

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. Каразіна

Кафедра неорганічної хімії

УДК 541.35

До захисту допускаю



В.о. завідувача кафедри
к.х.н., доц. М. М. Волобуєв
«16» травня 2025 р.

ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ ТА ІОННА АСОЦІАЦІЯ З УТВОРЕННЯМ ІОННИХ ПАР ТА
ІОННИХ ТРІЙНИКІВ 1-1 ЕЛЕКТРОЛІТІВ У СУМІШАХ АПРОТОННИХ РОЗЧИННИКІВ З
ДИМЕТОКСИЕТАНОМ

Кваліфікаційна робота магістра

II курсу хімічного факультету

Хирної Ірини Олегівни

Науковий керівник

к.х.н., доцент



В.Г. Панченко

ХАРКІВ 2025

РЕФЕРАТ

Дана робота містить: 55 сторінок, 3 розділи, 12 рисунків, 14 таблиць, 1 додаток, 30 літературних джерел.

Темою даної кваліфікаційної роботи є електрична провідність та іонна асоціація з утворенням іонних пар та іонних трійників 1-1 електролітів у сумішах апротонних розчинників з диметоксиетаном.

Метою даної роботи є, з одного боку, спроба визначення межі утворення іонних асоціатів, таких як іонні трійники, а з іншого боку, визначення величин граничної молярної електричної провідності іонів (Λ_0) та іонних трійників (Λ_{0T}), а також розрахунки константи асоціації іонів з утворенням іонних пар (K_a) та іонних трійників (K_T). Для розрахунків були використані літературні експериментальні дані з електричної провідності LiClO_4 , Bu_4NCl , Bu_4NClO_4 та Bu_4NBPh_4 у змішаному розчиннику диметоксиетан (ДМЕ) – пропіленкарбонат (ПК) з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76 % та 15.88 % при температурі 298.15 К.

Актуальність даного дослідження пов'язана з тим, що кондуктометричні дослідження 1-1 електролітів в неводних розчинниках сприяють розумінню не тільки структури іонних розчинів, але мають значення в розробці акумуляторів з високою густиною енергії. Для розробки таких акумуляторів особливий інтерес представляє вивчення змішаних апротонних розчинників, в яких електрична провідність електролітів у багатьох випадках вища, ніж в окремому будь-якому чистому розчиннику.

Ключові слова: ІОННІ ТРІЙНИКИ, АСОЦІАЦІЯ ІОНІВ, ЕЛЕКТРОЛІТ, ЕЛЕКТРИЧНА ПРОНИКНІСТЬ, КОНДУКТОМЕТРІЯ, АПРОТОННІ РОЗЧИННИКИ, ДИМЕТОКСИЕНТАН.

ABSTRACT

This work contains: 55 pages, 3 chapters, 12 pictures, 14 tables, 1 addition, 30th references.

The topic of the course work is the electrical conductivity and association with the ion pairs and triple ion formation of 1-1 electrolytes in mixed aprotic solvents with dimethoxyethane.

The purpose of this work is, on the one hand, an attempt to determine the limit of formation of ionic associates, such as ionic triplets, and on the other hand, to determine the values of the limiting molar electrical conductivity of ions (Λ_0) and ionic triplets (Λ_{0T}), as well as calculations of the association constant of ions with the formation of ion pairs (K_a) and ionic triplets (K_T). For calculations, the literature experimental data on the electrical conductivity of LiClO_4 , Bu_4NCl , Bu_4NClO_4 and Bu_4NBPh_4 in a mixed solvent of dimethoxyethane (DME)-propylene carbonate (PC) with a mass fraction of propylene carbonate of 10.76% at a temperature of 298.15 K were used.

The relevance of this study is due to the fact that conductometric studies of 1-1 electrolytes in non-aqueous solvents contribute to understanding not only the structure of ionic solutions, but are also important in the development of batteries with high energy density. For the development of such batteries, the study of mixed aprotic solvents is of particular interest, in which the electrical conductivity of the electrolytes is in many cases higher than in any single pure solvent.

Keywords: TRIPLE ION FORMATION, ION ASSOCIATION, ELECTROLYTE, ELECTRICAL PERMEABILITY, CONDUCTOMETRY, APROTIC SOLVENTS, DIMETHOXYETHANE.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	8
1.1 Іонна асоціація в електролітних розчинах	8
1.2 Визначення константи дисоціації (асоціації) за даними електропровідності .	10
1.3 Розрахунок константи асоціації в іонні трійники за даними з електропровідності.....	13
1.4 Термодинаміка іонної асоціації.....	17
2 РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА	20
2.1 Розрахунки граничної молярної електричної провідності та асоціації в розчинах LiClO_4 , Bu_4NCl , Bu_4NClO_4 та Bu_4NBPh_4 у змішаному розчиннику диметоксиетан (ДМЕ) - пропіленкарбонат (ПК) при температурі 298.15 К	20
2.2 Розрахунки граничної молярної електричної провідності іонних трійників (Λ_{0T}) та констант асоціації іонів в іонні трійники ($\lg K_T$) в розчинах LiClO_4 , Bu_4NCl , Bu_4NClO_4 та Bu_4NBPh_4 у змішаному розчиннику диметоксиетан (ДМЕ)-пропіленкарбонат (ПК) при температурі 298.15 К	41
3 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	44
3.1 Некулонівські короткодіючі взаємодії в розчинах солей літію та тетрабутиламонію в змішаних розчинниках диметоксиетану та пропіленкарбонату	44
3.2 Параметр відстані в іонних трійниках	46
ОХОРОНА ПРАЦІ	48
ВИСНОВКИ	49
РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ, ВИКЛАДЕНІ В КВАЛІФІКАЦІЙНІЙ РОБОТІ МАГІСТРА, ДОКЛАДЕНІ ТА ОПУБЛІКОВАНІ:	51

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	52
ДОДАТКИ	55

ВСТУП

Вивчення властивостей електролітів у розчинах є одним із ключових напрямів сучасної хімії, оскільки дозволяє глибше зрозуміти природу міжйонних взаємодій та механізми утворення складних йонних структур. Особливе значення має дослідження процесів йонної асоціації, що лежать в основі формування таких агрегатів, як йонні пари (двійники) та трійники. Ці асоційовані форми істотно впливають на фізико-хімічні характеристики розчинів, зокрема на їхню електропровідність, і мають прикладне значення у таких галузях, як хімічна технологія, фармацевтична промисловість і матеріалознавство.

Серед експериментальних методів, які застосовуються для дослідження йонної асоціації, особливо ефективним є кондуктометричний аналіз. Цей метод дає змогу точно визначати зміну електропровідності розчинів у залежності від концентрації електролітів та властивостей середовища. Завдяки високій чутливості він дозволяє виявляти навіть слабкі форми йонної асоціації, включаючи йонні трійники, що особливо важливо для аналізу неводних систем.

Завдання дослідження:

- літературний пошук надійних кондуктометричних експериментальних даних для 1-1 електролітів в розчинах з низьким значенням діелектричної проникності;
- розрахунки граничних молярних електричних провідностей (Λ_0) та констант асоціації йонів в йонні пари (K_a) при поступовому зростанні концентрації;
- аналіз отриманих експериментальних даних з метою визначення концентраційного інтервалу для використання моделі рівноваг: (а) йони-йонні пари; (б) йони-йонні пари-йонні трійники;

- розрахунки граничних молярних електричних провідностей іонів (Λ_0) й іонних трійників (Λ_{0T}) та констант асоціації іонів в іонні пари (K_a) та іонні трійники (K_T);
- оцінка характеристик іон-молекулярної взаємодії в досліджених системах.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Іонна асоціація в електролітичних розчинах

Іонна асоціація в розчинах зазвичай розглядається через взаємодії між іонами, молекулами розчинника, а також між самими молекулами розчинника. Ці взаємодії значною мірою впливають на термодинамічні властивості системи, зокрема на вільну енергію Гіббса, ентальпію, ентропію, теплоємність, об'єм, а також визначають іонну рухливість і здатність іонів до утворення агрегатів і асоціатів.

Було встановлено, що при переході від водних до неводних розчинів іони, які в воді повністю дисоційовані, не виявляють властивостей сильних електролітів у середовищах з меншою діелектричною проникністю. Це дало підстави вважати, що в таких умовах відбувається асоціація іонів за рахунок кулонівської взаємодії, особливо в концентрованих розчинах [1].

Для опису іонної асоціації застосовується кілька підходів, зокрема для найпростішого 1:1 електроліту використовується відповідне рівняння асоціації (1.1).



Перше теоретичне пояснення цього процесу було запропоноване Семенченком, який висунув гіпотезу, що асоціація виникає тоді, коли енергія кулонівської взаємодії між іонами перевищує їх середню кінетичну енергію (1.2) [2, 3].

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

де e_0 – заряд електрону, r – розмір іона, k – константа Больцмана.

Однак отриманий ним вираз для константи асоціації (K_A) (1.3)

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

виявився наближенням і не узгоджувався з експериментальними даними. Подальший розвиток цієї моделі було зупинено на користь більш точної теорії Б'єррума, яка базується на функції розподілу для пари протилежно заряджених іонів. Асоціація описується наступним рівнянням (1.4):

$$w(r) = 4\pi n \exp\left(-\frac{e_0^2}{\varepsilon k T r}\right) r^2 \quad (1.4)$$

У цій моделі іони вважаються асоційованими, якщо відстань між їх центрами менша за певну межу (q), що визначається умовою мінімуму функції. Виведення константи асоціації за Б'єррумом базується на припущенні повної дисоціації ($a = 1$) і враховує параметр найменшої відстані між іонами. Вираз для константи асоціації тоді (1.5):

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

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

$$b = e_0^2 / \varepsilon k T a \quad (1.7)$$

де a – параметр найбільшого зближення іонів, N_A – число Авогадро.

Теорію Б'єррума в основному перевіряли на основі електропровідності електролітів. Методи дослідження іонної асоціації умовно поділяються на дві групи: ті, що дозволяють безпосередньо визначити значення K_A через іонні рівноваги, і методи, які опосередковано оцінюють асоціацію на основі коефіцієнтів активності [2-6].

Більш досконалий підхід запропонував Ебелінг, який уточнив форму вагової функції $w(r)$, забезпечивши узгодження осмотичних тисків у фізичній (без асоціації) і хімічній (із асоціацією) моделях електролітів. У моделі Ебелінга ця функція є монотонно спадною і прагне до нуля при збільшенні міжіонної відстані ($r \rightarrow \infty$) (1.8).

$$w(r) = 1 - \exp\left(-\frac{2l}{r}\right) + (l/r)^2 \exp\left(-\frac{2l}{r}\right) \quad (1.8)$$

Він також вивів вираз для константи асоціації (1.9), виходячи з цієї функції.

$$K_A^{\text{Кул}}(a) = \frac{4\pi N_A}{1000} a^3 \sum_{m=2}^{\infty} \frac{b^{2m}}{(2m)!(2m-3)} \quad (1.9)$$

де $b = \frac{e_i e_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T x}$; e_i, e_j – заряди іонів.

Згадані теорії ґрунтуються на примітивній моделі розчинника як неполярного діелектричного континууму, у якій молекулярна структура розчинника не враховується. Єдиною його характеристикою є діелектрична проникність ϵ . Проте на практиці виявлено, що електроліти можуть мати різні значення констант асоціації навіть у розчинниках із однаковим ϵ , що вказує на вплив додаткових чинників. Хоча більшість моделей включають лише кулонівську взаємодію, їхні результати для середовищ з низькою діелектричною проникністю є доволі подібними [1-3].

1.2 Визначення константи дисоціації (асоціації) за даними електропровідності

Константу дисоціації електролітів у розчинах можна визначити на основі даних про їхню електропровідність, вимірювання електрорушійної сили або аналізу оптичних характеристик. Перші два підходи придатні також для оцінки констант іонної асоціації.

Зупинимось на методі визначення констант асоціації, базуючись на електропровідності. В залежності від характеру зміни електропровідності та коефіцієнтів активності з концентрацією, а також від величин констант дисоціації, всі розчинники умовно поділяються на три групи: з високою діелектричною проникністю ($\epsilon > 25$), середньою ($10 < \epsilon \leq 25$) та низькою ($\epsilon < 10$) [2, 4, 5].

У середовищах з високою діелектричною проникністю іонна асоціація для сильних електролітів майже відсутня. В таких системах коефіцієнти активності можна описати простими рівняннями (1.10 – 1.11).

$$\lg \gamma = -A \sqrt{I} \quad (1.10)$$

або

$$\lg \gamma = -A\sqrt{I}/(1 + aB\sqrt{I}), \quad (1.11)$$

а електропровідність підпорядковується рівнянню Кольрауша (1.12)

$$\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{I}. \quad (1.12)$$

Проте слабкі електроліти та концентровані розчини сильних електролітів не підпорядковується-цим закономірностям [6].

При підвищенні концентрації або зменшенні діелектричної проникності середовища відбувається асоціація іонів або неповна дисоціація, що по-різному впливає на властивості електролітів, але має подібні наслідки. У таких випадках потрібно враховувати рівновагу між іонною та молекулярною формами електроліту. Для бінарного електроліту це рівновагу описує рівняння (1.13):

$$K = \alpha^2 \gamma^2 c / (1 - \alpha). \quad (1.13)$$

Це рівняння, на відміну від закону розведення Оствальда, враховує як ступінь дисоціації α , так і коефіцієнт активності γ .

Для сильних електролітів, де $\alpha \approx 1$ і $\gamma \approx 1$, у розведених розчинах рівняння можна спростити до (1.14):

$$K = \frac{c}{1 - \alpha} \quad (1.14)$$

і звідси

$$1 - \alpha = c/K. \quad (1.15)$$

У цьому випадку електропровідність іонної частини електроліту описується формулою (1.12), а втрати електропровідності через неповну дисоціацію – як (1.16):

$$\lambda_0(1 - \alpha) = \lambda_0 c / K. \quad (1.16)$$

Таким чином, загальна залежність електропровідності від концентрації стає складнішою (1.17):

$$\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{c} - \lambda_0(c/K). \quad (1.17)$$

У розбавлених розчинах сильних електролітів електропровідність змінюється лінійно з $\sqrt{c}$, тоді як у більш концентрованих – залежить як від $\sqrt{c}$, так і від c .

Коефіцієнти активності в цих умовах можна описати рівнянням Дебая або точніше — рівнянням Дебая–Хюккеля (1.18) [7, 8]:

$$\lg \gamma = - \left[\frac{A\sqrt{c}}{1 + Ba\sqrt{c}} \right] + B'c. \quad (1.18)$$

Для слабких електролітів у полярних розчинниках, таких як вода, коефіцієнти активності близькі до одиниці і в першому наближенні ними можна знехтувати. Наприклад, при $K \approx 10^{-5}$ і концентрації 0,1 н, $\alpha \approx 10^{-2}$, а концентрація іонів – 10^{-3} , що дозволяє вважати $\gamma \approx 1$.

У таких умовах константу дисоціації можна розрахувати за класичним рівнянням Оствальда (1.19):

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (1.19)$$

Ступінь дисоціації α визначається як (1.20):

$$\alpha = \lambda / \lambda_0. \quad (1.20)$$

де λ_0 знаходять на основі закону Кольрауша про незалежність іонної рухливості (1.21):

$$\lambda_0 = l_K + l_A, \quad (1.21)$$

якщо відомі іонні рухливості для сильних електролітів. За їх відсутності λ_0 оцінюють з експериментальних даних про електропровідність за рівнянням (1.22):

$$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} = \frac{\lambda c}{\lambda_0^2 K}, \quad (1.22)$$

де λ_0 та K визначаються графічно.

Одержані значення K можуть незначно змінюватися з концентрацією, оскільки рівняння Оствальда не враховує коефіцієнтів активності, і його застосування коректне

лише для дуже розбавлених розчинів. Крім того, точне значення α слід визначати як відношення виміряної електропровідності до електропровідності повністю дисоційованого електроліту при тій самій концентрації, а останню оцінюють за законом Кольрауша з поправкою на іонну силу (1.23):

$$\lambda_{\text{іонів}} = \lambda_0 - B\sqrt{I} \quad (1.23)$$

Це враховує зміну іонної рухливості при зміні іонної сили розчину.

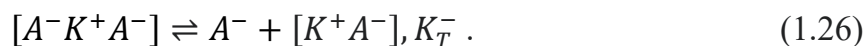
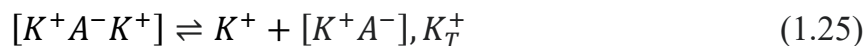
Таким чином, при визначенні констант дисоціації виникають похибки, пов'язані зі змінами коефіцієнтів активності та іонної рухливості. Ці похибки зменшуються зі зниженням концентрації. Побудова графіка залежності $\lg K$ від $\sqrt{I}$ дозволяє екстраполювати значення до нульової концентрації, де отримується термодинамічна константа дисоціації K_0 . Екстраполяція необхідна через значні експериментальні похибки при малих концентраціях.

1.3 Розрахунок константи асоціації в іонні трійники за даними з електропровідності

Під час асоціації іонів у трійникові комплекси, крім рівноваги (1.24) [9-12]:



спостерігаються також наступні рівноважні процеси (1.25) – (1.26):



Константа першої рівноваги визначається як (1.27):

$$K_{\text{ас}}^{-1} = K_1 = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}. \quad (1.27)$$

Якщо іони мають кулясту форму та схожі радіуси, рівноваги утворення іонних трійників можна описати єдиною константою K_3 (1.28) [9, 10]:

$$K_3 = \frac{[KA][A^-]}{[A^-K^+A^-]} = \frac{[KA][K^+]}{[K^+A^-K^+]}. \quad (1.28)$$

У розчині присутні прості іони, іонні пари та трійники. Для опису рівноваги необхідно врахувати концентрації всіх видів іонів. Для аналітичної концентрації c , концентрація мономерних іонів дорівнює $c\alpha_1$, де α_1 — ступінь дисоціації на прості іони. Відповідно, концентрація іонних трійників — $c\alpha_3$, де α_3 — ступінь утворення трійників. Концентрація іонних пар (недисоційованих молекул) становить $c(1 - \alpha_1 - 3\alpha_3)$. Множник «3» перед α_3 враховує, що для утворення двох трійників необхідно три іонні пари.

Константа дисоціації на прості іони має вигляд (1.29):

$$K_1 = \frac{[K^+][A^-]}{[K^+A^-]} = \frac{\alpha_1^2 c}{1 - \alpha_1 - 3\alpha_3}. \quad (1.29)$$

Оскільки в таких системах дисоціація на прості іони та трійники зазвичай незначна, α_1 і α_3 можна вважати малими у порівнянні з одиницею. Тоді $K_1 = \alpha_1^2 c$, звідки

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_1}{c}}.$$

Аналогічно, константа дисоціації для трійників (1.30):

$$K_3 = \frac{[K^+][K^+A^-]}{[K^+A^-K^+]}. \quad (1.30)$$

Із вище наведено можна зробити висновок, що число мономерів $\alpha_1 C = \sqrt{K_1 c}$. Число димерів $c(1 - \alpha_1 - 3\alpha_3)$. Звідки

$$K_3 = c\alpha_1 c(1 - \alpha_1 - 3\alpha_3)/c\alpha_3. \quad (1.31)$$

Якщо знехтувати малими значеннями α_1 і α_3 :

$$K_3 = c\alpha_1/\alpha_3. \quad (1.32)$$

Підставивши α_I :

$$K_3 = \sqrt{K_1}c/\alpha_3. \quad (1.33)$$

Звідки знайдемо:

$$\alpha_3 = \sqrt{K_1}c/K_3. \quad (1.34)$$

Для визначення величин α_I , α_3 , K_I і K_3 з електропровідності розчину враховують її залежність від концентрації. Загальна електропровідність визначається як (1.35):

$$\lambda = \lambda_{01}\alpha_1 + \lambda_{03}\alpha_3 \quad (1.35)$$

Підставивши значення α_1 та α_3 , отримаємо (1.36):

$$\lambda = \lambda_{01}\sqrt{K_1}c^{-\frac{1}{2}} + \lambda_{03}(\sqrt{K_1}/K_3)c^{1/2}. \quad (1.36)$$

Це рівняння можна подати у вигляді (1.37):

$$\lambda = K_I c^{-1/2} + K_{II} c^{1/2}. \quad (1.37)$$

При цьому, складова $K_{II}\sqrt{c}$ зростає з концентрацією, тоді як $K_I c^{-1/2}$ зменшується. Це призводить до появи мінімуму на кривій електропровідності. Причина — різна залежність електропровідності мономерів і трійників від концентрації, що вперше показав Саханов [13,14].

Щоб знайти концентрацію c_{min} , при якій електропровідність мінімальна, беремо похідну λ за c (1.38):

$$\lambda = \sqrt{K_1}[\lambda_{01}c^{-1/2} + (\lambda_{03}/K_3)c^{1/2}]. \quad (1.38)$$

Диференціюючи, отримаємо (1.39):

$$\frac{d\lambda}{dc} = \sqrt{K_1} \left[-\lambda_0 \cdot \frac{1}{2} c^{-\frac{3}{2}} + (\lambda_{03}/K_3) \frac{1}{2} c^{-\frac{1}{2}} \right]. \quad (1.39)$$

Прирівнюючи похідну до нуля в точці мінімуму:

$$\frac{1}{2}\sqrt{K_1}[(\lambda_{03}/K_3)c_{min}^{-1/2} - \lambda_{01}c_{min}^{-3/2}] = 0. \quad (1.40)$$

Звідки (1.41):

$$K_3 = (\lambda_{03}/\lambda_{01}) c_{min}. \quad (1.41)$$

Таким чином, для визначення K_3 необхідно знати λ_{01} , λ_{03} і значення концентрації у точці мінімуму. Вважається, що відношення $\lambda_{03}/\lambda_{01}$ можна оцінити за законом Стокса. Якщо радіус трійника утричі більший за мономер, то:

$$\lambda_{03}/\lambda_{01} \approx 1/3. \quad (1.42)$$

і, відповідно,

$$K_3 \approx 1/3c_{min}. \quad (1.43)$$

Підставивши це у формулу для λ , можемо обчислити K_1 (1.44):

$$\lambda = \sqrt{K_1} \left[\lambda_{01}c_{min}^{-1/2} + \left(\frac{\lambda_{03}}{\lambda_{01}}\right)(c_{min}^{\frac{1}{2}}/c_{min})\lambda_{01} \right] = \sqrt{K_1} \left(\lambda_{01}c_{min}^{-\frac{1}{2}} + \lambda_{01}c_{min}^{-\frac{1}{2}} \right) = \sqrt{K_1} \cdot 2\lambda_{01}c_{min}^{-\frac{1}{2}} \quad (1.44)$$

Звідки

$$K_1 = \left(\frac{\lambda}{\lambda_{01}}\right)^2 \left(\frac{c_{min}}{4}\right). \quad (1.45)$$

Помноживши рівняння (1.38) на $\sqrt{c}$, отримаємо лінійну залежність (1.46):

$$\lambda\sqrt{c} = \lambda_{01}\sqrt{K_1} + \left(\frac{\lambda_{03}\sqrt{K_1}}{K_3}\right)c. \quad (1.46)$$

Побудова графіка цієї залежності дозволяє знайти K_1 та K_3 .

Зазвичай K_3 на кілька порядків перевищує константу утворення іонних пар, що свідчить про більшу складність утворення трійників.

А.М. Сухотін запропонував наступне рівняння для константи асоціації (1.47):

$$K_{acc}^{-1} = \left(\frac{1000e}{N_A} \right) \cdot \left[\frac{n-1}{3\pi^3 r_0^7 \epsilon kT} \right]^{1/2} \cdot \exp(-e^2/r_0 \epsilon kT), \quad (1.47)$$

де

r_0 – міжіонна відстань в іонній парі;

n – константа, яка характеризує відштовхуючі сили ($n - 1 \approx 10$).

Сухотін пояснював відхилення від рівняння дії мас зміною коефіцієнтів активності у середовищах з малою діелектричною проникністю. Він також пов'язував підвищення електропровідності у концентрованих розчинах із ростом діелектричної проникності та, відповідно, дисоціації іонних пар [4, 5].

Однак численні експерименти (наприклад, утворення комплексів AgCl_2^- , LiCl_2^- навіть у воді) підтверджують існування іонних трійників. Отже, гіпотеза Сухотіна має обмежене застосування.

Для дуже концентрованих розчинів поняття еквівалентної електропровідності стає непридатним. У таких випадках доцільніше використовувати питомі електропровідності та будувати відповідні діаграми провідності як функції складу [13-15].

1.4 Термодинаміка іонної асоціації

Термодинамічні константи асоціації іонів типу K_A , зокрема ті, що визначені методом кондуктометрії, вважаються одними з найнадійніших термодинамічних параметрів для неводних електролітних розчинів. Вони також є доступними та важливими джерелами інформації про короткодійні міжіонні потенціали. Ці константи отримують на основі експериментальних даних, які відображають зміну певної фізико-хімічної властивості розчину залежно від концентрації, з урахуванням відповідної хімічної моделі (1.48) [2, 8].

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_a^\infty r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{ij}(r)}{k_B T}\right) dr, \quad (1.48)$$

де $w(r)$ – вагова функція зв'язаного стану протилежно заряджених іонів.

У виразі для термодинамічної константи асоціації враховується міжіонний потенціал взаємодії, який можна представити як суму кулонівської та короткодійної (некулонівської) складових (1.49) [2, 16].

$$U_{ij}(r) = U_{ij}^{\text{Кул}}(r) + U_{ij}^*(r), \quad (1.49)$$

Тоді константа асоціації K_A прийме вигляд (1.50):

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_a^\infty r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{ij}^{\text{Кул}}(r)}{k_B T} - \frac{U_{ij}^*(r)}{k_B T}\right) dr \quad (1.50)$$

Серед найбільш поширених моделей короткодійних потенціалів виділяють квадратичний (рівняння 1.51) та ступінчастий (рівняння 1.52) типи.

$$U_{ij}^{\text{Кул}}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq a_{ij} \\ d_{ij} + U^{\text{Кул}}(r), & a_{ij} \leq r \leq R_{ij}, \\ 0, & r > R_{ij} \end{cases} \quad (1.51)$$

$$U_{ij}^{\text{Кул}}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq a_{ij} \\ \varepsilon_{ij}, & a_{ij} \leq r \leq R_{ij}, \\ 0, & r > R_{ij} \end{cases} \quad (1.52)$$

У цих моделях величина $a_{ij}=r_i+r_j$ описує суму структурних радіусів іонів, тоді як $R_{ij}=R_i+R_j$ враховує розміри іонів разом із їхніми сольватаційними оболонками. Ступінчастий потенціал ε_{ij} і квадратичний потенціал d_{ij} характеризують міжіонну взаємодію на коротких відстанях. Зокрема, квадратичний потенціал d_{ij} пов'язаний з енергією перекривання сольватних оболонок іонів і може бути інтерпретований як різниця вільних енергій взаємодії іонної пари та окремих іонів з молекулами розчинника. Такі потенціали широко застосовуються для теоретичного моделювання взаємодій у іон-молекулярних системах [16].

Одним із найпоширеніших типів короткодійного потенціалу вважається так званий квадратичний потенціал взаємодії. Підставивши цей потенціал у рівняння (1.50), отримують модифікований вираз, що враховує некулонівський внесок (1.53):

$$K_A^{\text{експер}} = \frac{4\pi N_A}{1000} \left\{ \exp\left(-\frac{d_{ij}}{k_B T}\right) \int_a^R r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{ij}^{\text{Кул}}(r)}{k_B T}\right) dr + \int_R^\infty r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{ij}^{\text{Кул}}(r)}{k_B T}\right) dr \right\} \quad (1.53)$$

Звідки

$$\exp\left(-\frac{d_{ij}}{k_B T}\right) = \frac{K_A^{\text{експер}} - K_A^{\text{Кул}}(R)}{K_A^{\text{Кул}}(a) - K_A^{\text{Кул}}(R)}, \quad (1.54)$$

$$K_A^{\text{Кул}}(x) = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_x^\infty r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{ij}^{\text{Кул}}(r)}{k_B T}\right) dr. \quad (1.55)$$

Як теоретичну основу застосовують модель Ебелінга, яка дозволяє за допомогою рівняння (1.53) обчислити значення короткодійного потенціалу d_{+-} , використовуючи експериментальне значення константи асоціації $K_A^{\text{експер}}$ та теоретично розраховану кулонівську складову $K_A^{\text{Кул}}$ [2, 8, 16].

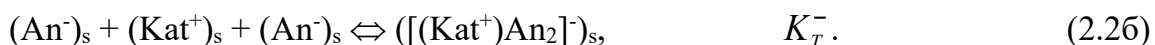
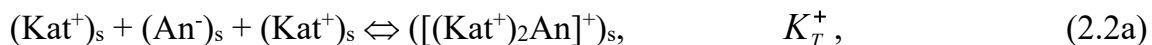
2 РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА

2.1 Розрахунки граничної молярної електричної провідності та асоціації в розчинах LiClO_4 , Bu_4NCl , Bu_4NClO_4 та Bu_4NBPh_4 у змішаному розчиннику диметоксиетан (ДМЕ) - пропіленкарбонат (ПК) при температурі 298.15 К

Сучасні теорії розчинів електролітів ефективно описують залежність електричної провідності від концентрації у розчинниках із високою діелектричною проникністю (ϵ), зокрема в розбавленому діапазоні концентрацій електроліту. Однак, у концентрованих розчинах або розчинниках з низькою діелектричною проникністю спостерігається значна асоціація електролітів [17]. У таких системах, окрім утворення іонних пар,



важливим є виникнення іонних трійників,



що потребує їх ідентифікації та врахування при моделюванні концентраційної залежності електричної провідності.

У цій роботі для розрахунків використано експериментальні дані з літературних джерел, які стосуються електричної провідності таких сполук, як LiClO_4 , Bu_4NCl , Bu_4NClO_4 і Bu_4NBPh_4 у змішаному розчиннику диметоксиетан (ДМЕ)-пропіленкарбонат (ПК) [18]. Масова частка пропіленкарбонату становила 10.76% та 15.88% при температурі 298.15 К (див. Таблиця А.1).

Фізико-хімічні властивості змішаних розчинників наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 Фізико-хімічні властивості змішаних розчинників [18]

Розчинник	ε	d_0 , г/см ³	η_0 , сПз
ДМЕ-ПК (10.76 % ПК)	11.73	0.8915	0.5283
ДМЕ-ПК (15.88 % ПК)	14.48	0.9065	0.5567

Для встановлення меж працездатності рівноваги (1) експериментальні дані щодо електричної провідності [18] були оброблені за допомогою рівняння Лі-Уїтона [19-21], яке використовується для симетричних електролітів.

$$\Lambda = \Lambda^o \left[1 + C_1(t)(\beta\kappa) + C_2(t)(\beta\kappa)^2 + C_3(t)(\beta\kappa)^3 \right] - \frac{(\rho\kappa)}{(1 + \kappa R)} \left[1 + C_4(t)(\beta\kappa) + C_5(t)(\beta\kappa)^2 + t/12 \right] \quad (2.3)$$

У випадку електролітів типу 1-1, де ступінь дисоціації відрізняється від одиниці, вирішували переповнену систему нелінійних рівнянь:

- концентраційної залежності електричної провідності (2.4);
- закону діючих мас (2.5);
- матеріального балансу (2.6);
- вираз для середніх іонних коефіцієнтів активності (2.7):

$$\Lambda_j = c_j f(c_{\pm,j}; \Lambda_0, R) / c_{st,j}, \quad (2.4)$$

$$K_j = c_{0,j} / c_{\pm,j}^2 y_{\pm,j}^2, \quad (2.5)$$

$$c_{0,j} + c_{\pm,j} = c_{st,j}^2 y_{\pm,j}^2, \quad (2.6)$$

$$\lg y_{\pm,j} = \frac{A|z_+z_-|\sqrt{c_{\pm,j}}}{1 + B \cdot R \sqrt{c_{\pm,j}}}, \quad (2.7)$$

де

$c_{\pm,j}$, $c_{0,j}$ – концентрація іонів та іонних пар;

$c_{st,j}$ – стехіометрична концентрація.

При розрахунках користувалися методикою, запропонованою в публікації [22].
Покрокові розрахунки проводили як у [23, 24].

Початкові наближення для задання граничної молярної електричної провідності (λ_0) наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 Початкові наближення (гранична молярна електрична провідність іонів [18] та іонні радіуси [17]) для розрахунків за моделлю рівноваги (2.1)

Іон	$r_i \cdot 10^{10}$, м	$\lambda_o^i \cdot 10^4$, См·м ² /моль (у розчиннику ДМЕ-ПК з масовою часткою ПК 10.76 %)	$\lambda_o^i \cdot 10^4$, См·м ² /моль (у розчиннику ДМЕ-ПК з масовою часткою ПК 15.88 %)
Li ⁺	0.78	54.87	39.90
Bu ₄ N ⁺	4.94	42.04	35.91
Cl ⁻	1.81	50.82	37.84
ClO ₄ ⁻	2.40	55.31	50.21
BPh ₄ ⁻	4.79	42.04	35.91

Параметр найбільшого наближення іонів задавали за моделлю Бартеля [17]:

$$R=r^+ + r^- \quad (2.8)$$

для тетрабутиламонієвих солей та

$$R=r^+ + r^- + 2r_s \quad (2.9)$$

для солей літію.

Діаметр молекули розчинника розраховували із молярного об'єму:

$$V = \frac{M}{d \cdot N_A} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3, \quad (2.10)$$

приймаючи молекулу сферичної форми та густини розчинника

$$r = \sqrt[3]{\frac{M \cdot 3}{N_A \cdot d \cdot \pi \cdot 4}}. \quad (2.11)$$

Розраховані значення радіуса молекули розчинника

- для змішаного розчинника ДМЕ-ПК (з масовою часткою ПК 10.76 %) дорівнює $3.44 \cdot 10^{-10}$ м ($d_s = 6.88 \cdot 10^{-10}$ м);
- для змішаного розчинника ДМЕ-ПК (з масовою часткою ПК 15.88 %) дорівнює $3.43 \cdot 10^{-10}$ м ($d_s = 6.86 \cdot 10^{-10}$ м).

Результати розрахунків граничної молярної електричної провідності, констант асоціації в іонні пари разом з дисперсією апроксимації для розчинів LiClO_4 , Bu_4NCl , Bu_4NClO_4 та Bu_4NPh_4 у змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76 % та 15.88 %) представлені в таблицях 2.3-2.10 та на рис. 2.1-2.12.

Таблиця 2.3 Результати покрокових розрахунків граничної молярної електричної провідності, констант асоціації в іонні пари та дисперсія апроксимації для розчинів LiClO_4 в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76%) при 298.15 К

$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , См·см ² /моль	$\lg K_a$, (K_a , дм ³ /моль)	$R \cdot 10^{10}$, м	$\sigma_{\Lambda 0} \cdot 10^1$	Sum of dev sqv·10 ¹	Кількість конц-й	$c_i \cdot 10^3$, моль/л
1.2850	108.00±0.16	3.64±0.01	10.04	0.16871	0.0028	3	0.5970
1.8822	107.15±0.73	3.63±0.01	10.04	1.01387	0.2056	4	0.7995
2.4742	108.08±1.03	3.64±0.01	10.04	1.62820	0.7953	5	0.9648
3.4225	108.58±0.93	3.65±0.01	10.04	1.64347	1.0804	6	1.2140
4.8733	109.47±1.13	3.66±0.01	10.04	2.18450	2.3860	7	1.5506
6.5686	109.96±1.06	3.67±0.01	10.04	2.22071	2.9589	8	1.9132
9.5221	110.49±1.05	3.67±0.01	10.04	2.33685	3.8221	9	2.4889
11.423	110.76±0.97	3.68±0.01	10.04	2.27476	4.1396	10	2.8317
19.173	111.04±0.91	3.68±0.09	10.04	2.24930	4.5534	11	4.1242
[18]	110.17	3.68	19.49			11	

Таблиця 2.4 Результати покрокових розрахунків граничної молярної електричної провідності, констант асоціації в іонні пари та дисперсія апроксимації для розчинів VCl_4NCl в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76%) при 298.15 K

$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , См·см ² /моль	$\lg K_a$, (K_a , дм ³ /моль)	$R \cdot 10^{10}$, м	$\sigma_{\Lambda 0} \cdot 10^1$	Sum of dev sqv ·10 ²	Кількість конц-й	$c_i \cdot 10^4$, моль/л
2.0305	99.70±2.78	4.23±0.03	6.75	0.37326	0.13932	3	4.4559
3.1141	104.33±3.26	4.28±0.03	6.75	0.61060	0.74565	4	5.6139
3.9759	107.54±3.16	4.30±0.03	6.75	0.72170	1.5625	5	6.3705
5.7816	112.13±3.85	4.34±0.03	6.75	1.02160	4.1747	6	7.7766
10.492	132.54±14.13	4.49±0.09	6.75	3.34423	55.919	7	9.4617
11.848	132.80±10.97	4.49±0.07	6.75	3.05323	55.933	8	10.2388
17.247	131.42±8.52	4.48±0.05	6.75	2.84149	56.518	9	13.3868
[18]	92.85	4.15	19.96			9	

Таблиця 2.5 Результати покрокових розрахунків граничної молярної електричної провідності, констант асоціації в іонні пари та дисперсія апроксимації для розчинів $\text{VCl}_4\text{NClO}_4$ в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76%) при 298.15 K

$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , См·см ² /моль	$\lg K_a$, (K_a , дм ³ /моль)	$R \cdot 10^{10}$, м	$\sigma_{\Lambda 0}$	Sum of dev sqv	Кількість конц-й	$c_i \cdot 10^3$, моль/л
1.1515	98.97±1.45	3.66±0.02	7.34	0.13242	0.01753	3	0.5474
1.8070	100.24±1.34	3.68±0.02	7.34	0.15544	0.04832	4	0.7534
1.8179	100.99±1.30	3.69±0.02	7.34	0.16683	0.08349	5	0.7493
3.0845	102.95±1.84	3.72±0.02	7.34	0.26898	0.28941	6	1.0801
3.7108	104.75±2.14	3.74±0.02	7.34	0.34261	0.58692	7	1.2090
5.7373	107.41±2.71	3.77±0.03	7.34	0.46847	1.3168	8	1.6124
7.1421	109.76±3.00	3.79±0.03	7.34	0.55189	2.1321	9	1.8402
13.227	113.84±3.89	3.83±0.03	7.34	0.74814	4.4777	10	2.7769
16.361	116.78±4.12	3.86±0.03	7.34	0.82832	6.175	11	3.1438
[18]	97.34	3.64	19.85			11	

Таблиця 2.6 Результати покрокових розрахунків граничної молярної електричної провідності, констант асоціації в іонні пари та дисперсія апроксимації для розчинів $\text{Bu}_4\text{NBPPh}_4$ в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76%) при 298.15 К

$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$	$\lg K_a$, (K_a , $\text{дм}^3/\text{моль}$)	$R \cdot 10^{10}$, м	$\sigma_{\Lambda_0} \cdot 10^1$	Sum of dev sqv $\cdot 10^1$	Кількість конц-й	$c_i \cdot 10^3$, моль/л
1.2238	80.80 $\pm$ 0.51	3.02 $\pm$ 0.01	9.73	0.65283	0.0421	3	0.9025
1.6614	81.50 $\pm$ 0.50	3.04 $\pm$ 0.01	9.73	0.94322	0.1779	4	1.1593
2.3001	81.99 $\pm$ 0.45	3.06 $\pm$ 0.01	9.73	1.11952	0.3760	5	1.5138
4.3770	82.22 $\pm$ 0.74	3.09 $\pm$ 0.02	9.73	2.42856	2.3592	6	2.5325
4.6811	83.57 $\pm$ 0.64	3.09 $\pm$ 0.01	9.73	2.40132	2.8832	7	2.6592
7.3745	84.23 $\pm$ 0.73	3.11 $\pm$ 0.01	9.73	3.03058	5.5106	8	3.8171
11.379	84.92 $\pm$ 0.82	3.12 $\pm$ 0.01	9.73	3.71864	9.6798	9	5.3706
[18]	84.07	3.17	19.10			9	

Таблиця 2.7 Результати покрокових розрахунків граничної молярної електричної провідності, констант асоціації в іонні пари та дисперсія апроксимації для розчинів LiClO_4 в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 15.88%) при 298.15 К

$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$	$\lg K_a$, (K_a , $\text{дм}^3/\text{моль}$)	$R \cdot 10^{10}$, м	$\sigma_{\Lambda_0} \cdot 10^2$	Sum of dev sqv $\cdot 10^2$	Кількість конц-й	$c_i \cdot 10^3$, моль/л
3.5782	87.58 $\pm$ 1.14	2.99 $\pm$ 0.02	10.02	11.5659	4.0131	5	2.05060
4.5232	87.50 $\pm$ 0.79	2.99 $\pm$ 0.02	10.02	10.0378	4.0303	6	2.46748
6.3250	87.35 $\pm$ 0.57	2.99 $\pm$ 0.01	10.02	9.08836	4.1299	7	3.21012
7.7680	87.28 $\pm$ 0.44	2.99 $\pm$ 0.01	10.02	8.34883	4.1822	8	3.76666
14.470	87.31 $\pm$ 0.35	2.99 $\pm$ 0.01	10.02	7.74161	4.1953	10	6.05521
15.409	87.15 $\pm$ 0.31	2.99 $\pm$ 0.01	10.02	7.77641	4.8378	11	6.36884
[18]	90.10	3.08	16.29			11	

Таблиця 2.8 Результати покрокових розрахунків граничної молярної електричної провідності, констант асоціації в іонні пари та дисперсія апроксимації для розчинів VCl_4 в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 15.88%) при 298.15 K

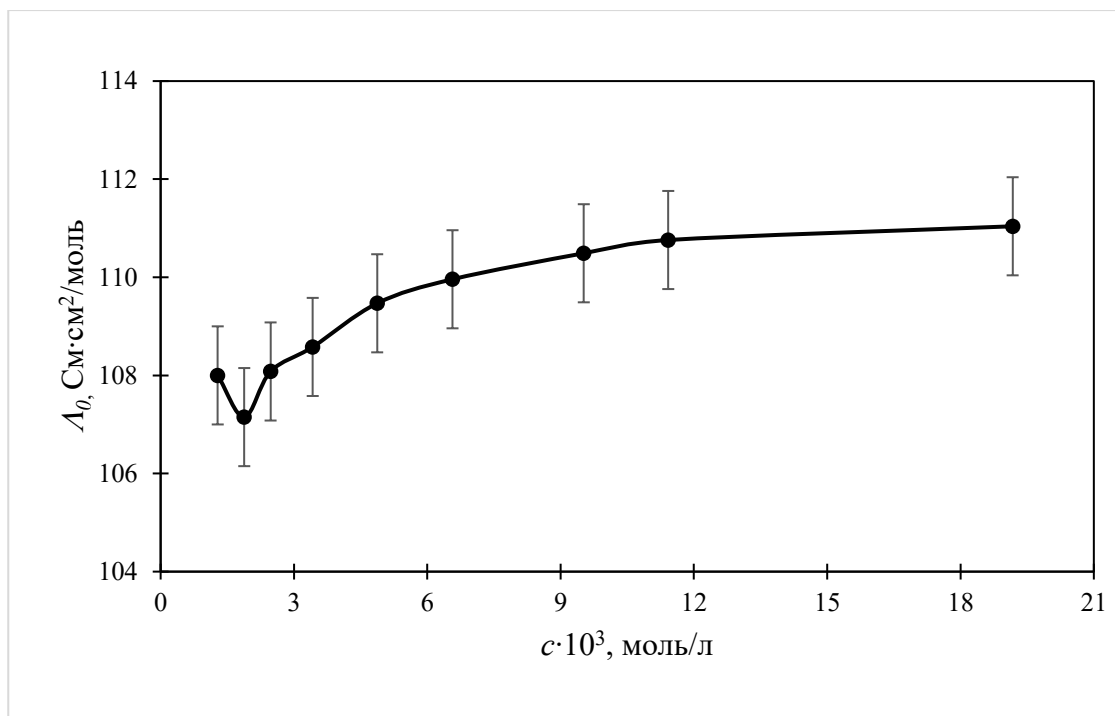
$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$	$\lg K_a$, (K_a , $\text{дм}^3/\text{моль}$)	$R \cdot 10^{10}$, м	$\sigma_{\Lambda_0} \cdot 10^1$	Sum of dev $\text{sqv} \cdot 10^1$	Кількість конц-й	$c_i \cdot 10^3$, моль/л
1.7934	80.48±2.36	3.54±0.04	6.75	1.55563	0.4840	4	1.06984
3.1616	81.30±1.67	3.55±0.02	6.75	1.36483	0.5588	5	1.15358
4.1059	82.35±1.47	3.57±0.02	6.75	1.40192	0.7862	6	1.36623
4.8443	83.58±1.55	3.58±0.02	6.75	1.63788	1.3413	7	1.50632
6.0086	84.33±1.42	3.59±0.02	6.75	1.64953	1.6326	8	1.73345
6.3305	84.98±1.36	3.60±0.02	6.75	1.69050	2.0005	9	1.77984
[18]	73.74	3.41	17.74			9	

Таблиця 2.9 Результати покрокових розрахунків граничної молярної електричної провідності, констант асоціації в іонні пари та дисперсія апроксимації для розчинів VCl_4 в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 15.88%) при 298.15 K

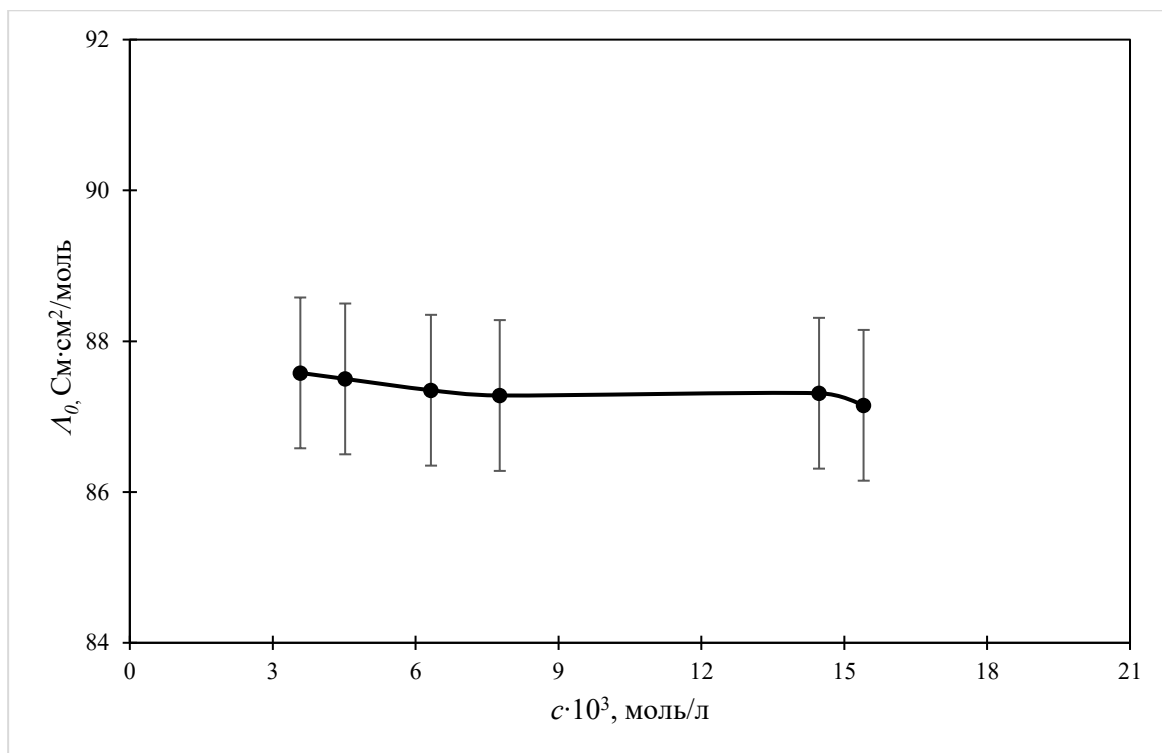
$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$	$\lg K_a$, (K_a , $\text{дм}^3/\text{моль}$)	$R \cdot 10^{10}$, м	$\sigma_{\Lambda_0} \cdot 10^1$	Sum of dev sqv	Кількість конц-й	$c_i \cdot 10^3$, моль/л
1.7233	87.27±0.79	3.08±0.02	7.34	1.50667	0.02270	3	1.09666
1.7924	87.08±0.53	3.07±0.01	7.34	1.17622	0.02767	4	1.13578
1.9201	87.22±0.44	3.07±0.01	7.34	1.05897	0.03364	5	1.19780
2.9912	87.99±0.74	3.09±0.01	7.34	2.03867	0.16625	6	1.68485
3.1510	88.22±0.65	3.10±0.01	7.34	1.95449	0.19100	7	1.74859
3.3640	88.40±0.60	3.10±0.01	7.34	1.88838	0.21396	8	1.83563
5.6672	89.35±0.90	3.12±0.01	7.34	3.09903	0.67228	9	2.71904
6.8858	90.26±1.08	3.14±0.02	7.34	3.98734	1.27190	10	3.11335
11.182	91.69±1.42	3.16±0.02	7.34	5.56181	2.78400	11	4.42640
11.940	92.66±1.51	3.18±0.02	7.34	6.21060	3.85720	12	4.56989
[18]	86.11	3.07	16.82			12	

Таблиця 2.10 Результати покрокових розрахунків граничної молярної електричної провідності, констант асоціації в іонні пари та дисперсія апроксимації для розчинів $\text{Bu}_4\text{NBPPh}_4$ в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 15.88%) при 298.15 К

$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$	$\lg K_a$, (K_a , $\text{дм}^3/\text{моль}$)	$R \cdot 10^{10}$, м	$\sigma_{\Lambda_0} \cdot 10^1$	Sum of dev $\text{sqv} \cdot 10^1$	Кількість конц-й	$c_i \cdot 10^3$, моль/л
1.3338	70.88 ± 0.96	2.61 ± 0.05	9.73	2.67887	0.71764	3	1.1062
2.0961	70.57 ± 0.56	2.59 ± 0.03	9.73	2.11119	0.89142	4	1.6654
2.9118	70.52 ± 0.38	2.59 ± 0.02	9.73	1.73375	0.90177	5	2.2252
3.0791	70.36 ± 0.34	2.58 ± 0.02	9.73	1.75655	1.2342	6	2.3466
3.8989	70.32 ± 0.28	2.58 ± 0.01	9.73	1.58460	1.2555	7	2.8840
5.0517	70.35 ± 0.24	2.58 ± 0.01	9.73	1.45248	1.2658	8	3.6034
5.9730	70.29 ± 0.21	2.58 ± 0.01	9.73	1.38929	1.3511	9	4.1656
8.7752	70.19 ± 0.20	2.57 ± 0.01	9.73	1.43935	1.6574	10	5.7925
10.800	70.15 ± 0.18	2.57 ± 0.01	9.73	1.37671	1.7058	11	6.9063
[18]	71.81	2.75	15.92			11	

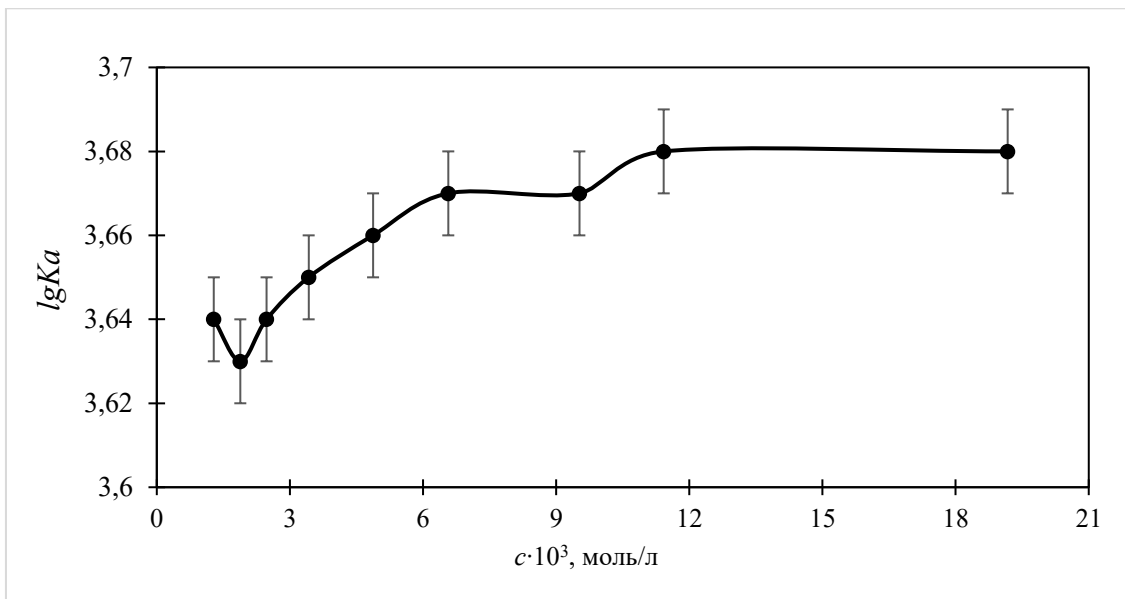


(a)

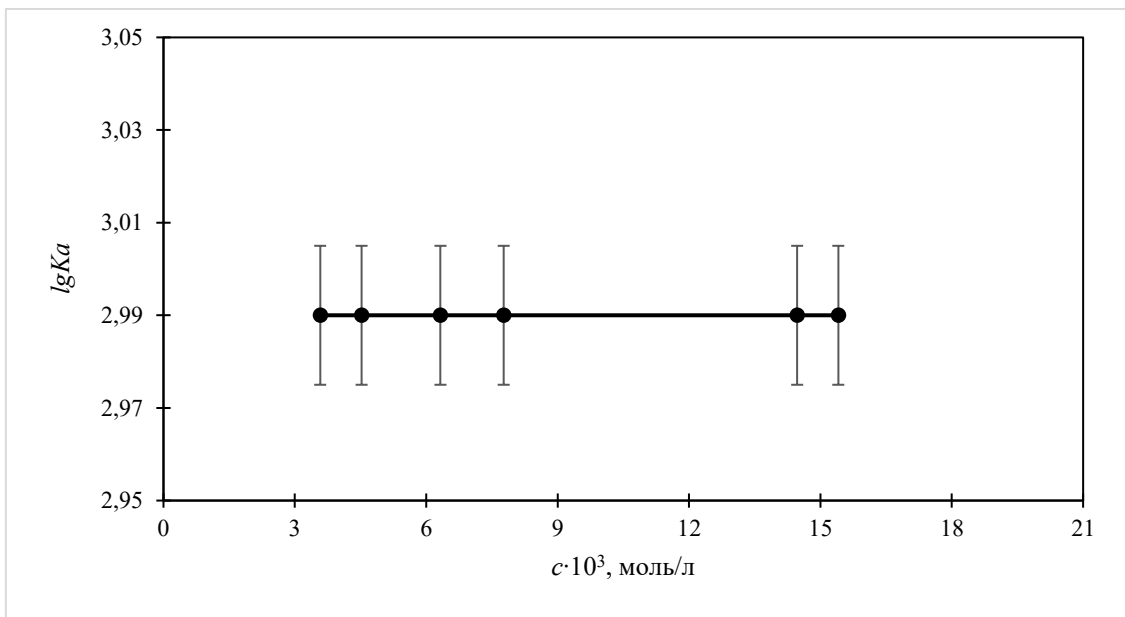


(б)

Рис. 2.1 Залежність граничної молярної електричної провідності розчинів LiClO_4 в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76% (а) та масовою часткою пропіленкарбонату 15.88% (б)) при 298.15 К від максимального значення концентрації розчину, взятої для розрахунків за рівновагою (2.1)

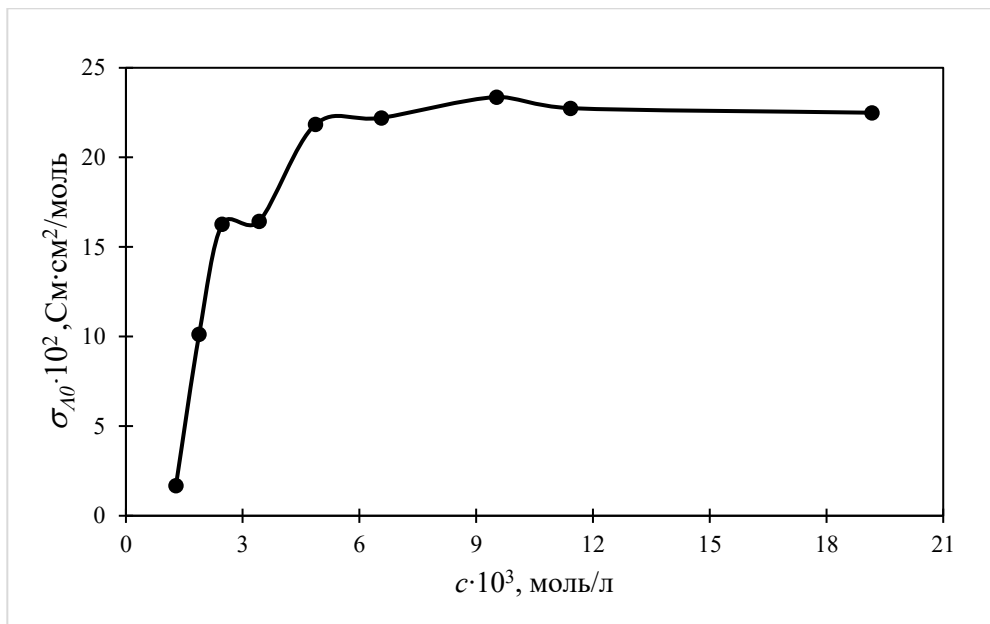


(a)

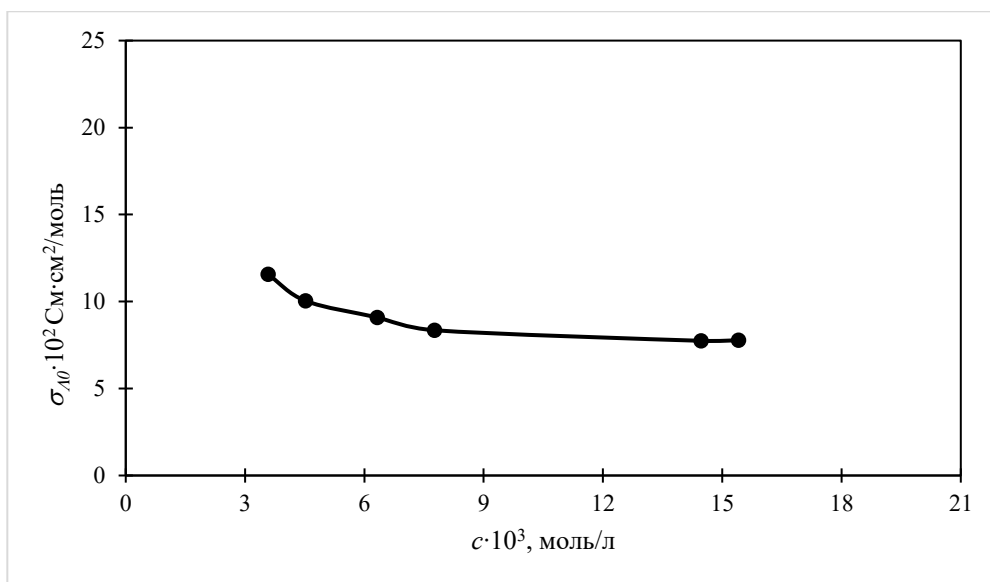


(б)

Рис. 2.2 Залежність констант асоціації розчинів LiClO_4 в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76% (a) та масовою часткою пропіленкарбонату 15.88% (б)) при 298.15 К від максимального значення концентрації розчину, взятої для розрахунків за рівновагою (2.1)

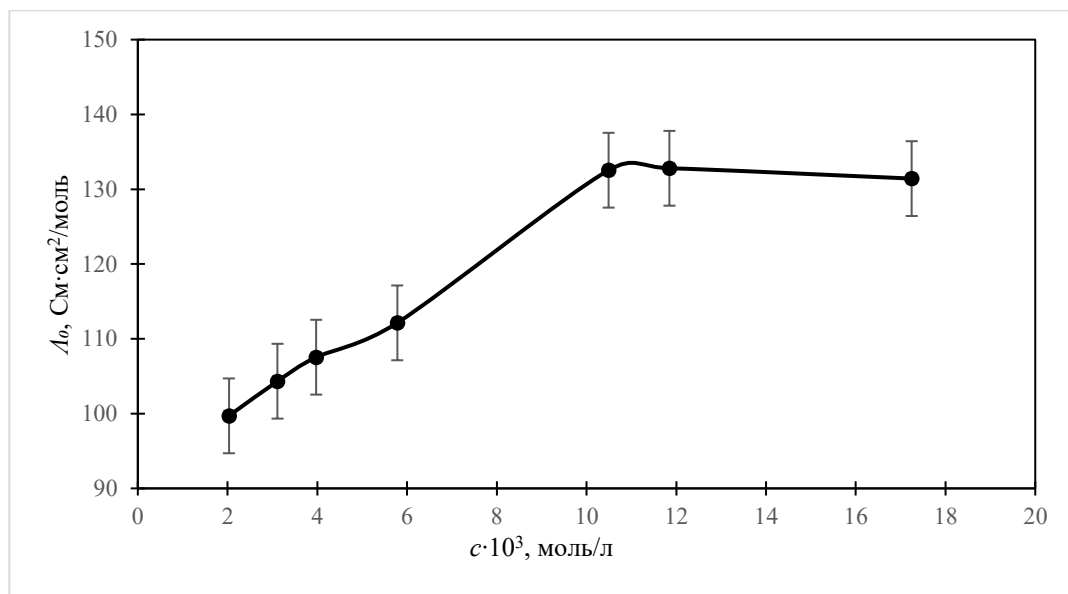


(a)

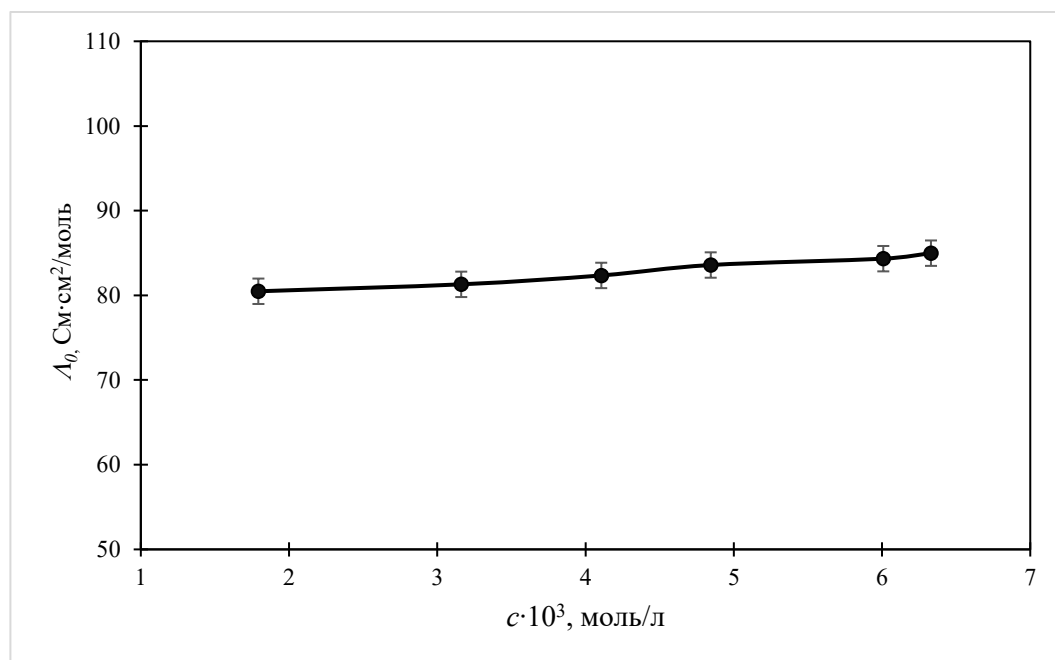


(б)

Рис. 2.3 Залежність дисперсії апроксимації розчинів LiClO_4 в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76% (a) та масовою часткою пропіленкарбонату 15.88% (б)) при 298.15 К від максимального значення концентрації розчину, взятої для розрахунків, взятої для розрахунків за рівновагою (2.1)

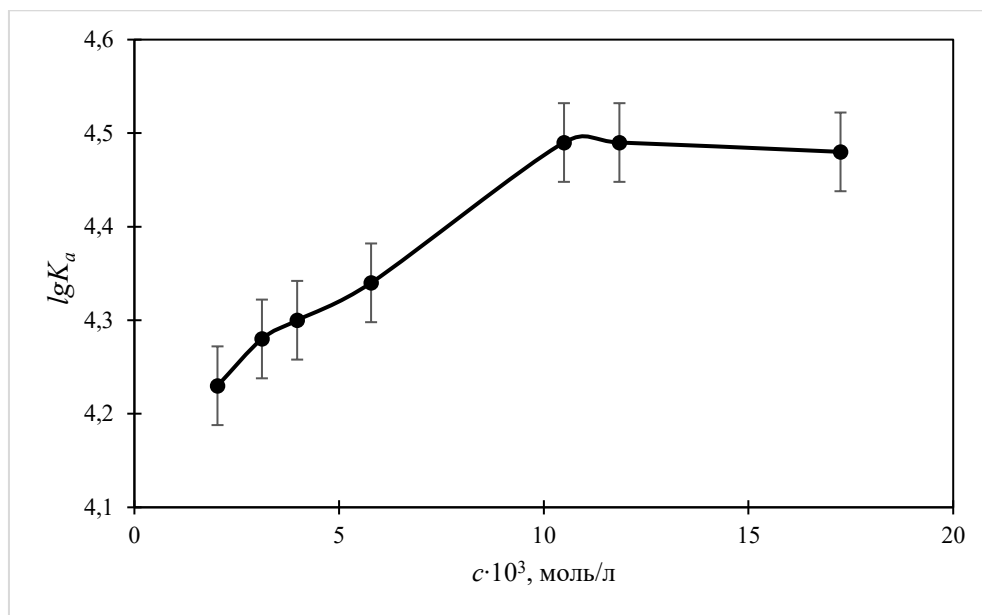


(a)

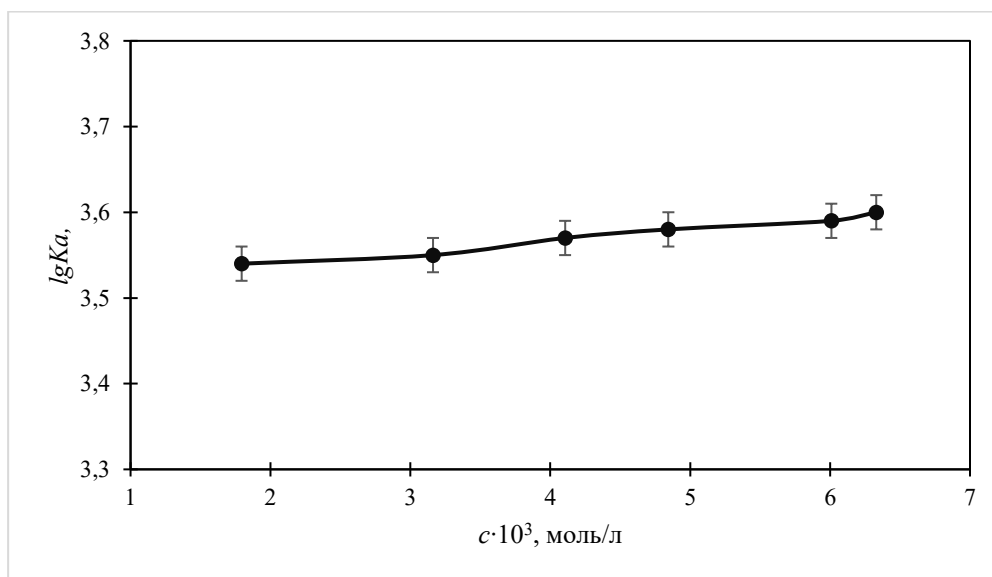


(б)

Рис. 2.4 Залежність граничної молярної електричної провідності розчинів Bu_4NCl в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76% (a) та масовою часткою пропіленкарбонату 15.88% (б)) при 298.15 К від максимального значення концентрації розчину, взятої для розрахунків за рівновагою (2.1)

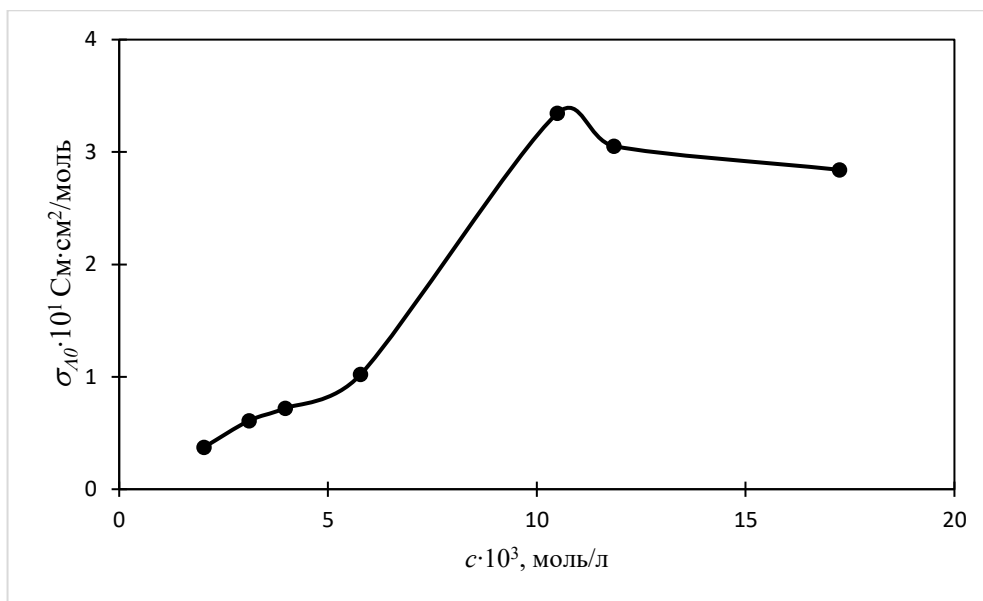


(a)

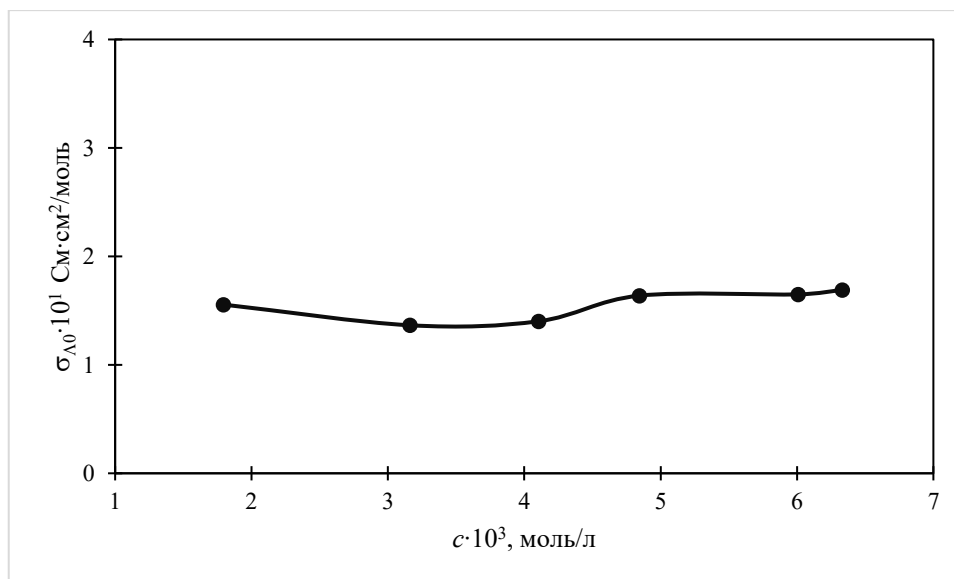


(б)

Рис. 2.5 Залежність констант асоціації розчинів Bu_4NCl в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76% (a) та масовою часткою пропіленкарбонату 15.88% (б)) при 298.15 К від максимального значення концентрації розчину, взятої для розрахунків за рівновагою (2.1)

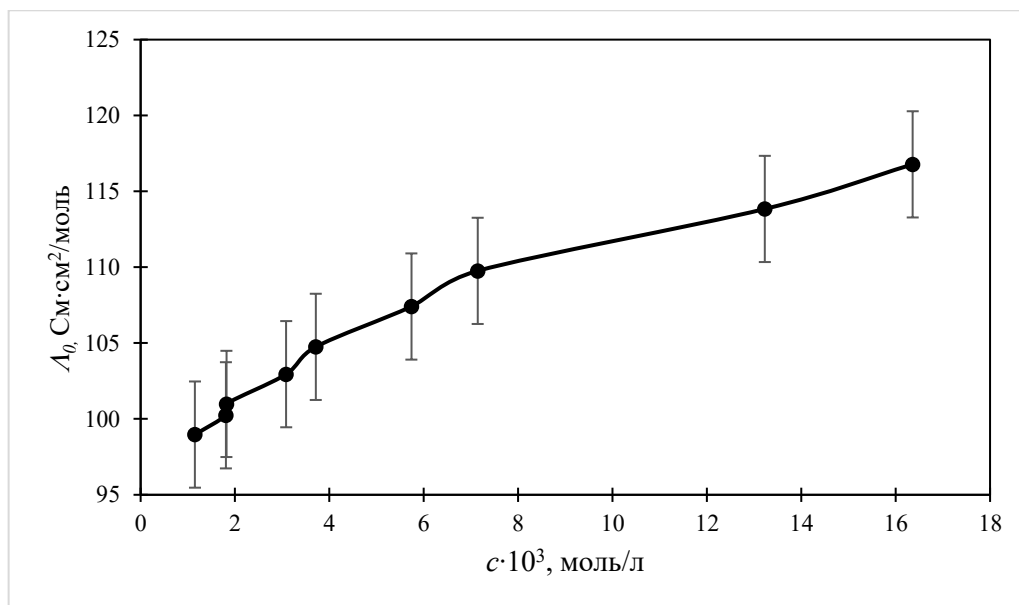


(a)

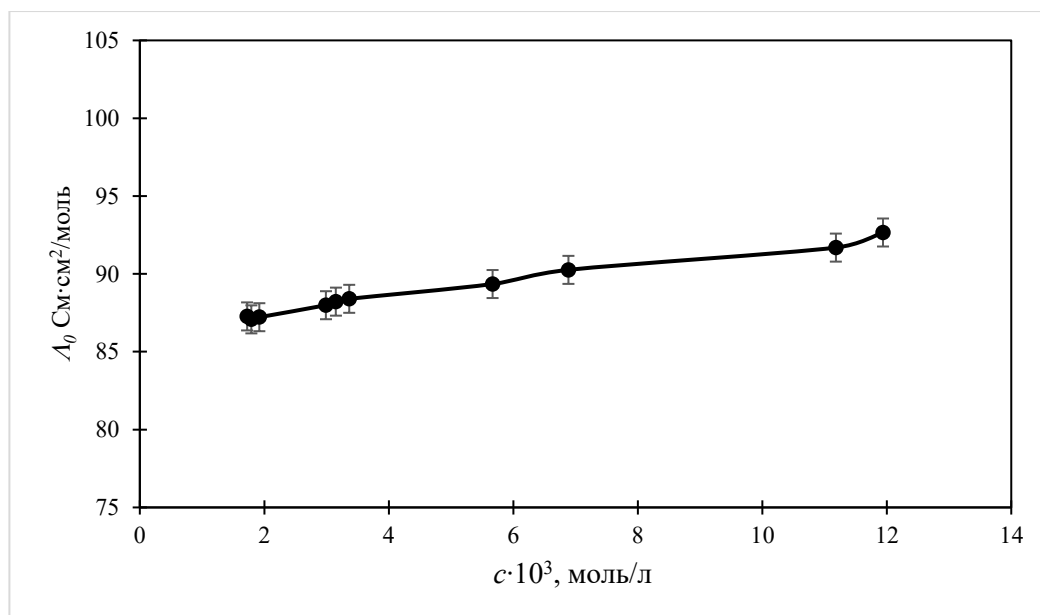


(б)

Рис. 2.6 Залежність дисперсії апроксимації розчинів Bu_4NCl в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76% (a) та масовою часткою пропіленкарбонату 15.88% (б)) при 298.15 К від максимального значення концентрації розчину, взятої для розрахунків, взятої для розрахунків за рівновагою (2.1)

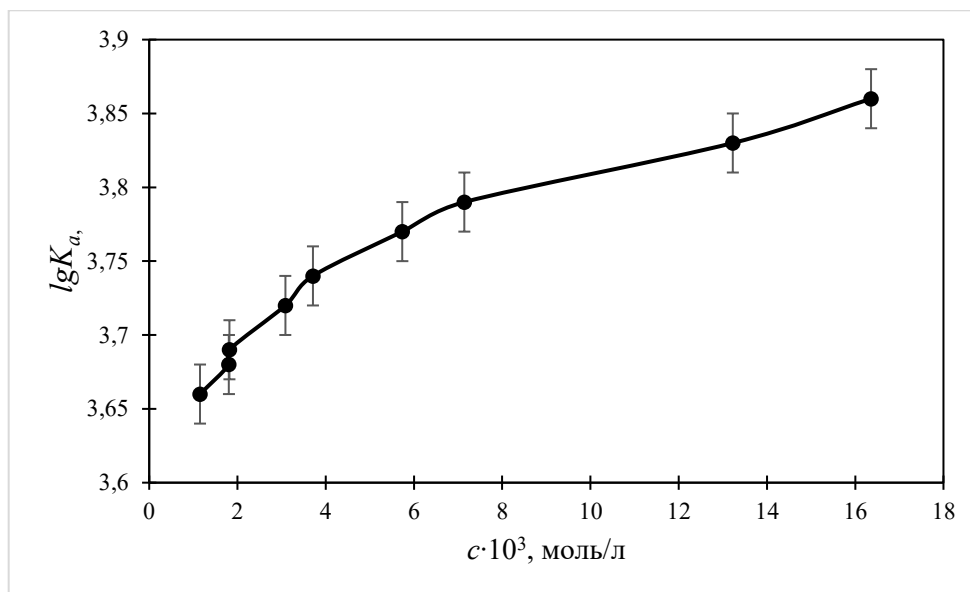


(a)

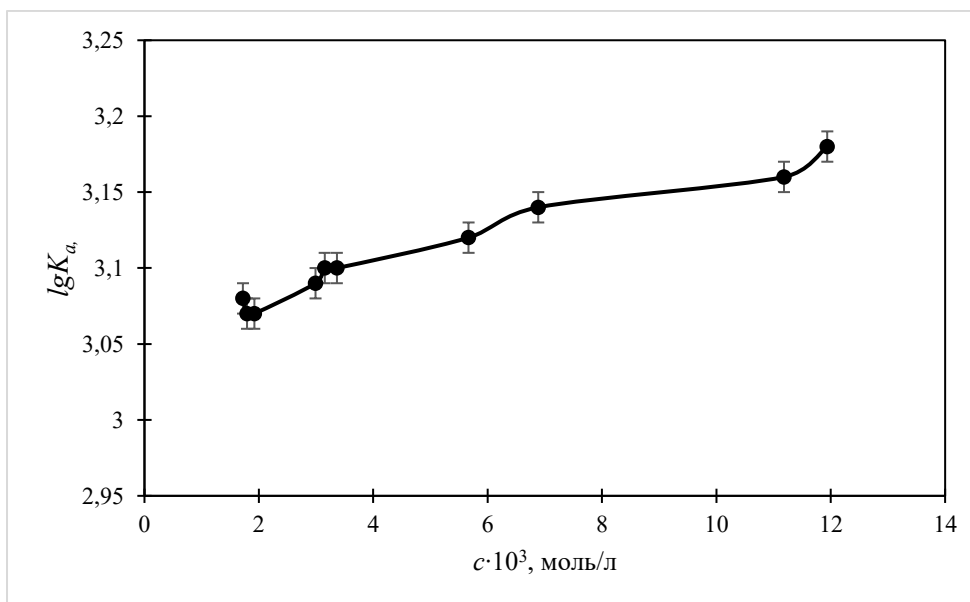


(б)

Рис. 2.7 Залежність граничної молярної електричної провідності розчинів Bu_4NClO_4 в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76% (а) та масовою часткою пропіленкарбонату 15.88% (б)) при 298.15 К від максимального значення концентрації розчину, взятої для розрахунків за рівновагою (2.1)

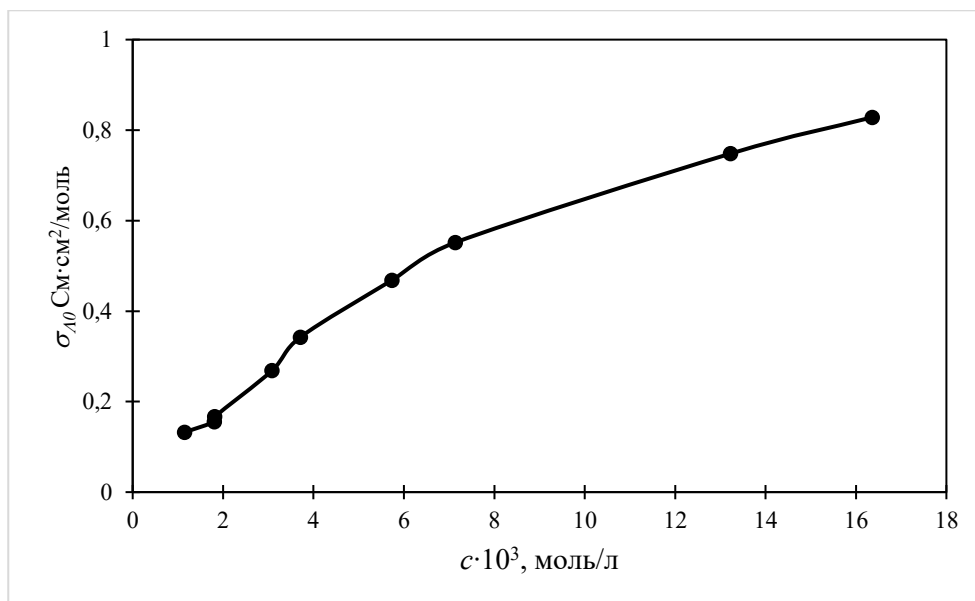


(a)

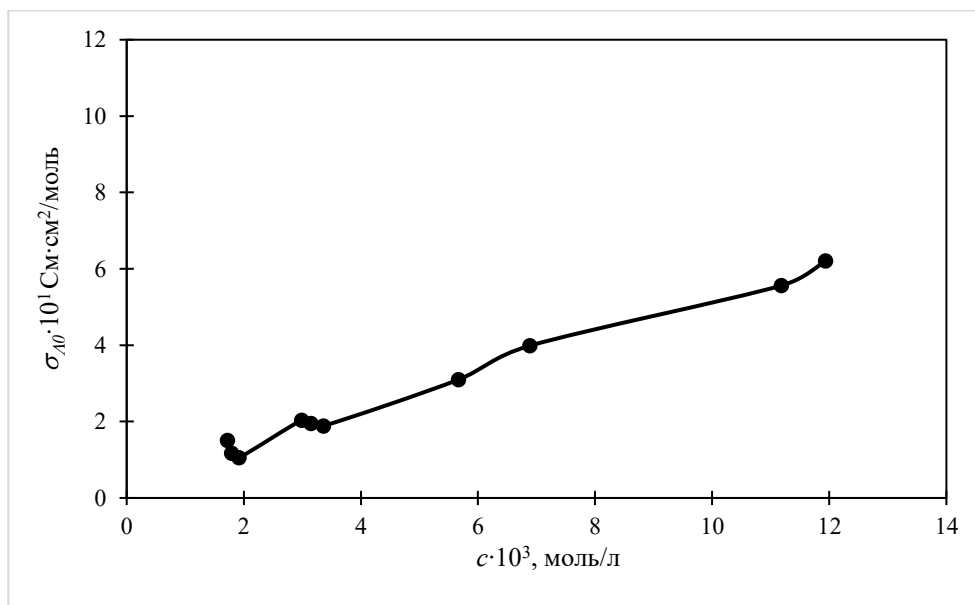


(б)

Рис. 2.8 Залежність констант асоціації розчинів Bu_4NClO_4 в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76% (a) та масовою часткою пропіленкарбонату 15.88% (б)) при 298.15 К від максимального значення концентрації розчину, взятої для розрахунків за рівновагою (2.1)

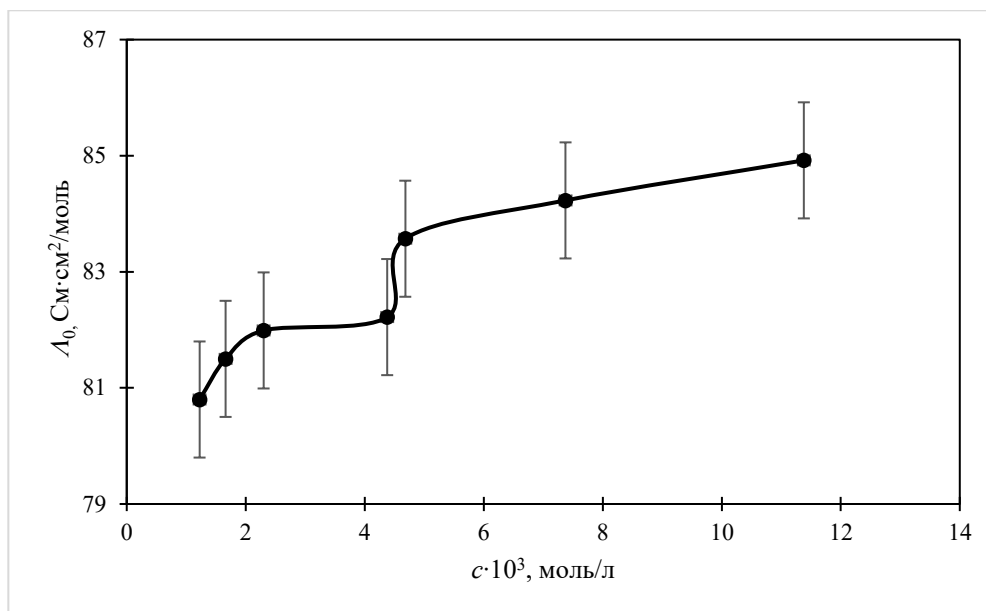


(a)

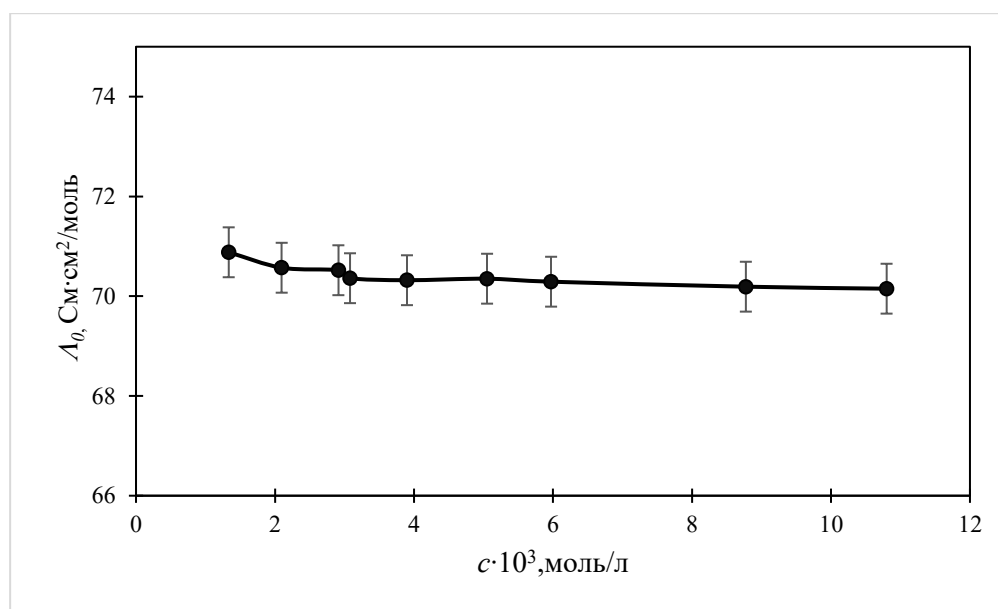


(б)

Рис. 2.9 Залежність дисперсії апроксимації розчинів Bu_4NClO_4 в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76% (a) та масовою часткою пропіленкарбонату 15.88% (б)) при 298.15 К від максимального значення концентрації розчину, взятої для розрахунків, взятої для розрахунків за рівновагою (2.1)

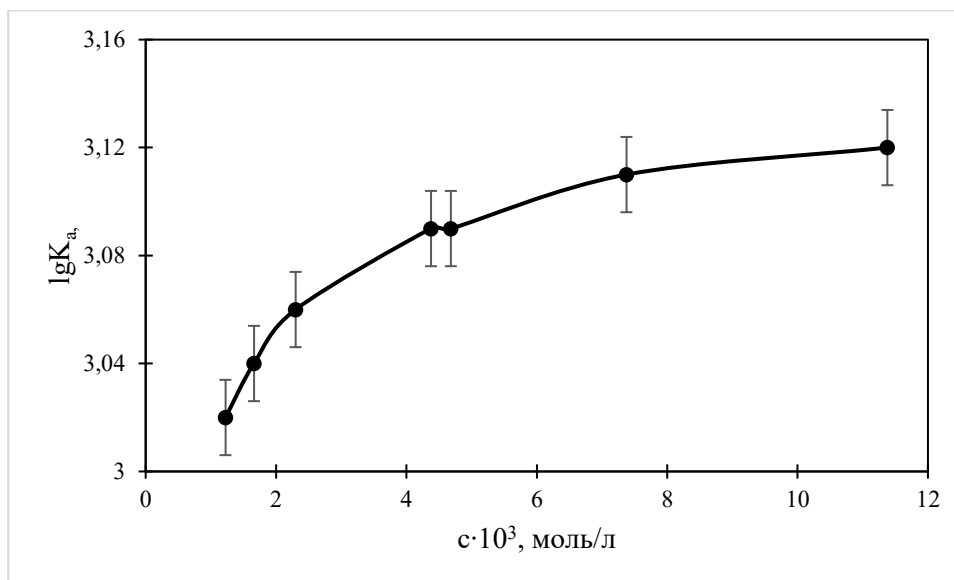


(a)

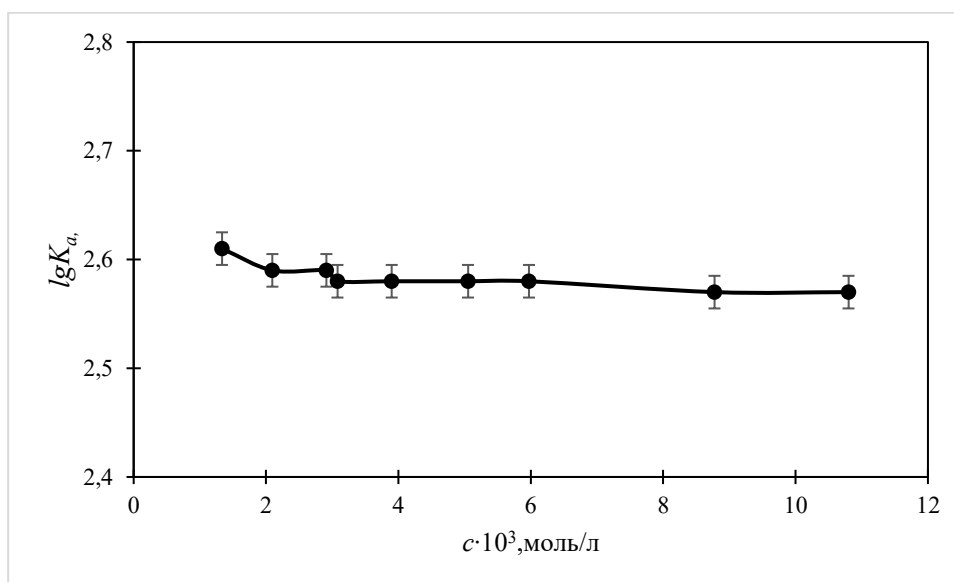


(б)

Рис. 2.10 Залежність граничної молярної електричної провідності розчинів Bu_4NBPh_4 в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76% (a) та масовою часткою пропіленкарбонату 15.88% (б)) при 298.15 К від максимального значення концентрації розчину, взятої для розрахунків за рівновагою (2.1)

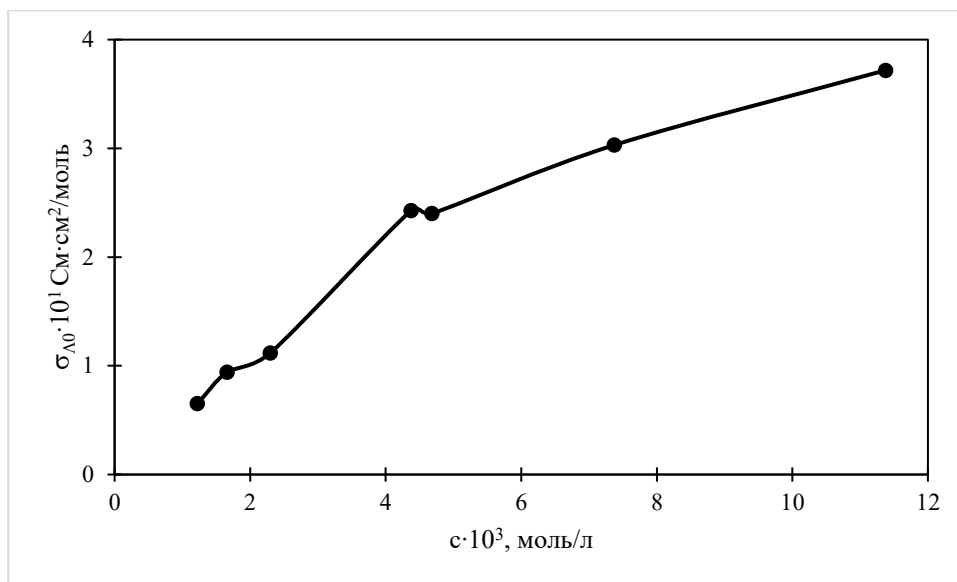


(a)

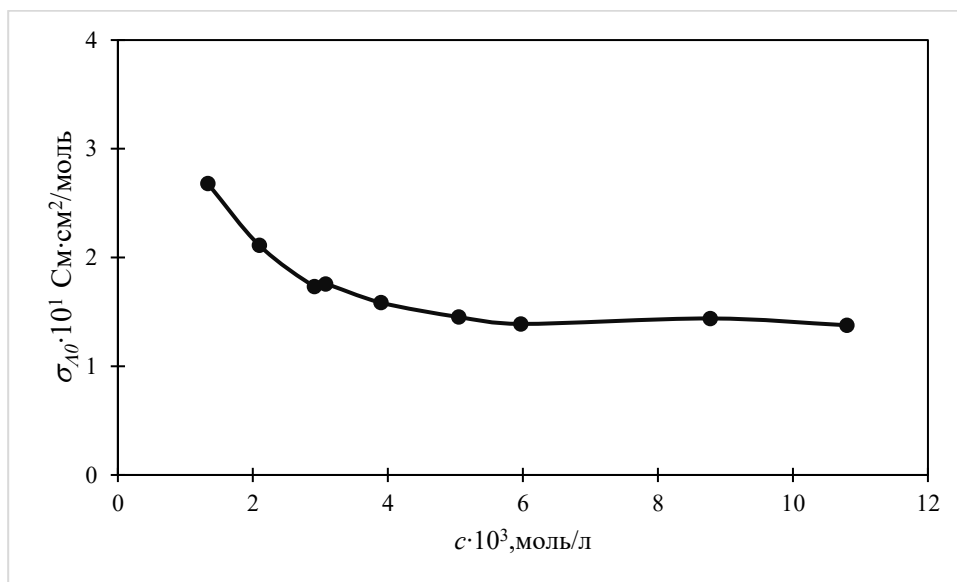


(б)

Рис. 2.11 Залежність констант асоціації розчинів $\text{Bu}_4\text{NBPPh}_4$ в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76% (a) та масовою часткою пропіленкарбонату 15.88% (б)) при 298.15 К від максимального значення концентрації розчину, взятої для розрахунків за рівновагою (2.1)



(a)

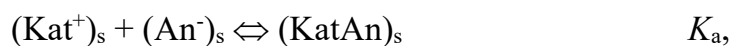


(б)

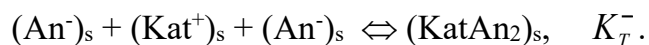
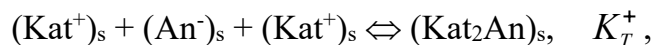
Рис. 2.12 Залежність дисперсії апроксимації розчинів Bu_4NBPh_4 в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76% (a) та масовою часткою пропіленкарбонату 15.88% (б)) при 298.15 К від максимального значення концентрації розчину, взятої для розрахунків, взятої для розрахунків за рівновагою (2.1)

Як видно з табл. 2.3-2.10 та рис. 2.1-2.12:

- початкові наближення з граничної молярної електричної провідності не впливають на оптимізовані значення Λ_0 ;
- початкові наближення для константи асоціації не впливають на оптимізовані значення K_a ;
- для розчинів LiClO_4 , Bu_4NCl , Bu_4NClO_4 , та Bu_4NBPh_4 у змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 15.88 %) всі параметри (Λ_0 , $\lg K_a$, σ_A) мало змінюються зі збільшенням концентраційного інтервалу, взятого для розрахунків;
- починаючи з найменшої дослідженої концентрації у розчинах LiClO_4 , Bu_4NCl , Bu_4NClO_4 , та Bu_4NBPh_4 у змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76%) всі параметри починають різко змінюватися, що може вказувати на некоректність вибору рівноваги асоціації (2.1) у розчиннику з низьким значенням діелектричної провідності ($\varepsilon < 15$)



та на необхідність врахування утворення іонних трійників (2.2а-2.2б):



2.2 Розрахунки граничної молярної електричної провідності іонних трійників (Λ_{0T}) та констант асоціації іонів в іонні трійники ($\lg K_T$) в розчинах LiClO_4 , Bu_4NCl , Bu_4NClO_4 та Bu_4NBPh_4 у змішаному розчиннику диметоксиетан (ДМЕ)-пропіленкарбонат (ПК) при температурі 298.15 К

Максимальна іонна концентрація в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76%), з якої треба враховувати утворення іонних трійників (за Лі-Уітоном) [19-21]:

$$c_i = 9.1 \cdot 10^{-15} \cdot (\varepsilon T)^3 = 9.1 \cdot 10^{-15} \cdot (11.73 \cdot 298.15)^3 = 3.89 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Максимальна концентрація в змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76%), з якої треба враховувати утворення іонних трійників (за Фуоссом) [24, 25]:

$$c_{max} = 3.2 \cdot 10^{-7} \cdot \varepsilon^3 = 3.2 \cdot 10^{-7} \cdot (11.73)^3 = 5.17 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Дані межі утворення іонних трійників охоплюють мінімальні досліджувані концентрації, тому експериментальні кондуктометричні дані були обраховані з урахуванням утворення іонних трійників (2.2а-2.2б). Для розрахунків використовували рівняння Лі-Уітона для складноасоційованих електролітів [21] та методику розрахунків описану в [26].

Початкові наближення при розрахунках (табл. 6) задавали наступним чином:

- для граничної молярної електричної провідності іонів (Λ_0) як сума граничних іонних молярних електричних провідностей ($\Lambda_0 = \lambda_0^i(\text{Kat}^+) + \lambda_0^i(\text{An}^-)$) (табл. 2.1) [18];
- для граничної молярної електричної провідності іонних трійників від третини до двох третин від граничної молярної електричної провідності $\Lambda_{0T} = 1/3 \Lambda_0$);
- для констант асоціації в іонні пари брали значення K_a з [18];
- для констант асоціації в іонні трійники задавали приблизно як третину від K_a ;

- числа переносу для катіонів задавали як $t_D^+ = \frac{\lambda_0^i(Kat^+)}{\Lambda_0(KatAn)}$;
- числа переносу для позитивно заряджених іонних трійників задавали як 0.4 для тетрабутиламонієвих солей та 0.45 для солей літію [26];
- параметр найбільшого наближення іонів задавали за моделлю Бартеля (2.8) – (2.9) [17] як $R=r^++r^-$ для тетрабутиламонієвих солей та $R=r^+ + r^-+2r_s$ для солей літію. Діаметр молекули розчинника розраховували із молярного об'єму (2.10)-(2.11).

Початкові наближення, які використовували для розрахунків граничної молярної електричної провідності іонів та іонних трійників та констант асоціації іонів в іонні пари та іонні трійники в розчинах солей літію та тетрабутиламонію у змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76 %) наведені в табл. 2.11.

Таблиця 2.11 Початкові наближення, які використовували для розрахунків граничної молярної електричної провідності іонів та іонних трійників та констант асоціації іонів в іонні пари та іонні трійники в розчинах солей літію та тетрабутиламонію у змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76 %)

Сіль	$\Lambda_0 \cdot 10^4$, См ² ·моль	$R \cdot 10^{10}$, м	t_{D+}	t_{T+}	lgK_a	lgK_T	$\Lambda_{0T}=1/3\Lambda_0$ (0.19 Λ_0)	$\Lambda_{0T}=2/3\Lambda_0$ (0.37 Λ_0)
LiClO ₄	110.18	10.0	0.50	0.45	3.68	1.22	36.76	73.45
Bu ₄ NCl	92.86	6.75	0.45	0.4	4.15	1.38	30.95	61.91
Bu ₄ NClO ₄	97.37	7.34	0.43	0.4	3.64	1.21	34.46	64.91
Bu ₄ NBPh ₄	84.08	9.73	0.50	0.4	3.17	1.06	28.03	56.05

Результати розрахунків граничної молярної електричної провідності для іонів (сумарної) (Λ_0) та іонних трійників (сумарної) (Λ_{0T}) та констант асоціації іонів в іонні пари (K_a) та іонні трійники (K_T) наведені в таблиці 2.12.

Таблиця 2.12. Результати розрахунків граничної молярної електричної провідності та констант асоціації іонів до іонних пар та іонних трійників в розчинах солей літію та тетрабутиламонію в змішаному розчиннику ДМЕ-ПК (з масовою часткою ПК 10.76 %) при 298.15 К

Електроліт, (Програма для розрахунків) (Рівновага асоціації)	$\Lambda_0 \cdot 10^4$, См·м ² /моль	$\lg K_a$, (K_a , дм ³ /моль)	$\Lambda_{0T} \cdot 10^4$, См·м ² /моль	$\lg K_T$, (K_T , дм ³ /моль)	$R \cdot 10^{10}$, м	t_D^+	t_T^+	$\sigma_A \cdot 10^1$
LiClO ₄ (TRIPLE)(2)	95.37±2.53	3.35±0.08	73.52±1.96 (0.77 Λ_0)	2.15±0.38	9.84	0.50	0.45	0.15
(LOPT)(1) [18] (1)	110.76±0.97 110.17	3.68±0.01 3.68			9.84 19.49			2.27
Bu ₄ NCl (TRIPLE)(2)	88.78±12.91	3.96±0.12	38.44±2.06 (0.43 Λ_0)	2.96±0.53	6.75	0.45	0.40	1.11
(LOPT)(1) [18] (1)	131.42±8.52 92.85	4.48±0.05 4.15			6.75 23.89			2.84
Bu ₄ NClO ₄ (TRIPLE)(2)	80.53±2.30	3.07±0.10	84.72±1.01 (1.05 Λ_0)	2.90±0.10	7.34	0.43	0.40	2.04
(LOPT)(1) [18] (1)	116.78±4.12 97.34	3.86±0.03 3.64			7.34 23.89			8.28
Bu ₄ NBPh ₄ (TRIPLE)(2)	78.62±0.00	2.74±0.15	44.14±0.23 (0.56 Λ_0)	—	9.73	0.50	0.40	1.99
(LOPT)(1) [18] (1)	84.92±0.82 84.07	3.12±0.01 3.17			9.73 23.89			3.72

Як можна бачити з таблиці 2.12, дисперсія апроксимації при розрахунках з урахуванням утворення іонних трійників (рівновага (2.2а – 2.2б)) менша за відповідну величину при проведенні розрахунків (за рівновагою (2.1)) без урахування іонних трійників.

3 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Розраховані значення граничної молярної електричної провідності досліджених солей літію та тетрабутиламонію в змішаному розчиннику ДМЕ-ПК (з масовою часткою ПК 10.76 %) (табл. 2.12) відрізняються від початкових наближень та зменшуються з ростом радіуса катіона, що може бути зумовлено меншою рухливістю більших за розміром частинок.

Розраховані значення граничних молярних електричних провідностей іонних трійників відрізняються від значень $\Lambda_{oT}=1/3\Lambda_o$ ($0.19\Lambda_o$) або $\Lambda_{oT}=2/3\Lambda_o$ ($0.38\Lambda_o$), як пропонується та прийнято в літературі, а змінюються в межах від 0.43 до 1.05.

Розраховані значення констант асоціації в іонні пари для тетрабутиламонієвих солей також не значно, але зменшуються з ростом радіуса аніона, що може бути спричинене зменшенням густини негативного заряду на поверхні малосольватованих частинок тетрабутиламонію.

Розраховані значення констант асоціації в іонні трійники (K_T) дещо нижчі, за розраховані значення констант асоціації іонів в іонні пари (K_a). Однак при розрахунках не вдалося отримати фізично розумної величини константи асоціації іонів в іонні трійники для розчинів Bu_4NBPh_4 у суміші диметоксиетану з пропіленкарбонатом (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76 %).

3.1 Некулонівські короткодійні взаємодії в розчинах солей літію та тетрабутиламонію в змішаних розчинниках диметоксиетану та пропіленкарбонату

Порівняння експериментальних констант асоціації іонів в іонні пари з теоретично розрахованими за рівнянням Ебелінга (3.1) [27, 28]

$$K_A^E = 8\pi a^3 \frac{N_A}{1000} \sum_{m=2}^{\infty} \frac{b^{2m}}{(2m)!(2m-3)} \quad (3.1)$$

Та використовуючи вираз для парного міжіонного потенціалу з урахуванням сольватаційних ефектів (3.2)

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_a^\infty r^2 \omega(r) \exp\left(\frac{U_{ij}^{Кул.}(r)}{k_B T} - \frac{U_{ij}^*(r)}{k_B T}\right) dr \quad (3.2)$$

де U_{ij}^* - некулонівська складова парного потенціалу.

Для врахування некулонівських взаємодій використовували модель квадратичного некулонівського потенціалу (3.3)

$$K_A^{експер} = \frac{4\pi N_A}{1000} \left\{ \exp\left(-\frac{d_{ij}}{k_B T}\right) \int_a^R r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{ij}^{Кул.}(r)}{k_B T}\right) dr + \int_R^\infty r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{ij}^{Кул.}(r)}{k_B T}\right) dr \right\} \quad (3.3)$$

Квадратичний потенціал обраховували за рівнянням (3.4):

$$\exp\left(-\frac{d_{ij}}{k_B T}\right) = [K_A^{експер} - K_A^{Кул.}(R)] / [K_A^{Кул.}(a) - K_A^{Кул.}(R)], \quad (3.4)$$

де $K_A^{експер.}$ – експериментальна константа асоціації;

$K_A^{Кул.}$ – теоретично розрахована константа асоціації.

Результати розрахунків короткодійчих некулонівських потенціалів ($d_{\pm}/k_B T$) та енергії Гіббса ($\Delta_A G_{+-}^* = d_{+-} \cdot N_A$) некулонівських міжіонних взаємодій солей літію та тетрабутиламонію у змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76 %) наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 Результати розрахунків короткодійючих некулонівських потенціалів солей літію та тетрабутиламонію у змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10.76 %) при 298.15K

Електроліт	$a=(r^++r) \cdot 10^{10}$, м	$d_s \cdot 10^{10}$, м	$lg K_A^{експер.}$	$lg K_A^{Кул.}$	$d_{\pm}/k_B T$	ΔG^* , кДж/моль
LiClO ₄	3.18	6.88	3.35	2.42	3.7666	9.3356
Bu ₄ NCl	6.75	6.88	3.96	2.76	-2.538	-6.2916
Bu ₄ NClO ₄	7.34	6.88	3.07	2.44	-0.5414	-1.3420
Bu ₄ NBPh ₄	9.73	6.88	2.74	2.02	-0.3318	-0.8225

Як видно з табл. 3.1 для всіх досліджених тетрабутиламонієвих солей короткодійючий некулонівський потенціал має від'ємні значення, які збільшуються з ростом радіуса аніона.

Від'ємне значення некулонівського потенціалу вказує на додаткову до кулонівської асоціацію іонів за рахунок короткодійючого притягування між іонами в області їх сольватних оболонок.

Позитивне значення короткодійючого потенціалу (як у LiClO₄) означає відштовхування в області перекривання сольватних оболонок іонів.

3.2 Параметр відстані в іонних трійниках

З використанням рівняння для константи асоціації іонів в іонні трійники (3.5) (рівняння Дельсигноре) [29]

$$K_T = 2 \cdot 10^{-3} \cdot \pi N_A a_3^3 Q b^{3/2} \quad (3.5)$$

$$\text{де } Q = \sum_n Y^{(n-(5/2))} / \left((n-5/2) n! \right)_2^b; \quad b = \mu e / a_3^2 \epsilon k_B T; \quad Y = \mu e / \epsilon k_B r^2 T$$

a_3 - відстань між центром іона та диполя іонної пари;

Q - інтеграл, отриманий в точній формі за допомогою розкладання в ряд для непарних n (до $n=15$)

були розраховані значення параметра відстані в іонних трійниках (a_3). Розраховані значення параметра відстані в іонних трійниках наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 Результати розрахунків параметра найбільшого наближення іонів в іонних трійниках в розчинах солей літію та тетрабутиламонію в змішаному розчиннику ДМЕ-ПК (з масовою часткою ПК 10.76 %) при 298.15 К

Електроліт	$a_D \cdot 10^{10}$, м	$a_T \cdot 10^{10}$, м	$\lg K_{T(\text{exper.})}$, (Ka, дм ³ /моль)	Рівняння Дельсигноре- Фарбера- Петруччі: $a_T \cdot 10^{10}$, м
LiClO ₄	3.18	4.77	2.15±0.38	3.58
Bu ₄ NCl	6.75	10.13	2.96±0.53	5.06
Bu ₄ NClO ₄	7.34	11.01	2.90±0.10	5.34

Параметр відстані в іонних трійниках (a_3), менший за параметр відстані, даний в роботах Фуосса для контактних іонних трійників ($a_T=1.5(r^++r^-)$), що може свідчити на користь того, що в даному змішаному розчиннику літій перхлорат як і тетрабутиламонієві солі утворюють переважно контактні іонні трійники.

Отримані результати корелюють з описаними в літературі висновками щодо асоціації в іонні трійники тетрабутиламонієвих солей в неводних апротонних розчинниках як метилформіат [30], етилацетат [26] та ін.

ОХОРОНА ПРАЦІ

1. Монітор комп'ютера слід розташовувати таким чином, щоб відстань між екраном і очима користувача становила 600-700 мм, залежно від діагоналі екрана.
2. Клавіатуру варто розміщувати на робочій поверхні або окремому столі на відстані 100-300 мм від краю зі сторони користувача. Її положення та кут нахилу можуть регулюватися відповідно до уподобань користувача, зазвичай у межах 5-15. Важливо забезпечити стійкість клавіатури та уникати її хитання.
3. Системний блок необхідно встановлювати на рівній і твердій поверхні, наприклад, на столі. Використання хитких підставок чи нахилених площин для розміщення комп'ютера та оргтехніки неприпустиме.
4. Обладнання слід розміщувати на певній відстані від стін або перегородок. Не можна перекривати вентиляційні отвори пристрою сторонніми предметами, щоб забезпечити належний повітрообмін.
5. Розетка для підключення ПК має знаходитися у зручному та доступному місці, що дозволяє за потреби швидко його вимкнути. Використання подовжувачів небажане.
6. Рекомендована тривалість безперервної роботи за комп'ютером не повинна перевищувати 2 години. Після цього слід організувати 15-хвилинну перерву.

ВИСНОВКИ

1. Використовуючи літературні дані кондуктометричних експериментів, проведено покрокові розрахунки (зі збільшенням концентрації електроліту) граничної молярної електропровідності та констант асоціації для розчинів солей: літію перхлорату, тетрабутиламонію хлориду, перхлорату і тетрафенілборату у змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (з масовою часткою пропіленкарбонату 10,76 % та 15,88 %). Установлено, що в суміші з вмістом 10,76 % пропіленкарбонату в досліджуваних інтервалах концентрацій необхідно враховувати не лише асоціацію іонів у іонні пари, але й утворення іонних трійників.

2. На основі експериментальних даних щодо концентраційної залежності електричної провідності для розчинів солей (літій перхлорату, тетрабутиламоній хлориду, перхлорату та тетрафенілборату) у змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (із масовою часткою пропіленкарбонату 10.76%), були визначені значення граничної молярної електричної провідності іонів та іонних трійників, а також константи асоціації іонів в іонні пари й трійники при температурі 298.15 К.

3. З'ясовано, що співвідношення граничних молярних електричних провідностей іонних трійників до граничних молярних електричних провідностей іонів у розчинах солей літію та тетрабутиламонію в зазначеному змішаному розчиннику не відповідають значенням $1/3$ або $2/3$, як це раніше зазначалося у літературі.

4. Виявлено, що під час асоціації іонів тетрабутиламонію з хлорид-, перхлорат- та тетрафенілборат-іонами у дослідженому змішаному розчиннику некулонівський компонент міжіонної взаємодії має від'ємне значення, пов'язане з додатковим притягуванням у зоні перекривання сольватних оболонок іонів. У випадку іонів літію та перхлорат-іонів некулонівський компонент навпаки є додатнім, що зумовлено відштовхуванням у зоні перекривання їхніх сольватних оболонок.

5. Також встановлено, що міжіонні відстані в трійниках LiClO_4 , Bu_4NCl і Bu_4NClO_4 у змішаному розчиннику диметоксиетан-пропіленкарбонат (із масовою

часткою пропіленкарбонату 10.76%) є меншими за $1.5 \cdot (r^+ + r^-)$. Це свідчить про переважне формування контактних іонних трійників.

Студент



Хирна І. О. _

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ, ВИКЛАДЕНІ В КВАЛІФІКАЦІЙНІЙ РОБОТІ
МАГІСТРА, ДОКЛАДЕНІ ТА ОПУБЛІКОВАНІ:

1. Хирна І.О., Панченко В.Г., Калугін О.М. Ідентифікація іонних трійників у розчинах натрій іодиду та літій бромиду в октан-1-олі за результатами кондуктометричного експерименту. XVI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразинські читання - 2024». м.Харків. 30 квітня 2024 року. Харків, Ред.; ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2024; с. 51-53.
2. Хирна І.О., Панченко В.Г., Калугін О.М. Електрична провідність та іонна асоціація тетрабутиламонієвих солей у суміші диметоксиетан-пропіленкарбонат. XVII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразинські читання - 2025». м. Харків. 29 квітня 2025 року. Харків, Ред.; ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2025; с. 135-136.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Лебідь В. І. Фізична хімія. Х.: Фоліо. **2005**, 476 с.
2. Bockris J., Reddy A., Gamboa-Aldeco M. Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrodics. *Springer US*. **1998**, 763.
3. Marcus Y., Hefter G. Ion pairing. *Chemical reviews* **2006**, 106 (11), 4585-4621.
4. Torriero A. J. Electrochemistry in Ionic Liquids: Volume 2: Applications. *Springer*. **2015**, 623.
5. Aurbach D. Nonaqueous Electrochemistry. *New York: Marcel Dekker*. **1999**, 602.
6. Roy S., Baer M. D., Mundy C. J., Schenter G. K. Marcus theory of ion-pairing. *Journal of chemical theory and computation* **2017**, 13 (8), 3470-3477.
7. Abtin Raeispour Shirazi. Effect of ion pair formation on phase equilibria of electrolyte systems, and their description by an equation of state. *Theoretical and/or physical chemistry. Sorbonne Université* **2024**, 169.
8. Naseri Boroujeni S., Maribo-Mogensen B., Liang X., Kontogeorgis G. M. New Electrical Conductivity Model for Electrolyte Solutions Based on the Debye–Hückel–Onsager Theory. *The Journal of Physical Chemistry B* **2023**, 127 (46), 9954-9975.
9. Baughan E. Note on the fuoss-kraus equation for the conductance of solutions containing ion-triplets. *The Journal of Physical Chemistry* **1960**, 64 (12), 1951-1951.
10. Das S., Ekka D., Roy M. Conductance and FTIR spectroscopic study of triple-ion formation of tetrabutylphosphonium methanesulfonate in methylamine solution. *Chemical Methodologies* **2020**, 4 (1), 55-67.
11. Self J., Hahn N. T., Fong K. D., McClary S. A., Zavadil K. R., Persson K. A. Ion pairing and redissociation in low-permittivity electrolytes for multivalent battery applications. *The journal of physical chemistry letters* **2020**, 11 (6), 2046-2052.

12. Tong J., Liang X., von Solms N., Huo F., Zhuang, B. Ion correlations in quaternary ionic liquids electrolytes. *Journal of Physics: Materials* **2024**, 7 (2), 025006.
13. Bernard O. Association in electrolyte solution: Implementing inner sphere ion pairing into the mean spherical approximation. *Journal of Molecular Liquids* **2023**, 390, 123023.
14. Boroujeni S. N. Ion-Ion Association in Electrolyte Solutions: A Theoretical Investigation. *Technical University of Denmark* **2023**, 290.
15. Dewan R., Roy M. N. Ion-pair and triple-ion formation in low permittivity solvent: a conductometric study. *Physics and Chemistry of Liquids* **2011**, 49 (2), 145-154.
16. Rasaiah J. C., Friedman H.L. Charged square – model for ionic solutions. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72 (9), 3352-3353.
17. Barthel J., Wachter R., Gores H.-J. Temperature dependence of conductance of electrolytes in nonaqueous solutions. *Modern. Aspects. Electrochem. N.-Y.-L.: Plenum Press.* **1979**, 13(1), 1-79.
18. Salomon M., Plichta E. Conductivities of 1:1 electrolytes in mixed aprotic solvents— II. Dimethoxyethane mixtures with propylene carbonate and 4-butyrolactone. *Electrochimica acta* **1985**, 30 (1), 113-119.
19. Lee, W. H.; Wheaton, R. J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 1.— Relaxation terms. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1978**, 74 (4), 743-766.
20. Lee, W. H.; Wheaton, R. J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 2.— Hydrodynamic terms and complete conductance equation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1978**, 74 (8), 1456-1482.
21. Lee W. H., Wheaton R. J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 3. — Examination of new model and analysis of data for symmetrical electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1979**, 75(8), 1128-1145.

22. Krumgalz B.S. Separation of Limiting Equivalent Conductances into Ionic Contribution in Non-aqueous Solutions by Indirect Method. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1983**, 79 (3), 571-587.

23. Хирна І.О., Панченко В.Г., Калугін О.М. Ідентифікація іонних трійників у розчинах натрій іодиду та літій броміду в октан-1-олі за результатами кондуктометричного експерименту. XVI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразинські читання - 2024». м. Харків. 30 квітня 2024 року. Харків, Ред.; ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2024; с. 51-53.

24. Хирна І.О., Панченко В.Г., Калугін О.М. Електрична провідність та іонна асоціація тетрабутиламонієвих солей у суміші диметоксиетан-пропіленкарбонат. XVII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразинські читання - 2025». м. Харків. 29 квітня 2025 року. Харків, Ред.; ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2025; с.135-136.

25. Beronius P., Lindback T. On the study of triple ion formation. *Acta Chem. Scand.: Phys. and Inorg. Chem* **1978**, 32 (5), 423-428.

26. Evans D., Zawoyski C., Kay R. The conductance of the symmetrical tetraalkylammonium halides and picrates in acetonitrile at 25°C. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69 (11), 3878-3885.

27. Falkenhagen H., Ebeling W. Equilibrium properties of ionized dilute electrolytes. In *Ionic Interactions*, Elsevier, 1971; pp 1-59.

28. Ebeling W. Statistical derivation of the mass-action law for interacting gases and plasmas. *Physica* **1974**, 73 (3), 573-584.

29. Delsignore M., Farber H., Petrucci S. Molecular relaxation dynamics and ionic association of lithium tetrafluoroborate (LiBF_4) in 1, 2-dimethoxymethane. *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90 (1), 66-72.

30. Plichta E., Salomon M., Slane S., Uchiyama M. Conductance of 1:1 electrolytes in methyl formate. *Journal of solution chemistry* **1987**, 16, 225-235.

Додаток А

Таблиця А.1 Концентраційна залежність електричної провідності солей літію та тетрабутиламонію в змішаних розчинниках диметилетану та пропіленкарбонату [18]

LiClO ₄				Bu ₄ NBPh ₄			
10.76 % PC		15.88 % PC		10.76% PC		15.88 % PC	
$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , См·см ² /моль	$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , См·см ² /моль	$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , См·см ² /моль	$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , См·см ² /моль
0.3896	61.003	1.8424	49.949	0.6671	56.456	0.5113	57.095
0.6954	52.480	1.9170	49.426	0.7861	55.189	1.0388	52.223
1.2850	44.229	2.2070	47.791	1.2238	51.517	1.3330	50.864
1.8822	39.689	3.5071	43.001	1.6614	48.930	2.0961	47.756
2.4742	36.508	3.5782	42.985	2.3001	46.310	2.9118	45.456
3.4225	33.256	4.5232	40.569	4.3770	41.241	3.0791	45.280
4.8733	29.808	6.3250	37.434	4.6811	40.793	3.8989	43.595
6.5686	27.446	7.7680	35.591	7.3745	37.468	5.0517	41.784
9.5221	24.673	10.921	55.570	11.379	34.542	5.9730	40.803
11.423	23.558	14.470	30.369			8.7752	38.383
19.173	20.510	15.409	29.979			10.800	36.940
Bu ₄ NClO ₄				Bu ₄ NCl			
10.76 % PC		15.88 % PC		10.76% PC		15.88 % PC	
$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , См·см ² /моль	$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , См·см ² /моль	$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , См·см ² /моль	$c \cdot 10^3$, моль/л	Λ_0 , См·см ² /моль
0.4403	53.417	0.5571	60.555	1.0689	24.446	0.9861	36.635
0.9111	44.292	0.9182	55.289	1.6549	20.910	1.1543	34.926
1.1515	41.426	1.7233	48.369	2.0305	19.385	1.6057	31.911
1.8070	36.570	1.7924	48.121	3.1141	16.568	2.7934	26.752
1.8179	36.393	1.9201	47.274	3.9759	15.134	3.1616	25.734
3.0840	31.280	2.9912	42.558	5.7816	13.166	4.1059	23.647
3.7108	29.538	3.1510	42.167	10.492	10.671	4.8443	22.325
5.7373	25.999	3.3640	41.522	11.848	10.121	6.0086	20.914
7.1421	24.369	5.6672	36.411	17.247	9.106	6.3305	20.516
13.227	20.441	6.8858	34.583			10.992	16.939
16.361	19.452	11.182	30.471				
		11.940	29.950				