	31.24 <sub>1</sub>	35.81 <sub>0</sub>	41.52 <sub>0</sub>	47.27 <sub>3</sub>	53.28 <sub>7</sub>	59.68 <sub>6</sub>	65.79 <sub>3</sub>	72.24 <sub>7</sub>
40.521	29.90 <sub>8</sub>	35.43 <sub>5</sub>	41.11 <sub>5</sub>	46.84 <sub>7</sub>	52.80 <sub>1</sub>	58.87 <sub>0</sub>	64.97 <sub>1</sub>	71.23 <sub>0</sub>
48.899	29.55 <sub>2</sub>	34.98 <sub>8</sub>	40.56 <sub>8</sub>	46.13 <sub>8</sub>	52.07 <sub>3</sub>	58.13 <sub>6</sub>	64.23 <sub>6</sub>	70.33 <sub>0</sub>
68.553	28.83 <sub>4</sub>	33.81 <sub>0</sub>	39.50 <sub>2</sub>	45.10 <sub>0</sub>	50.79 <sub>8</sub>	56.76 <sub>2</sub>	62.44 <sub>1</sub>	68.80 <sub>7</sub>
<b>LiBOB</b>								
1.9307	30.46 <sub>7</sub>	36.81 <sub>2</sub>	42.93 <sub>7</sub>	49.43 <sub>6</sub>	56.73 <sub>7</sub>	63.99 <sub>4</sub>	–	–
3.5207	30.32 <sub>4</sub>	36.59 <sub>3</sub>	42.73 <sub>9</sub>	49.22 <sub>9</sub>	56.48 <sub>2</sub>	63.71 <sub>8</sub>	–	–
5.6981	30.15 <sub>1</sub>	36.32 <sub>5</sub>	42.49 <sub>7</sub>	48.97 <sub>6</sub>	56.17 <sub>1</sub>	63.38 <sub>1</sub>	–	–
8.3597	29.95 <sub>0</sub>	36.01 <sub>7</sub>	42.21 <sub>8</sub>	48.68 <sub>5</sub>	55.81 <sub>1</sub>	62.99 <sub>2</sub>	–	–
11.431	29.74 <sub>4</sub>	35.70 <sub>0</sub>	41.93 <sub>1</sub>	48.38 <sub>5</sub>	55.44 <sub>2</sub>	62.59 <sub>3</sub>	–	–
14.584	29.44 <sub>5</sub>	35.23 <sub>9</sub>	41.51 <sub>4</sub>	47.95 <sub>0</sub>	54.90 <sub>5</sub>	62.01 <sub>2</sub>	–	–
19.173	29.13 <sub>7</sub>	34.76 <sub>5</sub>	41.08 <sub>5</sub>	47.50 <sub>2</sub>	54.35 <sub>3</sub>	61.41 <sub>5</sub>	–	–
23.890	28.63 <sub>3</sub>	33.99 <sub>0</sub>	40.38 <sub>4</sub>	46.76 <sub>9</sub>	53.44 <sub>9</sub>	60.43 <sub>8</sub>	–	–
31.607	28.50 <sub>2</sub>	33.78 <sub>8</sub>	40.20 <sub>2</sub>	46.57 <sub>9</sub>	53.21 <sub>5</sub>	60.18 <sub>4</sub>	–	–
33.609	28.18 <sub>6</sub>	33.30 <sub>1</sub>	39.76 <sub>1</sub>	46.11 <sub>8</sub>	52.64 <sub>7</sub>	59.57 <sub>0</sub>	–	–
38.458	27.76 <sub>2</sub>	32.64 <sub>9</sub>	39.17 <sub>2</sub>	45.50 <sub>3</sub>	51.88 <sub>8</sub>	58.75 <sub>0</sub>	–	–
44.941	27.23 <sub>9</sub>	31.84 <sub>4</sub>	38.44 <sub>3</sub>	44.74 <sub>2</sub>	50.95 <sub>0</sub>	57.73 <sub>5</sub>	–	–
52.954	26.90 <sub>4</sub>	31.32 <sub>7</sub>	37.97 <sub>6</sub>	44.25 <sub>3</sub>	50.34 <sub>8</sub>	57.08 <sub>4</sub>	–	–
58.095	26.32 <sub>9</sub>	30.44 <sub>2</sub>	37.17 <sub>5</sub>	43.41 <sub>7</sub>	49.31 <sub>7</sub>	55.96 <sub>9</sub>	–	–
66.901	30.46 <sub>6</sub>	36.81 <sub>2</sub>	42.93 <sub>7</sub>	49.43 <sub>6</sub>	56.73 <sub>7</sub>	63.99 <sub>4</sub>	–	–
74.753	30.32 <sub>4</sub>	36.59 <sub>3</sub>	42.73 <sub>9</sub>	49.22 <sub>9</sub>	56.48 <sub>2</sub>	63.71 <sub>8</sub>	–	–

## Приложение Г

Таблица Г.1

## Значения радиусов ионов [145]

ИОН	$r$ , нм	ИОН	$r$ , нм	частица*	$r$ , нм
Li <sup>+</sup>	0.078	F <sup>-</sup>	0.133	BOB <sup>-</sup>	0.377
Na <sup>+</sup>	0.098	Cl <sup>-</sup>	0.181	TFSI <sup>-</sup>	0.407
K <sup>+</sup>	0.133	Br <sup>-</sup>	0.196		
Rb <sup>+</sup>	0.149	I <sup>-</sup>	0.220	ПК	0.646
Cs <sup>+</sup>	0.165	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.232	γ-БЛ	0.624
Me <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.347	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.240	ПК+1,2-	0.665
Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.400	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0.254	ДМЭ (1:1)	
Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.452	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0.260		
Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.494	BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.479		

\* значения, рассчитанные в ходе работы (для растворителей – приведены значения диаметра молекулы растворителя ( $d_s$ , нм))