

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

Кафедра фізичної хімії

УДК 547.233.4:544.623.032.73

До захисту допускаю



«17» травня 2025 р.

Завідувач кафедри

д.х.н., проф. М.О. Мчедлов-Петросян

**АСОЦІАЦІЯ ДЕЯКИХ ТЕТРААЛКІЛАМОНІЄВИХ ПЕРХЛОРАТІВ
У АЦЕТОНІТРИЛІ**

Кваліфікаційна робота магістра

II курсу хімічного факультету

МАКСЄВА СЕРГІЯ ЮРІЙОВИЧА



Науковий керівник

канд. хім. наук, доцент



О.В. ЛЕБІДЬ

ХАРКІВ 2025

РЕФЕРАТ

до кваліфікаційної роботи на тему

«АСОЦІАЦІЯ ДЕЯКИХ ТЕТРААЛКІЛАМОНІЄВИХ ПЕРХЛОРАТІВ У АЦЕТОНІТРИЛІ»

Кваліфікаційна робота обсягом 45 аркушів складається із вступу, двох розділів, висновків та переліку посилань із 62 джерел. Містить 21 рисунок та 7 таблиць.

Мета дослідження: визначити закономірності впливу будови тетраалкіламонієвих перхлоратів на їх граничні молярні електропровідності та константи асоціації у ацетонітрилі.

Об'єкт дослідження: розчини тетраалкіламонієвих перхлоратів.

Предмет дослідження: визначення фізико-хімічних констант у розчинах тетраалкіламонієвих перхлоратів в ацетонітрилі.

У кваліфікаційній роботі розглянуті підходи до встановлення поведінки іонів алкіламонієвих солей у розчинах. Проведено кондуктометричне дослідження розчинів тетраалкіламонієвих перхлоратів у ацетонітрилі. Здійснено розрахунок констант асоціації та граничних молярних електропровідностей у розчинах тетраалкіламонієвих перхлоратів.

Ключові слова: КОНДУКТОМЕТРИЯ, ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ, КОНСТАНТА АСОЦІАЦІЇ, ТЕТРААЛКІЛАМОНІЄВІ СОЛІ, АЦЕТОНІТРИЛ.

ABSTRACT

to the qualification work on the topic

«ASSOCIATION OF SOME TETRAALKYLAMMONIUM PERCHLORATES IN ACETONITRILE»

Qualification work with a volume of 45 sheets consists of an introduction, two sections, conclusions and a list of links of 62 sources. Contains 21 figures and 7 tables.

Research purpose: to determine the regularities of structure influence of tetraalkylammonium perchlorates on their limiting molar electrical conductivities and association constants in acetonitrile.

Research object: solutions of tetraalkylammonium perchlorates.

Research subject: determination of physicochemical constants in solutions of tetraalkylammonium perchlorates in acetonitrile.

In the qualification work, approaches to establishing the behavior of alkylammonium salts ions in solutions are considered. Conductometric study of tetraalkylammonium perchlorates solutions in acetonitrile was carried out. Association constants and limiting molar conductivities in solutions of tetraalkylammonium perchlorates were calculated.

Keywords: CONDUCTOMETRY, ELECTRICAL CONDUCTIVITY, ASSOCIATION CONSTANT, TETRAALKYLAMMONIUM SALTS, ACETONITRILE.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	7
1.1 Загальна характеристика четвертинних амонієвих сполук	7
1.2 Основні підходи до визначення фізико-хімічних констант тетраалкіламонієвих солей кондуктометричним методом.....	11
1.3 Основні підходи до визначення граничної рухливості йонів	19
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	26
2.1 Визначення електропровідності розчинів тетраалкіламонієвих перхлоратів у ацетонітрилі.....	26
2.2 Обробка результатів кондуктометричного дослідження розчинів тетраалкіламонієвих перхлоратів у ацетонітрилі	35
ВИСНОВКИ	40
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	41
ДОДАТКИ	44

ВСТУП

На даний час кількість досліджень, присвячених іонним рідинам постійно зростає. Розширюється сфера їх застосування, вдосконалюються вже відомі прикладні аспекти використання іонних рідин з урахуванням нових фундаментальних знань про взаємозв'язок структури іонних рідин з їх властивостями. Іонні рідини називають ще дизайнерськими розчинниками через можливість варіювання властивостей шляхом зміни їхнього складу. З цієї причини іонні рідини знаходять широке застосування як каталізатори, електроліти в електрохімічних процесах, у сонячних батареях, як рідкі кристали або шаблони для синтезу мезопористих наноматеріалів [1,2,3]. Завдяки своїй високій термічній та електрохімічній стабільності, іонні рідини становлять інтерес як теплопередаючі, мастильні матеріали, а також компоненти електролітів для електрохімічних елементів [4,5,6,7]. Вивчення фізичних та фізико-хімічних властивостей іонних рідин важливо для розуміння поведінки цих сполук.

Вважається, що висока в'язкість іонних рідин є обмежуючим фактором їхнього масштабного застосування [8,9], а фізичні властивості іонних рідин часто можуть бути істотно змінені шляхом змішування з відповідними розчинниками [10,11,12]. Для зниження в'язкості іонних рідин використовують апротонні, неагресивні, полярні розчинники з високою діелектричною проникністю. Як такий розчинник може бути використаний, наприклад, ацетонітрил ($\epsilon = 36$) [13]. Для розуміння електрохімічних особливостей таких бінарних сумішей та раціонального розширення областей їх застосування необхідне знання фізико-хімічних властивостей цих систем. Метод кондуктометрії для цих цілей є важливим та надійним експериментальним методом, який дозволяє провести детальний аналіз міжмолекулярних взаємодій між молекулами розчинника та розчиненої речовини, а також оцінити іон-іонні взаємодії у розчині.

Мета дослідження: визначити закономірності впливу будови тетраалкіламонієвих перхлоратів на їх граничні молярні електропровідності та константи асоціації в ацетонітрилі.

Завдання дослідження:

1. опрацювати літературні джерела з проблеми підходів до встановлення поведінки алкіламонієвих іонів у розчинах; обрати методику виконання експерименту та методи обробки і обчислення експериментальних даних;
2. експериментально дослідити електропровідність розчинів тетраалкіламонієвих перхлоратів (симетричних та асиметричних) в ацетонітрилі;
3. провести обробку експериментальних даних та визначити значення граничних молярних провідностей та констант асоціації розчинів тетраалкіламонієвих перхлоратів в ацетонітрилі;
4. проаналізувати залежність граничних іонних провідностей від розміру тетраалкіламонієвого катіону.

Об'єкт дослідження: розчини тетраалкіламонієвих перхлоратів.

Предмет дослідження: визначення фізико-хімічних констант у розчинах тетраалкіламонієвих перхлоратів у ацетонітрилі.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальна характеристика четвертинних амонієвих сполук

Четвертинні амонієві сполуки (*quaternary ammonium compounds*) – похідні амонієвих сполук NH_4^+Y^- , в яких усі чотири атоми Гідрогену, сполучені з Нітрогеном, замінено гідрокарбильними групами [14]. Такі амонієві сполуки можна розглядати як солі четвертинних катіонів амонію. Катіони четвертинного амонію (або *квати*), є позитивно зарядженими багатоатомними іонами структури $[\text{NR}_4]^+$, де R являє собою алкільну групу, арильну групу або органічну групу (Рис. 1.1). Групи R можуть бути однаковими або різними, відповідно, катіони бувають симетричними (з однаковими групами) та асиметричними (з різними групами). На відміну від іона амонію, первинних, вторинних або третинних катіонів амонію, четвертинні катіони амонію постійно заряджені, незалежно від рН їхнього розчину.

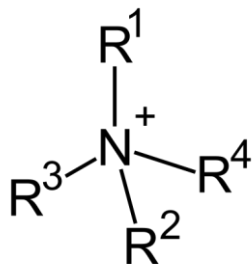


Рис. 1.1 Катіон четвертинного амонію.

Четвертинні амонієві сполуки отримують реакцією кватернізації (реакція Меншуткіна) – алкілуванням третинних амінів алкілгалогенідами [15] за рівнянням (Рис. 1.2):

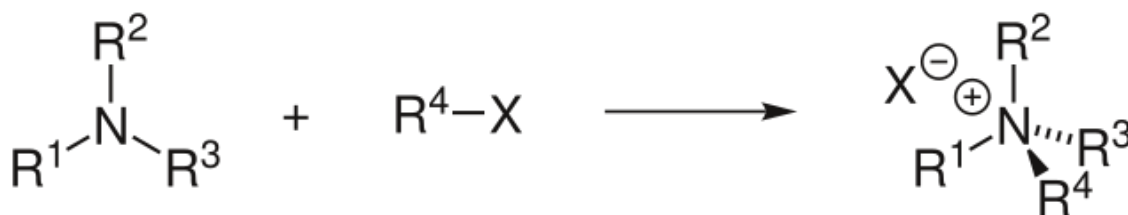
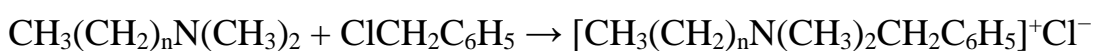


Рис. 1.2 Реакція кватернізації.

Реакцію зазвичай проводять у полярних розчинниках (наприклад, ацетонітрилі). Алкілюючими агентами можуть виступати, наприклад, метилхлорид, бензилхлорид, диметилсульфат, додецилбромід, етиленоксид тощо.

Цю реакцію можна використати для отримання асиметричних сполук з різною довжиною алкільного ланцюга. Наприклад, при виробництві катіонних поверхнево-активних речовин одна з алкільних груп аміну зазвичай довша за інші [16]. Таким чином можна зобразити синтез бензалконію хлориду з довголанцюгового алкілдиметиламіну та бензилхлориду:



За будовою четвертинні амонієві сполуки поділяють на три групи, а саме:

- 1) лінійні сполуки (симетричні алкіламонієві сполуки (Рис. 1.3), асиметричні: солі алкілтриметиламонію (Рис. 1.4), солі диалкілдиметиламонію, солі бензалконію (Рис. 1.5);
- 2) сполуки імідазолію;
- 3) сполуки піридинію.

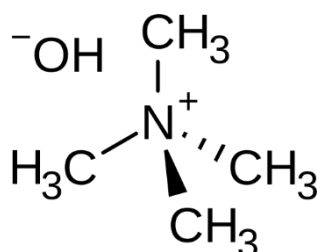


Рис. 1.3 Тетраметиламонію гідроксид (ТМАН).

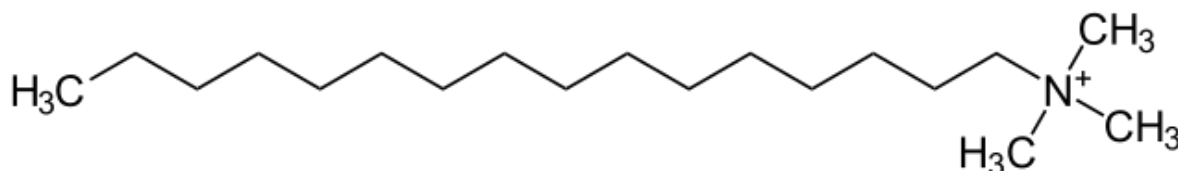
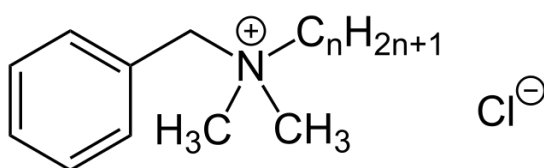


Рис. 1.4 Цетилтриметиламонію бромід (СТАВ).

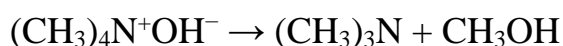


$$n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$$

Рис. 1.5 Бензалконію хлорид.

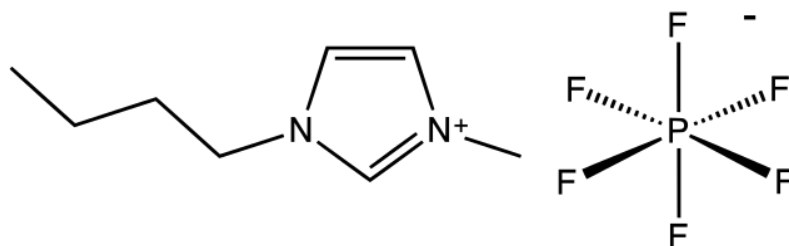
Четвертинні сполуки амонію є твердими речовинами, розчинними у воді та полярних розчинниках; однак вони нерозчинні в багатьох органічних неполярних розчинниках. Ці сполуки є стійкими – вони не реагують навіть із сильними електрофілами, окисниками та кислотами; також стійкі до більшості нуклеофілів. Катіонний центр – атом Нітрогену знаходиться у стані sp^3 -гібридизації, утворюючи тетраедричну структуру. Відсутність вільної електронної пари робить такі сполуки стабільними та інертними до нуклеофільних атак.

При нагріванні солі четвертинного амонію розкладаються на третинний амін і алкілгалогенід [17]. Наприклад, розчинний у воді тетраметиламонію гідроксид розкладається на триметиламін і метанол за рівнянням реакції:



Солі четвертинного амонію використовуються як дезінфікуючі засоби, поверхнево-активні речовини, пом'якшувачі тканин і як антистатики у складі шампунів та кондиціонери для волосся. Також вони здатні інактивувати віруси з оболонкою (такі як SARS-CoV-2). Наприклад, бензалконію хлорид використовується як біоцид, катіонна поверхнево-активна речовина та як міжфазний каталізатор [18].

Солі імідазолію (Рис. 1.6) та піридинію знаходять своє застосування як іонні рідини, тобто рідини, що містять тільки іони. Вони використовуються як розчинники у біотехнології, фармацевтиці, енергетиці, акумуляторах, при переробці відходів, прикладних дослідженнях [19].

Рис. 1.6 1-бутил-3-метилімідазолію гексафторфосфат [bmim]PF₆.

У природі існує кілька похідних четвертинного амонію. Найвідомішими з них є триметилглiцин (бетаїн), холін, карнітин [20]. Холін (Рис. 1.7) є попередником нейромедіатора ацетилхоліну, входить до складу лецитину. Холін міститься у фосфоліпідах, зокрема, фосфатидилхолінах, головного компоненту біологічних мембран [21]. Карнітин (Рис. 1.8) бере участь у бета-окисненні жирних кислот.

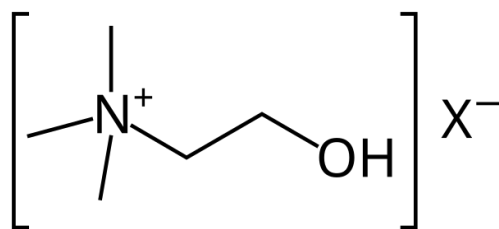


Рис. 1.7 Холін.

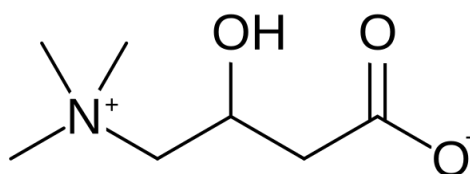
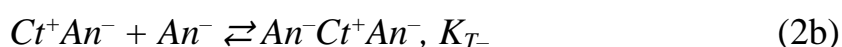
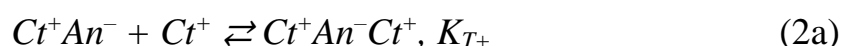


Рис. 1.8 Карнітин.

Відомі також поліквати (*polyquaternium*) – катіонні полімери, які містять в основі своєї молекули четвертинні амонієві центри. Поліквати входять до складу шампунів та кондиціонерів, лаку і фарби для волосся, а також містяться у розчинах для контактних лінз. Оскільки вони позитивно заряджені, вони нейтралізують негативні заряди більшості шампунів і білків волосся та допомагають волосся лежати рівно. Їхні позитивні заряди також іонно зв'язують їх із волоссям і шкірою. Деякі з полікватів мають антимікробні властивості [22]. Останнім часом полімерні четвертинні амонієві солі на основі морфоліну знаходять застосування як іонні рідини нового типу [23].

1.2 Основні підходи до визначення фізико-хімічних констант тетраалкіламонієвих солей кондуктометричним методом

Реакційна здатність та каталітична активність тетраалкіламонієвих солей значною мірою залежить від характеру їх взаємодії з розчинником [24]. У середовищах з низькою електричною проникністю відбуваються процеси асоціації іонів, а саме утворення іонних пар (1) і триплетів (2) [25,26].



Необхідно зауважити, що ТАА солі, з якими проводилася експериментальна робота, триплетів не утворювали через їх низьку концентрацію в робочих розчинах ацетонітрилу.

Найбільш простим і доволі точним методом дослідження взаємодій «іон-розчинник» та «іон-іон» у розчинах тетраалкіламонієвих солей є кондуктометрія, за допомогою якої вимірюють електропровідність сполук [27]. Ці експериментальні дані використовують для розрахунку значень констант дисоціації або асоціації іонів у розчинах, що дозволяє зробити висновки про стан сполуки в даному розчиннику.

Основна проблема визначення електропровідності електролітів у неводних розчинах полягає в тому, що ступінь дисоціації та коефіцієнти активності іонів можуть суттєво відрізнитися від одиниці [28]. Константи дисоціації слабких електролітів визначають за рівнянням (3):

$$K_c = \frac{c\lambda^2}{\lambda^0(\lambda^0 - \lambda)}, \quad (3)$$

де K_c – константа дисоціації слабкого електроліту, моль/л; c – молярна концентрація, моль/л; λ – молярна електропровідність, $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$; λ^0 – молярна електропровідність при нескінченному (граничному) розведенні, $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Рівняння (3) є виразом закону розбавлення Оствальда через молярні електропровідності, якщо $\alpha = \lambda/\lambda^0$. Значення граничної

електропровідності електроліту є сумою граничних електропровідностей катіона й аніона $\lambda_{\text{К}}^0$ і $\lambda_{\text{А}}^0$, згідно з рівнянням (4):

$$\lambda^0 = \lambda_{\text{К}}^0 + \lambda_{\text{А}}^0 \quad (4)$$

Значення $\lambda_{\text{К}}^0$ і $\lambda_{\text{А}}^0$ були встановлені для обмеженої кількості речовин переважно у водному середовищі. Тому визначення констант дисоціації тетраалкіламонієвих солей в органічних середовищах, а також у двокомпонентних і більш складних розчинниках, вимагає використання інших методів обробки даних, які б враховували не тільки дисоціацію, але і міжіонні взаємодії.

1) Метод Крауса-Брея.

У своїй роботі Краус і Брей [29] представили екстраполяційний метод визначення константи дисоціації. Автори цього методу привели вираз для закону розбавлення Оствальда (3) до вигляду (5), тобто до лінійної залежності $1/\lambda$ від $c\lambda$:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{c\lambda}{K_c(\lambda^0)^2} \quad (5)$$

Побудова графіка в цих координатах дає значення кутового коефіцієнта $1/K_c(\lambda^0)^2$, з якого визначають значення константи дисоціації K_c (Рис. 1.9).

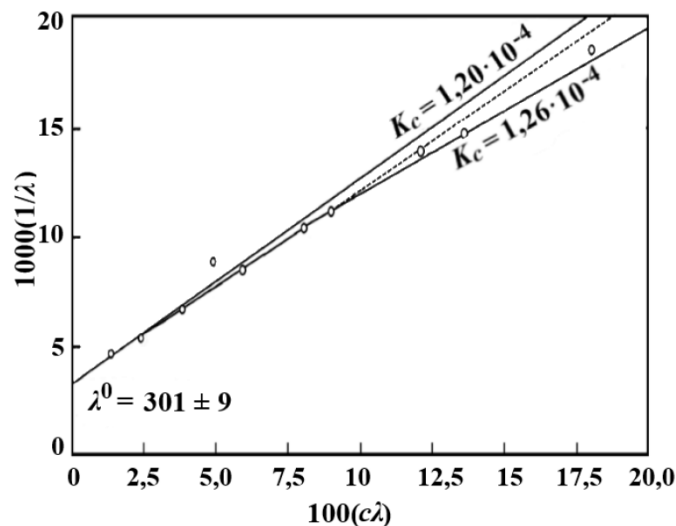


Рис. 1.9 Визначення K_c і λ^0 для KNH_2 у амоніаку за температури $33,5^\circ\text{C}$ [29].

Однак метод Крауса-Брея не відображає іон-іонних взаємодій і не враховує зниження іонної рухливості, що обмежує його застосування. Він є достатньо надійним для дуже розбавлених розчинів слабких електролітів, зокрема, лікарських засобів, що містять ТАА солі [28]. Наприклад, цей метод був

використаний для дослідження поведінки тіамін гідрохлориду (вітаміну В₁) у сумішах вода-етанол (EtOH) [30] та піридиній дихромату у сумішах вода-N,N-диметилформамід (DMFA) [31] (Рис. 1.10).

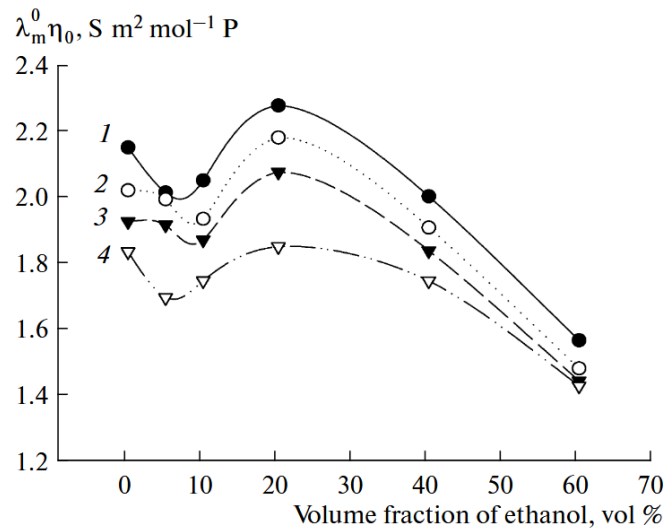


Рис. 1.10 Графіки залежності добутку $\lambda_m^0 \eta_0$ від об'ємної частки етанолу для тіаміну гідрохлориду в системі вода-етанол за різних температур [30]. (1 – 283; 2 – 293; 3 – 303; 4 – 313 К).

У розглянутих випадках при додаванні до водного середовища менш полярних розчинників спостерігалось поступове зменшення електропровідності розчинів зі зниженням діелектричної проникності. Отже, експериментальні дані узгоджуються з теоретичними уявленнями про асоціацію іонів ТАА солей в органічних розчинниках.

2) Метод Фуосса-Крауса.

Згодом Фуосс і Краус [32] запропонували інший графічний метод визначення K_c , що враховує взаємне притягання іонів і його вплив на іонну активність і електропровідність. Метод базується на рівнянні Онзагера, яке для сильних електролітів має вигляд (6):

$$\lambda = \lambda_0 - (A + B\lambda_0)\sqrt{c}, \quad (6)$$

де $A = 82,4/(\epsilon T)^{1/2}\eta$; $B = 8,20 \cdot 10^5/(\epsilon T)^{3/2}$; ϵ – діелектрична проникність; η – в'язкість, П; T – абсолютна температура, К. Коефіцієнт A характеризує електрофоретичний ефект, B – релаксаційний ефект.

Рівняння Онзагера для слабких електролітів (7):

$$\lambda = \alpha\lambda_0 - \alpha(A + B\lambda_0)\sqrt{c\alpha}. \quad (7)$$

Константа дисоціації може бути обчислена за рівнянням (8):

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \cdot f_{\pm}^2 \quad (8)$$

З урахуванням цих рівнянь, Фуосс і Краус отримали:

$$\frac{F(Z)}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^0} + \frac{\lambda f_{\pm}^2 c}{K_c(\lambda^0)^2 F(Z)}, \quad (9)$$

де $F(Z) = 1 - B\sqrt{c\alpha}/\lambda^0$; $Z = B\sqrt{c\alpha}/\lambda^0$; B – стала в емпіричному рівнянні Кольрауша $\lambda = \lambda^0 - B\sqrt{c}$; f_{\pm} – коефіцієнт активності.

Фуосс значно спростив розрахунки констант за даними електропровідності, склавши таблицю значень $F(Z)$ для $Z = 0-0,209$ з кроком 0,001 [33]. Розв'язання рівняння (9) передбачає кілька послідовних наближень. Спочатку будується графічна залежність $1/\lambda$ від $c\lambda$ для отримання величини λ^0 . За значенням λ^0 визначають величину Z , приймаючи, що $\alpha = \lambda/\lambda^0$, і за таблицею знаходять значення $F(Z)$. Значення B знаходять за рівнянням Онзагера [28]. За значенням $F(Z)$ обчислюють наближене значення α , з якого знаходять коефіцієнт активності f_{\pm} . Потім будується графік у координатах $[F(Z)/\lambda] - [\lambda f_{\pm}^2 c/F(Z)]$ (Рис. 1.11). За цим графіком визначають значення λ^0 і, якщо воно збігається з наближеним, обчислення припиняють. В іншому випадку розрахунок повторюють, використовуючи знайдене значення λ^0 як початкове.

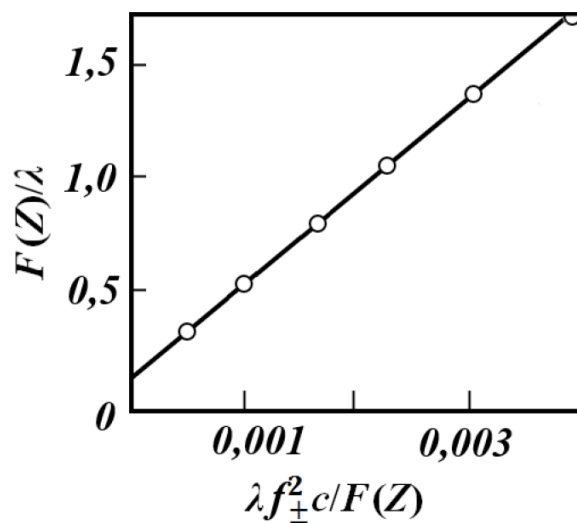


Рис. 1.11 Визначення K_c і λ^0 для натрій гваяколату в розчинах гваяколу за температури 25 °C [28].

Послідовні наближення продовжують до тих пір, поки на графіку не буде отримано пряму лінію. Тоді відрізок, який відтинає пряма на вертикальній осі, відповідає значенню $1/\lambda^0$, а кутовий коефіцієнт – значенню $1/K_c (\lambda^0)^2$, за яким обчислюється константа дисоціації K_c . Константа асоціації розраховується як величина, обернена до K_c : $K_a = 1/K_c$.

Метод Фуосса-Крауса добре описує системи, в яких процеси асоціації перевищують дисоціацію, наприклад, розчини електролітів, що містять великі іони. Тому його часто застосовують для розрахунків констант асоціації тетраалкіламонієвих солей у чистих і змішаних розчинниках [25,34] (Рис. 1.12).

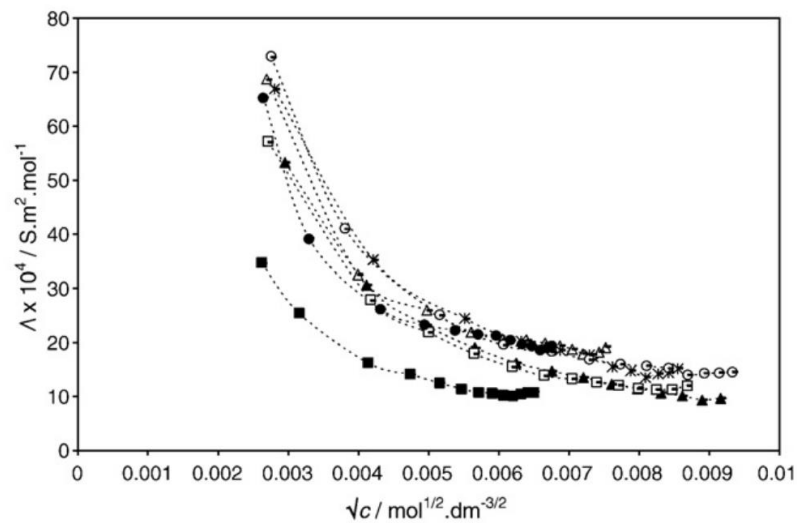


Рис 1.12 Молярні електропровідності солей тетраалкіламонію в 1,3-діоксолані при 298,15 К. [25]. Позначення: (■) Me₄NI; (Δ) Et₄NBr; (▲) Et₄NI; (□) Pr₄NBr; (*) Bu₄NBr; (●) Bu₄NI; (○) Hр₄NBr.

Різні значення граничної електропровідності в одному і тому ж розчиннику дозволяють зробити висновок, що вона залежить від розміру іонів. Серед тетраалкіламоній бромідів сіль Et₄NBr з найменшим катіоном має найвищу граничну електропровідність у DMAA. Солі тетраалкіламонію, утворені однаковими катіонами, мають більшу λ^0 з йодид-аніоном, порівняно з бромідом у DO. Це свідчить про те, що рухливість цих іонів відносно висока, тобто, за невеликі за розміром катіони і великі аніони слабше сольватуються. Отже, характер взаємодії іонів електроліту з розчинником залежить від їх розміру та розподілу заряду.

3) Метод Шедловського.

Шедловський [35] на основі рівняння Онзагера отримав вираз:

$$[1/\lambda F^{\prime}(Z)] - (1/\lambda_0) = c\lambda f_{\pm} F^{\prime}(Z) / K\lambda_0^2, \quad (10)$$

де $F^{\prime}(Z) = 1 + Z + Z^2/2 + Z^3/3 + \dots$

При розрахунках зазвичай обмежуються трьома першими членами ряду.

Рівняння (10), як і рівняння (9), дозволяє методом послідовних наближень розраховувати константи K_a і величини λ^0 .

Результати по обом рівнянням (9,10) дають результати, що добре збігаються. На відміну від метода Крауса-Брея, методи Фуосса-Крауса і Шедловського враховують зниження іонної рухливості.

4) Методи, засновані на більш досконалих рівняннях електропровідності.

Методи Фуосса-Крауса і Шедловського дають можливість визначити константи асоціації з даних про електропровідність з гарним наближенням, коли ступінь дисоціації іонних пар менше 0,01. Однак коли частина розчиненого електроліту, яка знаходиться у вигляді іонних пар, невелика, що має місце для розчинників з високою діелектричною проникністю, константи, розраховані за цими методами, неточні. Це є наслідком ефектів, які не враховуються методом, але чинять вплив того ж порядку, який викликає асоціація. Внаслідок впливу таких ефектів, а також асоціації йонів звичайне рівняння Онзагера для електропровідності не передає справжньої картини залежності електропровідності від концентрації. Фуосс і Онзагер більш детально розглянули цю залежність для неасоційованих електролітів, а Фуосс використав результати цього дослідження для розгляду електропровідності слабо асоційованих електролітів.

Рівняння Онзагера (6) було виведене на основі уявлень про іони як точкові заряди. Якщо розглядати іони кінцевих радіусів, то залежність електропровідності від концентрації буде складнішою. Повне рівняння Фуосса-Онзагера для неасоційованих електролітів матиме наступний вигляд [36]:

$$\lambda = \lambda_0 - (A + B\lambda_0)\sqrt{c} + Ec \lg c + (j_1c - j_2c^{3/2})(1 - B\sqrt{c}). \quad (11)$$

Для асоційованих електролітів слід прийняти до уваги концентрацію вільних іонів, що дорівнює не c , а $c\alpha$.

Моделі, запропоновані Фуоссом і Краусом, Шедловським, досить точно відображають іон-іонні взаємодії у розчинах електролітів, але розглядають розчинник як безструктурне середовище. Тому Лі та Уїтон розробили власну модель [37,38], яка описується складним поліноміальним рівнянням, і має вигляд (12):

$$\lambda_j = \lambda_j^{\circ} \left\{ 1 + z_j \sum_{p=2}^s \chi_j^p \sum_{v=1}^s t_v \chi_v^p [A_v^p(t)(\beta\kappa) + B_v^p(t)(\beta\kappa)^2 + C_v^p(t)(\beta\kappa)^3] \right\} - \frac{|z_j|(\kappa\tau)}{(1+t)} \{ 1 + V_j^{(1)}(t)(\beta\kappa) + V_j^{(2)}(t)(\beta\kappa)^2 + \Pi_j^{(5)}t/6 \} \quad (12)$$

де C – складна функція від κR ; $t = \kappa R$; R – відстань між іонами в іонній парі, Å; κ – величина, зворотна до радіусу іонної атмосфери; $\beta = z^2 e^2 / DkT$; $\rho = |z|Fe / (299,79 \cdot 3\pi\eta)$; D – діелектрична стала; k – стала Больцмана; F – стала Фарадея; η – в'язкість, пуаз; e – заряд електрона; z – заряд іона.

Рівняння Лі-Уїтона є достатньо точним і застосовним до відносно широкого діапазону концентрацій симетричних, асиметричних і змішаних електролітів. Його перевагами є найкраще відображення залежності молярної електропровідності від концентрації і врахування розмірів іонів.

Збільшення частки асоціатів у розчині зі зменшенням полярності розчинника було підтверджено дослідженням [26], в якому діелектричну проникність середовища варіювали, змінюючи співвідношення компонентів змішаного розчинника. Було виявлено лінійну залежність між $\log K_a$ та оберненою величиною діелектричної проникності ϵ_r (Рис. 1.13). Зменшення діелектричної проникності, тобто полярності розчинника, призводить до зростання $\log K_a$ і збільшення частки іонних асоціатів у системі відповідно.

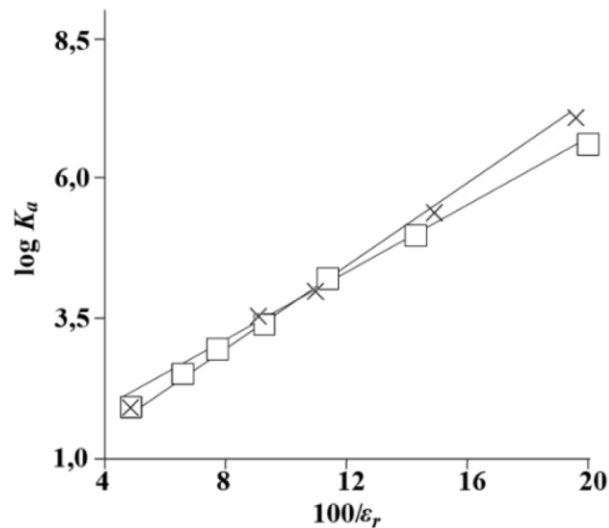


Рис. 1.13 Залежність $\log K_a$ від $100/\epsilon_r$ для розчинів тетрабутиламоній пікрату у ацетон-*n*-бутилацетатних (×) та ацетон-*n*-гексанових (□) змішаних розчинниках за температури 25 °С.

Таким чином, всі наведені моделі достовірно відображають якісну природу іонних рівноваг у системах. Вибір методу обробки експериментальних даних залежить від конкретної системи та необхідного рівня точності. На жаль, усі моделі виходять із припущення кулеподібної форми іонів, що не відповідає дійсності у випадку ТАА іонів.

4) Інші методи.

Як правило, інші системи рівнянь є інтерпретаціями попередніх розглянутих методів, наприклад, модель Бартеля [37,39], Фернандеза-Пріні [40], або Турка-Блума-Бернарда-Кунца [41]. Оскільки ідеальної моделі іон-іонної та іон-дипольної взаємодії, яка б абсолютно точно відтворювала стан компонентів розчину через значення електропровідності, ще не створено, дослідники звертаються і до інших методів вивчення процесів асоціації електролітів. Так, значення K_a , визначені за допомогою спектрофотометрії, співпадають з вимірами, здійсненими іншими фізичними методами, у межах 0,01-0,04 одиниць [42]. Таким чином, на сучасний момент найбільш універсальним вважається рівняння Лі-Уітона, за яким будуть проводитися розрахунки в експериментальній частині.

1.3 Основні підходи до визначення граничної рухливості йонів

1) *Континуальний підхід.*

Ранні спроби теоретичного опису граничної іонної рухливості спиралися на концепцію іона як жорсткої зарядженої сфери з радіусом R_i , що рухається в суцільному середовищі (континуумі). Гранична молярна електропровідність визначається у такому випадку виразом [43]:

$$\lambda_0^i = \frac{z_i e F}{\zeta}, \quad (13)$$

де F – стала Фарадея, $z_i e$ – заряд іона, ζ – коефіцієнт тертя, що визначається відповідно до закону Стокса [44]:

$$\zeta_{stick} = 6\pi\eta R_i, \quad (14)$$

$$\zeta_{slip} = 4\pi\eta R_i, \quad (15)$$

де η – в'язкість. Коефіцієнт 4 або 6 у формулі для коефіцієнта тертя залежить від граничної гідродинамічної умови абсолютного ковзання (slip) або абсолютного прилипання (stick) молекул рідкого середовища по відношенню до поверхні йона (умови ковзання або прилипання).

Як впливає із виразів (13-15), базовою характеристикою розчинника є його макроскопічна в'язкість. Наслідком цього є правило Вальдена-Писаржевського:

$$\lambda_0^i \cdot \eta(T) = const \quad (16)$$

для одного і того ж йона у різних розчинниках або за різних температур.

Проте формули (13-16) не здатні описати реальні значення іонної рухливості залежно від розміру іона і в'язкості розчинника. Таким чином, врахування лише сил в'язкого тертя недостатньо для опису рухливості йонів. Борн [44] вказав на причину порушення закону Стокса: взаємодія йона, що рухається, і диполів розчинника зумовлює появу додаткового до врахованого законом Стокса діелектричного тертя. Кількісно врахування додаткового діелектричного тертя в межах теорії безперервного середовища було уперше

реалізоване Бойдом і Цванцигом [43]. Для коефіцієнта тертя теорія Цванцига дає такі вирази:

$$\zeta_+ = 6\pi\eta R_i + \frac{3}{8} \cdot \frac{(ze)^2}{R_i^3} \cdot \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon(2\varepsilon + 1)} \tau_D, \text{ (прилипання)} \quad (17)$$

$$\zeta_- = 4\pi\eta R_i + \frac{3}{4} \cdot \frac{(ze)^2}{R_i^3} \cdot \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon(2\varepsilon + 1)} \tau_D, \text{ (ковзання)} \quad (18)$$

де ε і ε_∞ – діелектрична проникність середовища на нульовій та нескінченній частотах, τ_D – час діелектричної релаксації. Головним здобутком теорії Цванцига є передбачення наявності максимуму в залежності $\lambda^2_0 \cdot \eta$ від радіусу іона [44,45].

Найбільш ґрунтовна розробка теорії діелектричного тертя у рамках континуальної моделі належить Хаббарду та Онзагеру [45,46]. За їхнім підходом іон розглядається як непроникна сфера з радіусом R_i , симетрично розподіленим зарядом, а розчинник вважається нестисненою рідиною з однорідними за простором в'язкістю та діелектричною проникністю. Електрострикція та ефект діелектричного насичення не враховуються. Крім того, кожний елементарний об'єм рідкого середовища характеризується одним часом діелектричної релаксації τ_D , який вважається постійним по всьому діелектричному континууму. Оскільки діелектрична релаксація в середовищі відбувається не миттєво, локальна поляризація рідини викликає появу сили опору, електростатичної за своєю природою, яка пропорційна добутку τ_D і швидкості йона. Цю силу опору потрібно додати до звичайної сили в'язкого (гідродинамічного) тертя. У процесі розрахунків було виявлено, що діелектричне тертя суттєво впливає на іонну рухливість при $R_i^4 / a_{H-O} \leq 1$, де

$$a_{H-O} = R_{H-O}^4 = [(z_i e)^2 (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \tau_D] / (16 \pi \eta \varepsilon^2). \quad (19)$$

Отже виходить, що діелектричне тертя суттєво для малих іонів, багатозарядних іонів у розчинниках з низькою діелектричною проникністю або тривалішим часом діелектричної релаксації. Враховуючи ці чинники, було розглянуто два граничні випадки. За умови $R_i^4 / a_{H-O} \gg 1$ Хаббард і Онзагер отримали для коефіцієнта тертя вирази [46]:

$$\zeta_{stick} = 6\pi\eta R_i + \frac{17}{280} \cdot \frac{(ze)^2}{R_i^3} \cdot \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon^2} \tau_D, \text{ (прилипання)} \quad (20)$$

$$\zeta_{slip} = 4\pi\eta R_i + \frac{1}{15} \cdot \frac{(ze)^2}{R_i^3} \cdot \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{\varepsilon^2} \tau_D, \text{ (ковзання)} \quad (21)$$

В іншому граничному випадку, якщо $R_i^4/a_{H-O} \rightarrow 1$ (точковий іон) коефіцієнт тертя прагне до граничної величини, яка не залежить від граничних умов [46]:

$$\zeta_{point} = 15,624\eta R_{H-O}. \quad (22)$$

У цьому разі закон Стокса (15,16) дає $\zeta=0$, а теорія Цванцига (17,18) призводить до $\zeta=\infty$. Коефіцієнт тертя для будь-яких іонних радіусів у теорії Хаббарда-Онзагера можна обчислити за таблицями, наведеними у роботі [44].

Низка науковців [47,48,49,50,51,52] здійснила спроби удосконалити теорію Хаббарда-Онзагера, наближаючи гідродинамічну модель до реального фізичного опису руху йона у рідкому діелектрику. Вони розглядали випадки, коли іон має кінцеву поляризуємість; спробували врахувати обертальну в'язкість η_r ; проводили обчислення коефіцієнта тертя, враховуючи діелектричне насичення розчинника біля рухомого йона; брали до уваги електрострикцію та врахували ефект локальної трансляційної дифузії молекул.

Усі вищезазначені підходи дають результати, що якісно збігаються з теорією Хаббарда-Онзагера, при цьому кількісні відмінності не перевищують 20-30%. Обчислення йонної рухливості у широкому інтервалі температур за цими теоріями часто ускладнюється через відсутність необхідних даних. В окремих випадках розрахункові рівняння містять параметри підгонки, вибір яких в самій теорії не обґрунтовується [52]. З огляду на викладене, найдоцільнішим є використання для порівняння з експериментальними даними вихідної теорії Хаббарда-Онзагера.

2) Молекулярний підхід.

Ідеальна теорія перенесення йонів у нескінченно розведеному розчині повинна пояснювати механізм іонної провідності у термінах взаємодій іон-розчинник та механізму руху молекул розчинника. Саме такий підхід становить основу робіт Волінеса [53,54,55]. У найпростішому випадку йон у розчині розглядається як броунівська частинка, поміщена у розчинник, що складається з неоднорідних частинок. Для опису рухливості йона застосовується апарат рівноважних тимчасових кореляційних функцій. Іонний коефіцієнт тертя пов'язаний з кореляціями випадкових сил, що діють на йон з боку молекул розчинника:

$$\zeta = \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle F_z(0) \cdot F_z(t) \rangle dt, \quad (23)$$

де F_z є z -складовою сили, яка діє на фіксований йон з боку всіх молекул розчинника, $\langle \rangle$ означає усереднення за конфігураціями молекул розчинника. Кореляції випадкових сил можна розділити на дві складові: компоненту, що швидко змінюється, зумовлену жорсткими зіткненнями між іоном та молекулами розчинника, і частину, що змінюється повільніше, пов'язану з «м'якими» атракційними силами, які діють між іоном та молекулами розчинника. Відповідно, загальний коефіцієнт тертя може бути розділений на складові:

$$\zeta = \zeta^{HH} + \zeta^{HS} + \zeta^{SH} + \zeta^{SS}, \quad (24)$$

$$\zeta^{ij} = \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle F_z^i(0) \cdot F_z^j(t) \rangle dt; \quad i, j = H, S, \quad (25)$$

де індекс H відповідає жорстким, а S – м'яким взаємодіям.

У першому наближенні член ζ^{HH} рівняння (24) може бути описаний у рамках кінетичної теорії як коефіцієнт тертя незарядженої частинки радіусу R_i для граничної умови ковзання:

$$\zeta^{HH} = 4\pi\eta R_i = \zeta_0. \quad (26)$$

Перехресними членами ζ^{HS} і ζ^{SH} рівняння (24) можна знехтувати через їх незначний внесок [53], і тоді для коефіцієнта тертя отримаємо такий вираз:

$$\zeta = \zeta_0 + \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} \langle F_z^S(0) \cdot F_z^S(t) \rangle dt. \quad (27)$$

Аналіз тимчасової залежності коливань м'якої компоненти сили дозволяє в межах цієї теорії пов'язати коефіцієнт тертя ζ^{SS} з параметрами мікроскопічного руху молекул розчинника:

$$\zeta^{SS} = \frac{1}{k_B T} \frac{\langle F_z^S(0)^2 \rangle^2}{\left\langle \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} (\nabla_i^\alpha F_z^S) D_{ij}^{\alpha\beta} (\nabla_j^\beta F_z^S) \right\rangle}, \quad (28)$$

де індекси i і j відносяться до різних молекул, α і β – обертальний та поступальний ступені свободи молекул розчинника, а $D_{ij}^{\alpha\beta}$ – їх відповідні коефіцієнти дифузії. Рівняння (28) дозволяє врахувати, з одного боку, кореляцію поступального та обертального руху молекул розчинника, а з іншого – взаємозв'язок інтенсивності іон-молекулярних взаємодій та динамічних характеристик молекул розчинника, що відображається у знаменнику правої частини рівняння (29) у вигляді добутку співмножників.

Найголовнішою рисою молекулярної теорії є те, що вона дозволяє зрозуміти молекулярні основи двох класичних механізмів руху іонів: і модель діелектричного тертя, і рух іона з жорстко сольватованими молекулами розчинника розглядаються як два граничні випадки молекулярної теорії. Перший відповідає випадку слабкого, але далеко діючого потенціалу взаємодії йон – молекули розчинника, другий – випадку сильного, але короткодійного потенціалу. Молекулярна теорія застосовна також у випадках, проміжних щодо двох зазначених граничних випадків.

Отже, молекулярна теорія дає найбільш точний опис іонної рухливості. Однак, практична реалізація положень молекулярної теорії для обчислення іонних рухливостей доволі важка. Для розрахунку іонного коефіцієнта тертя за

рівняннями (27, 28) необхідне знання потенціалів іон-молекулярної взаємодії та рівноважних функцій розподілу.

Колономос і Волінес [54] виконали у рамках молекулярної теорії розрахунок коефіцієнтів тертя іонів лужних металів і тетраалкіламонієвих катіонів у воді, метанолі, формаміді та ацетонітрилі, враховуючи лише іон-дипольні взаємодії (Рис. 1.14).

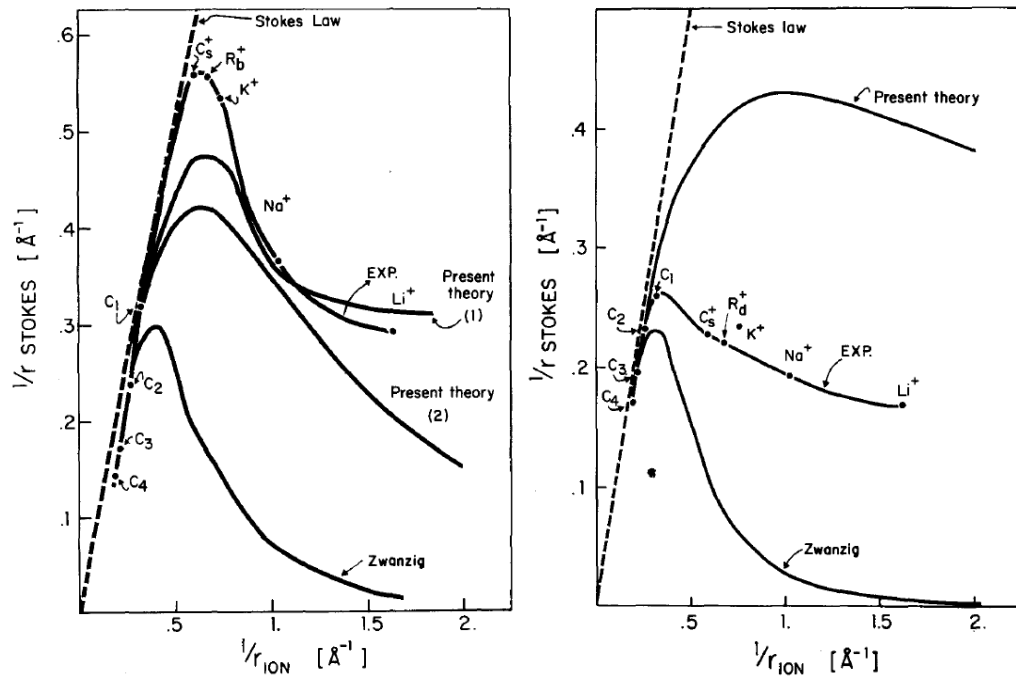


Рис. 1.14 Розраховані значення радіусів Стокса R_i для іонів у воді та ацетонітрилі при 25 °C [54].

Для води теорія вірно описує положення максимуму на залежності $\lambda^i_0 \cdot \eta - 1/R_i$ і дає відносно непогану кількісну відповідність з експериментальними даними. У той самий час для метанолу, ацетонітрилу і формаміду спостерігається ситуація, аналогічна результатам теорії Хаббарда-Онзагера. Допущення та обмеження, введені авторами [54] у процесі розрахунку коефіцієнтів тертя через відсутність надійних даних про властивості та структуру розчинників, звели нанівець переваги теорії. Необхідно, однак, зауважити, що результати обчислень за молекулярною теорією вказують, що основний внесок у ζ^{SS} зумовлений трансляційною дифузією молекул розчинника, тоді як у континуальній моделі переважає оберտальна дифузія [44].

Поведінка тетраалкіламонієвих іонів відповідає положенням теорій Хаббарда-Онзагера і Стокса. Заряди ТАА іонів сильно делокалізовані, і тому внесок діелектричного тертя у граничну рухливість (м'яких взаємодій ζ^{SS} за Волінесом) незначний. Відповідно, основний вклад у граничну рухливість ТАА іонів робить гідродинамічне тертя (жорсткі взаємодії ζ^{HH} за Волінесом), а, отже, і граничні провідності цих іонів зумовлені, у першу чергу, загальною кількістю атомів Карбону (метильних та метиленових груп).

Отже, незважаючи на очевидні переваги молекулярної теорії, її практичне використання обмежене через брак надійних даних щодо потенціалів іон-молекулярної взаємодії, фізико-хімічних властивостей та молекулярної динаміки розчинників.

Головним недоліком усіх розглянутих теорій є уявлення про іон як сферичний об'єкт, що не відповідає дійсності у випадку з ТАА іонами, як симетричними, так і асиметричними. Тому основна гіпотеза, що перевірятиметься в експериментальній частині, – як залежить гранична рухливість від розмірів ТАА іонів та їх геометрії.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Визначення електропровідності розчинів тетраалкіламонієвих перхлоратів у ацетонітрилі

Обладнання.

Термостатування проводилося при 25°C у водному термостаті. Точність термостатування становила $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Для *зважування* використовували електронні ваги ViBRA NT-224RCE (дискретність $1 \cdot 10^{-4}$ г) (Додаток А, рис. А.1).

Вимірювання електричного опору проводили за допомогою приладу LCR Meter GW Instek LCR-817 (Додаток А, рис. А.2) на частоті 1 кГц. Для кожного розчину проводили не менше ніж три заповнення.

Кондуктометричні комірки. Вимірювання електропровідності розчинів проводили у контактних двохелектродних комірках з молібденового скла з платинованими електродами (Додаток А, рис. А.3). На електроди задля зменшення поляризаційних ефектів був нанесений тонкий шар платинової черні. Градування проводилося за водними розчинами калій хлориду в інтервалі концентрацій від $1 \cdot 10^{-4}$ до 0.01 моль·кг⁻¹ при 25°C у водному термостаті. Калібрувальні розчини були приготовані ваговим методом. Константи комірок становили $K_{\text{cell}(2)} = 0,12365 \text{ см}^{-1}$; $K_{\text{cell}(3)} = 0,076293 \text{ см}^{-1}$.

Реактиви.

Калій хлорид кваліфікації «ч.д.а.» сім разів перекристалізували з бідистильованої води, осаджуючи ацетоном. Сушили у вакуумі при температурі 70–80°C.

Вода. Для приготування калібрувальних розчинів КСІ застосовувалася бідистильована вода.

Ацетонітрил. Для приготування розчинів ТАА перхлоратів застосовувався ацетонітрил кваліфікації «для хроматографії», бідистильований.

ТАА перхлорати: тетрапропіламоній перхлорат (TPrAP), тетрапентиламоній перхлорат (TPAP), гексилтриетиламоній перхлорат (HTEAP), цетилтриметиламоній перхлорат (CTAP) одержували за методикою, описаною у [56].

Посуд.

У роботі застосовувалися колби з подвійним шліфом на 100 мл для приготування робочих розчинів, колби на 200 мл для приготування вихідних розчинів і градуювальні піпетки на 5 і 10 мл.

Методика приготування розчинів для кондуктометричних вимірювань.

Вихідний розчин готували з наважки речовини, а потім розведенням по масі отримували усю серію робочих розчинів. Концентрацію розчинів m (моль·кг⁻¹ розчину) обчислювали за формулою:

$$m_{\text{вих}} = \frac{G_E}{M_E (G_E - G_S)} \quad (29)$$

$$m_i = \frac{G_E^{i-1} + G_S^{i-1}}{G_E^{i-1} + D_S^i} \times m_{i-1}, \quad (30)$$

де M_E – молярна маса електроліту, кг/моль, G_E , G_S – маси електроліту та розчинника відповідно, кг, D_S – густина розчинника (0,77674 г/см³).

Для зважування використовувалися аналітичні терези. При визначенні маси враховувалась поправка на дію сили Архімеда при зважуванні у повітрі. Молярну концентрацію розчинів розраховували за формулою:

$$c_i(T) = \rho_i(T) \cdot m_i, \quad (31)$$

де $\rho_i(T)$ – густина розчину відповідної концентрації:

$$\rho_i(T) = \rho_S(T) [1 - M_E m_i (1 - \rho_S(T) / \rho_k)]^{-1}, \quad (32)$$

де ρ_S , ρ_k – густина розчинника та речовини відповідно.

Розрахунок питомої і молярної електропровідності для розчинів ТАА перхлоратів.

Значення питомої електропровідності розчинів ТАА перхлоратів обчислювали за співвідношенням:

$$\kappa = \frac{K_c}{R}, \quad (33)$$

де κ – питома електропровідність, K_c – константа комірки, R – вимірний опір розчинів.

При обчисленні враховувалась питома електропровідність розчинника:

$$\kappa^* (\text{ТАА}) = \kappa (\text{розчину}) - \kappa (\text{ацетонітрилу}).$$

Молярна електропровідність розчинів ТАА перхлоратів розраховувалась за рівнянням:

$$\lambda = \frac{\kappa^* \cdot 1000}{c}, \quad (34)$$

де λ – молярна електропровідність, c – молярна концентрація розчинів.

Концентрації та розраховані величини питомих і молярних електропровідностей розчинів ТАА перхлоратів наведені у таблицях 2.1, 2.2, 2.3 та 2.4.

Графічні залежності молярних електропровідностей розчинів ТАА перхлоратів від квадратних коренів їх концентрацій наведені на рисунках 2.1, 2.2, 2.3 та 2.4.

Таблиця 2.1 Концентрації розчину тетрапропіламонію перхлорату в ацетонітрилі і розраховані значення молярної та питомої електропровідності

№ р-ну	C, моль/л	λ , См·см ² ·моль ⁻¹	100·C ^{1/2}	κ·10 ⁶ , См/см
1	1,0714E-04	175,309	1,03509	18,7828
2	1,3729E-04	174,236	1,17169	23,9201
3	1,8167E-04	172,703	1,34787	31,3758
4	2,4902E-04	171,455	1,57804	42,6959
5	3,4093E-04	169,466	1,84642	57,7754
6	4,3548E-04	168,257	2,08681	73,2719
7	5,9349E-04	166,625	2,43617	98,8909
8	7,5878E-04	165,330	2,75460	125,4497
9	1,0293E-03	163,398	3,20824	168,1826
10	1,3975E-03	161,359	3,73825	225,4912
11	1,8746E-03	158,995	4,32966	298,0512
12	2,4795E-03	156,717	4,97945	388,5787
13	3,3498E-03	153,796	5,78776	515,1890
14	4,4949E-03	150,846	6,70441	678,0394
15	5,9866E-03	147,846	7,73732	885,0991

Таблиця 2.2 Концентрації розчину тетрапентиламонію перхлорату в ацетонітрилі і розраховані значення молярної та питомої електропровідності

№ р-ну	C, моль/л	λ , См·см ² ·моль ⁻¹	100·C ^{1/2}	$\kappa \cdot 10^6$, См/см
1	9,9712E-05	161,224	0,99856	16,0760
2	1,3367E-04	160,155	1,15615	21,4077
3	1,7193E-04	159,174	1,31123	27,3672
4	2,3632E-04	157,645	1,53726	37,2544
5	3,1414E-04	155,942	1,77240	48,9877
6	4,2451E-04	154,634	2,06036	65,6438
7	5,7966E-04	152,829	2,40761	88,5889
8	7,6946E-04	151,277	2,77392	116,4021
9	1,0340E-03	149,731	3,21551	154,8146
10	1,3793E-03	147,833	3,71392	203,9095
11	1,8581E-03	145,666	4,31055	270,6606
12	2,4987E-03	143,267	4,99872	357,9833
13	3,3322E-03	140,783	5,77253	469,1195
14	4,4792E-03	137,719	6,69272	616,8773
15	5,9753E-03	135,202	7,73003	807,8766

Таблиця 2.3 Концентрації розчину гексилтриетиламонію перхлорату в ацетонітрилі і розраховані значення молярної та питомої електропровідності

№ р-ну	C, моль/л	λ , См·см ² ·моль ⁻¹	100·C ^{1/2}	$\kappa \cdot 10^6$, См/см
1	1,0915E-04	176,744	1,04473	19,2909
2	1,4600E-04	175,416	1,20832	25,6113
3	1,8273E-04	174,670	1,35178	31,9179
4	2,4669E-04	173,282	1,57063	42,7464
5	3,2092E-04	172,047	1,79142	55,2130
6	4,3233E-04	169,486	2,07926	73,2743
7	5,9244E-04	168,202	2,43401	99,6500
8	7,8470E-04	166,433	2,80125	130,6000
9	1,0414E-03	164,716	3,22706	171,5340
10	1,4073E-03	162,536	3,75137	228,7334
11	1,8953E-03	159,995	4,35352	303,2415
12	2,5090E-03	157,629	5,00904	395,4978
13	3,3654E-03	154,548	5,80120	520,1150
14	4,5197E-03	151,695	6,72286	685,6165
15	6,0216E-03	148,783	7,75990	895,9133

Таблиця 2.4 Концентрації розчину цетилтриметиламонію перхлорату в ацетонітрилі і розраховані значення молярної та питомої електропровідності

№ р-ну	C, моль/л	λ , См·см ² ·моль ⁻¹	100·C ^{1/2}	κ·10 ⁶ , См/см
1	8,2864E-05	164,210	0,91030	13,6071
2	1,2193E-04	161,717	1,10420	19,7176
3	1,6896E-04	159,386	1,29985	26,9301
4	2,3296E-04	158,024	1,52631	36,8139
5	3,1584E-04	156,269	1,77720	49,3563
6	4,3431E-04	154,344	2,08400	67,0325
7	5,7278E-04	153,047	2,39329	87,6631
8	7,8346E-04	151,221	2,79904	118,4758
9	1,0382E-03	149,330	3,22207	155,0300
10	1,3999E-03	147,164	3,74150	206,0129
11	1,8698E-03	145,083	4,32417	271,2830
12	2,5080E-03	142,357	5,00795	357,0257
13	3,3557E-03	139,587	5,79288	468,4173
14	4,4900E-03	136,490	6,70078	612,8444
15	5,9869E-03	133,612	7,73753	799,9263

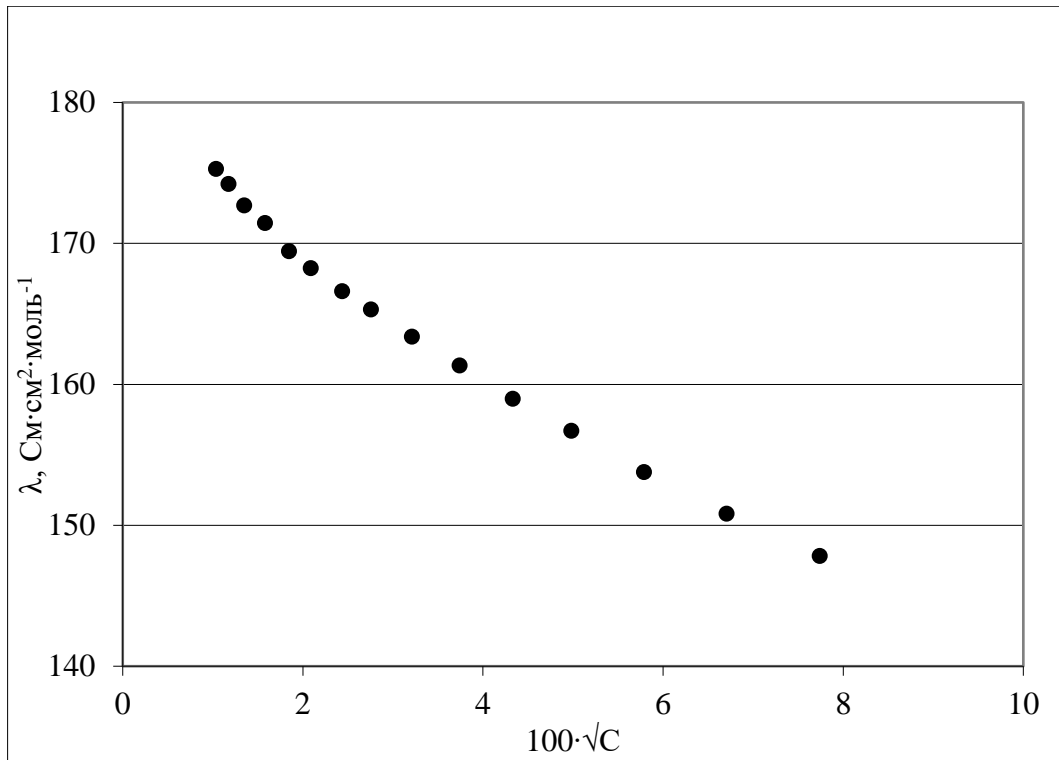


Рисунок 2.1 Графічна залежність молярних електропровідностей розчину тетрапропіламонію перхлорату від квадратних коренів концентрацій.

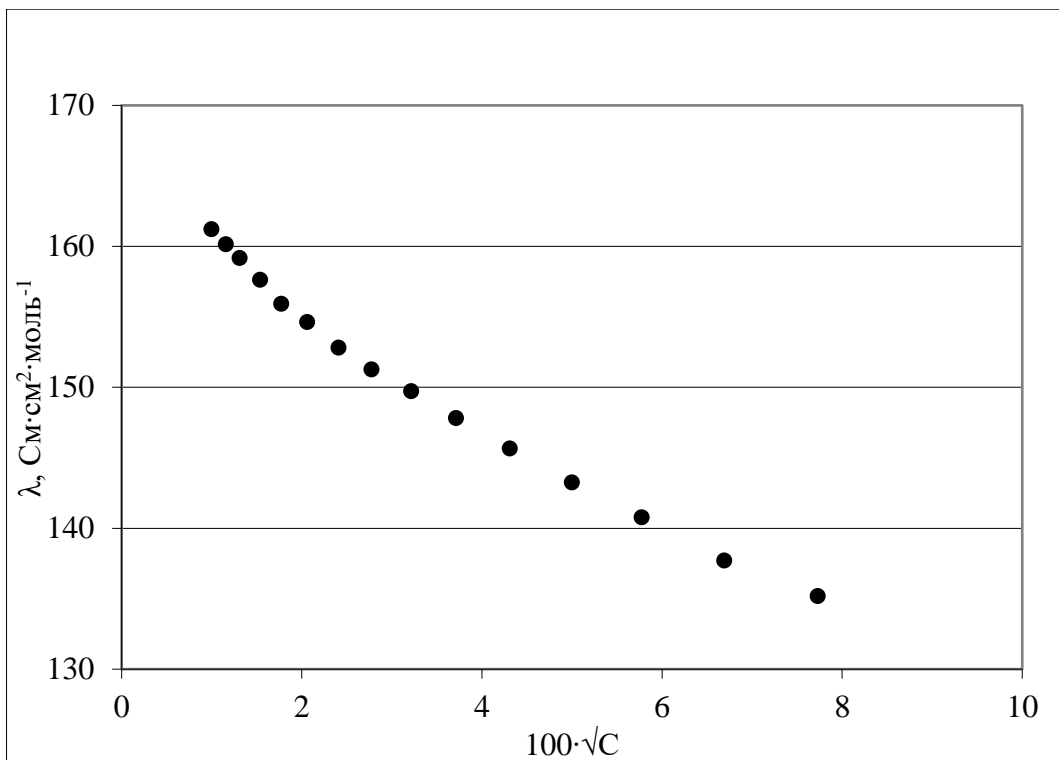


Рисунок 2.2 Графічна залежність молярних електропровідностей розчину тетрапентиламонію перхлорату від квадратних коренів концентрацій.

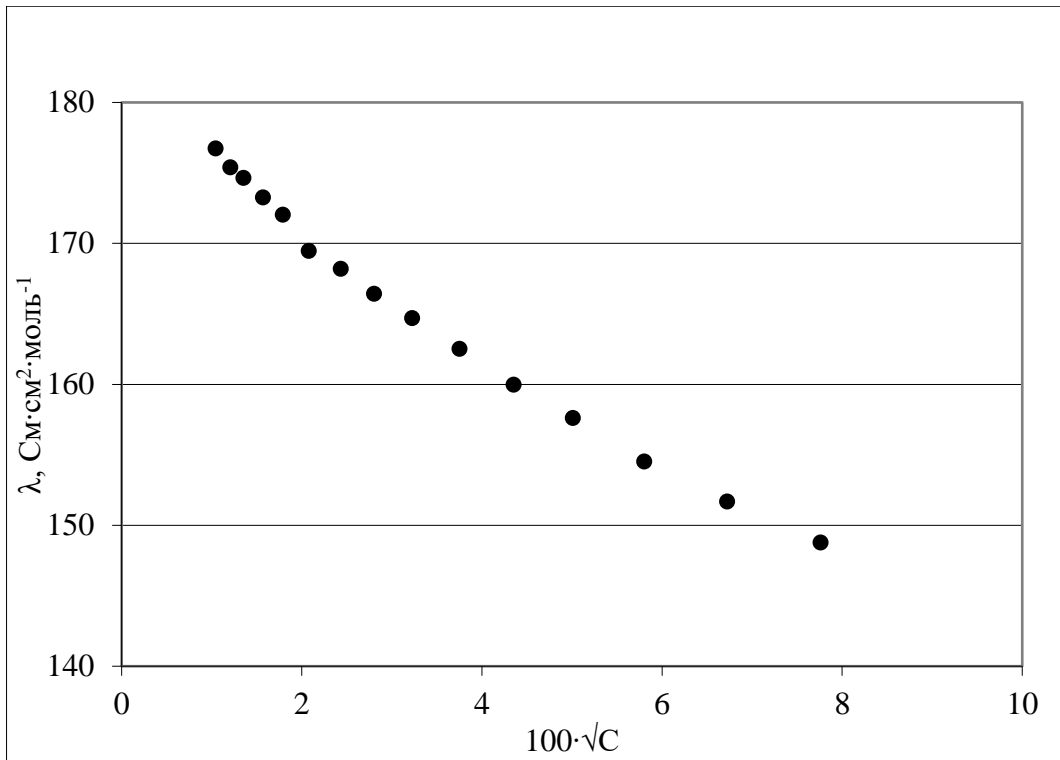


Рисунок 2.3 Графічна залежність молярних електропровідностей розчину гексилтриетиламонію перхлорату від квадратних коренів концентрацій.

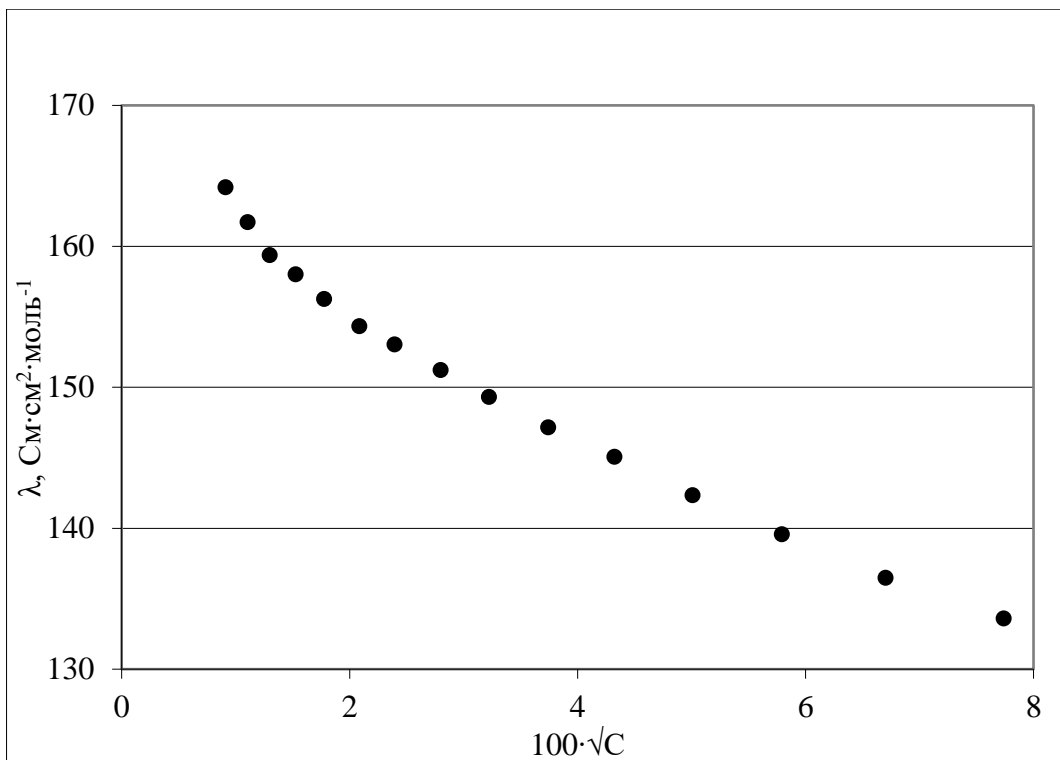


Рисунок 2.4 Графічна залежність молярних електропровідностей розчину цетилтриметиламонію перхлорату від квадратних коренів концентрацій.

2.2 Обробка результатів кондуктометричного дослідження розчинів тетраалкіламонієвих перхлоратів у ацетонітрилі

Обробку кондуктометричних даних проводили за методом, описаним в [26,57]. Основу метода складає використання нелінійного методу найменших квадратів:

$$Q = \sum_j \left(\lambda_j^{exp} - \lambda_j^{theor}(c_j; K_A, \lambda^\circ, R, \varepsilon, \eta, T) \right)^2 \Rightarrow \min, \quad (35)$$

де параметри K_A , λ° та R (або деякі з них) і є результатом обробки. Теоретична функція λ_j^{theor} задана неявно через систему рівнянь, куди входять: 1) закон матеріального балансу; 2) теоретичне рівняння концентраційної залежності електричної провідності; 3) закон дії мас та 4) теоретичне рівняння для коефіцієнтів активності, і на кожному кроці роботи програми це значення розраховується за допомогою ітераційної процедури.

Як теоретичне рівняння для електричної провідності використовували розширений варіант рівняння Лі-Уїтона [37] з відключеними термами C_7 та V_2 , для коефіцієнтів активності використовували друге наближення теорії Дебая-Гюккеля:

$$\lg f_{\pm i} = - \frac{2A\sqrt{\alpha c_i}}{1 + BR\sqrt{\alpha c_i}}, \quad (36)$$

де A , B – коефіцієнти, α – ступінь дисоціації.

Використовували модель іонних рівноваг лише з утворенням іонних пар, утворення іонних трійників та більш складних агрегатів не передбачалось.

Для пошуку мінімуму цільової функції Q використовували неградієнтний алгоритм Simplex (деформованого багатогранника).

Окремою проблемою при обробці даних для солей тетраалкіламонію є вибір параметру відстані R . Є більш загальний варіант, коли цей параметр також розраховується в процесі оптимізації, а також доволі часто використовують варіант з фіксованим значенням, виходячи з певних наближень. Ми застосували обидва варіанти, але постає питання, як оцінювати параметр R . Найчастіше цей параметр приймають рівним сумі радіусів катіону та аніону, або сумі радіусів

плюс діаметр молекули розчинника. Оскільки заряд на іонах тетраалкіламонію делокалізований, вони не утворюють міцну сольватну оболонку, отже, можна прийняти, що параметр R можна оцінити як суму радіусів катіону та аніону. Для оцінки радіусів тетраалкіламонію часто використовують структурні радіуси, які розраховані через довжини зв'язків та Ван-дер Ваальсові радіуси атомів. Але для несиметричних іонів поняття радіусу стає невизначеним. У зв'язку з цим, ми використали для оцінки радіусів іонів підхід, описаний в [56]. Було проведено квантово-хімічний розрахунок молярних об'ємів іонів на рівні B3LYP/6-31G(d,p) з використанням моделі РСМ для ацетонітрилу, і з цих даних було розраховано радіуси як для псевдосферичних іонів. Порівняння радіусів з такого розрахунку та структурних наведено в Таблиці 2.5. Для несиметричних іонів структурні радіуси відповідають симетричним іонам з коротшими радикалами.

Таблиця 2.5 Порівняння квантово-хімічних і структурних радіусів ТАА іонів

Іон	$r_i, \text{Å}$ (квантово-хімічний)	$r_i, \text{Å}$ (структурний)
ClO_4^-	3,33	2,36
Pr_4N^+	6,15	4,52
Et_3HexN^+	6,18	4,00
Pen_4N^+	6,79	4,43
Me_3CetN^+	6,71	3,47

Результати розрахунку з двома варіантами для параметру R наведені у Таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 Результати розрахунку констант асоціації $\log K_A$, граничних молярних електричних провідностей λ_0 та параметрів найбільшого зближення іонів R для TPrAP, HTEAP, TPAP, СТАР в ацетонітрилі при 25 °С.

ТАА	$\lambda_0, \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	\pm	$\log K_A$	\pm	R, Å
за радіусами із квантово-хімічних розрахунків					
TPrAP	177,3	0,74	1,23	0,09	9,48
HTEAP	179,01	0,79	1,28	0,08	9,51
TPAP	163,11	0,75	1,27	0,09	10,12
СТАР	164	1,14	1,4	0,1	10,04
за кристалографічними (структурними) радіусами					
ТАА	$\lambda_0, \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	\pm	$\log K_A$	\pm	R, Å
TPrAP	177,31	0,74	1,14	0,11	6,88
HTEAP	179,02	0,79	1,2	0,1	6,36
TPAP	163,13	0,74	1,19	0,11	6,79
СТАР	164,01	1,14	1,35	0,12	5,83

Щодо розрахунку з трьома параметрами, то були отримані доволі схожі результати, параметр R варіювався в межах 6,5 – 7 Å, однак, через дуже сильну кореляцію між параметрами R та K_A , довірчі інтервали були просто величезні, на 1-2 порядки перевищували значення самих параметрів. Тому ці дані ми тут не наводимо.

Одержані результати порівнювалися з результатами попередніх досліджень [26,56,58], в яких для серій четвертинних амонієвих перхлоратів і пікратів у чистих та змішаних розчинниках за допомогою цього методу були визначені параметри λ^0 , R і $\log K_a$ (Табл. 2.7).

Таблиця 2.7 Гранична молярна провідність λ^0 , міжюнна відстань R і логарифм константи асоціації $\log K_a$ четвертинних амонієвих солей.

Сполука	λ^0 , $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	R , нм	$\log K_A$
Ацетон [58]			
$\text{Me}_3\text{CetNClO}_4$	185	0,767	2,34
$\text{Pen}_4\text{NClO}_4$	187	0,792	2,17
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]\text{CetClO}_4$	185	0,774	2,30
Метилізобутилкетон [56]			
Me_4NClO_4	122,8	0,72	3,87
Et_4NClO_4	107,4	0,78	3,75
Pr_4NClO_4	102,2	0,85	3,52
Bu_4NClO_4	96,1	0,89	3,45
$\text{Pen}_4\text{NClO}_4$	92,0	0,93	3,43
$\text{Hex}_4\text{NClO}_4$	89,6	0,97	3,38
$\text{Hept}_4\text{NClO}_4$	90,3	1,00	3,40
$\text{Et}_3\text{HexNClO}_4$	101,9	0,85	3,50
$\text{Me}_3\text{CetNClO}_4$	92,0	0,91	3,76
$\text{Me}_3\text{StrNClO}_4$	90,0	0,93	3,75
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]\text{BuClO}_4$	102,7	0,78	3,69
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]\text{CetClO}_4$	91,8	0,91	3,68
Et_4NPic	96,3	0,91	3,05
Bu_4NPic	85,0	1,01	3,03
Ацетон / <i>n</i> -гексан (1:1) [26]			
Et_4NPic	193	1,1	4,20
$\text{Me}_3\text{CetNPic}$	123	1,2	4,35
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]\text{CetPic}$	134	1,2	4,38

Проведено розділення граничних електропровідностей на іонні складові. За літературними даними [59,60], λ_0 перхлорат-аніону при 25°C становить 103.69

$\pm 0.03 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Звідси обчислено граничні електропровідності ТАА іонів: 73.62 (Pr_4N^+), 75.33 (Et_3HexN^+), 59.44 (Pen_4N^+), 60.32 (Me_3CetN^+).

Граничні молярні електричні провідності пар катіонів Pr_4N^+ і Et_3HexN^+ (однакова кількість атомів С), та Pen_4N^+ і Me_3CetN^+ (різниця в 1 атом С), а отже, і рухливості для катіонів, є дуже близькими. Таким чином, підтверджується гіпотеза про те, що граничні провідності зумовлені, у першу чергу, загальною кількістю атомів Карбону (метильних та метиленових груп) у складі тетраалкіламонієвих іонів, незалежно від їх симетрії. Висновки також узгоджуються із попередніми дослідженнями та результатами молекулярно-динамічного моделювання, представлених у працях [61,62].

Значення величин $\log K_A$ для перхлоратів симетричних (ТPrAP, ТРАР) і несиметричних (НТЕАР) катіонів мають близькі значення, для СТАР воно трохи вище завдяки наявності трьох метильних груп. Однак значення констант рівноваг асоціації для цих електролітів, на відміну від λ_0 , не дають підстав для узагальнень. Імовірною причиною являється електростатична катіон-аніонна взаємодія, без будь-яких внесків специфічних взаємодій.

ВИСНОВКИ

1. Експериментально досліджено електричну провідність чотирьох перхлоратів тетраалкіламонію (симетричних та несиметричних) в ацетонітрилі при 25 °С.
2. Проведено обробку експериментальних даних та визначено значення граничних молярних провідностей та констант асоціації перхлоратів тетраалкіламонію в ацетонітрилі. Також проведено розділення граничних провідностей на іонні складові. Для двох з чотирьох систем такі дані отримані вперше.
3. Проведено аналіз залежності граничних іонних провідностей від розміру тетраалкіламонієвого катіону. Підтверджено раніше висловлену гіпотезу про те, що граничні провідності зумовлені, в першу чергу, загальною кількістю атомів Карбону (метильних та метиленових груп) в складі тетраалкіламонієвих іонів, незалежно від їх симетрії.
4. Значення констант рівноваг асоціації для цих електролітів, на відміну від транспортних властивостей, не дають підстав для такого роду виразних висновків. Ймовірною причиною є суто електростатична катіон-аніонна взаємодія, без будь-яких внесків специфічних взаємодій.



СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Lewandowski, A.; Świdarska-Mocek, A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries — An overview of electrochemical studies. *Journal of Power Sources* **2009**, *194* (2), 601-609.
2. Quijano, G.; Couvert, A.; Amrane, A. Ionic liquids: Applications and future trends in bioreactor technology. *Bioresource Technology* **2010**, *101* (23), 8923-8930.
3. Han, D.; Row, K. H. Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology. *Molecules* **2010**, *15* (4), 2405-2426.
4. Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley: Weinheim, 2008; p 721.
5. Ohno, H. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*; Wiley: New York, 2005; p 408.
6. Kirillov, S. A.; Globa, N. I.; Shmatok, Y. V.; Gorobets, M. I. Specific conductivities of tetraalkylammonium bis(oxalato)borates in acetonitrile, dimethyl sulfoxide, and propylene carbonate. *Monatshfte fuer Chemie* **2025**, *156* (5), 493-499.
7. Cillo, D. D.; Bargnesi, L.; Lacarbonara, G.; Arbizzani, C. Ammonium and Tetraalkylammonium Salts as Additives for Li Metal Electrodes. *Batteries* **2023**, *9* (2), 142.
8. Kim, J. K.; Matic, A.; Ahn, J. H.; Jacobsson, R. An imidazolium based ionic liquid electrolyte for lithium batteries. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (22), 7639-7643.
9. Gaško, M.; Patil, I. M.; Köps, L.; Krüger, D.; Neumann, C.; Turchanin, A.; Kreth, F. A.; Balducci, A. Tetraethylammonium Perfluorobutanesulfonate as an Alternative Salt for Electric Double Layer Capacitors. *Batteries & Supercaps* **2024**, *7* (11), e202400283.
10. Pires, J.; Timperman, L.; Jacquemin, J.; Balducci, A.; Anouti, M. Density, conductivity, viscosity, and excess properties of (pyrrolidinium nitrate-based Protic Ionic Liquid + propylene carbonate) binary mixture. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, *59*, 10-19.
11. Lalia, B. S.; Yoshimoto, N.; Egashira, M.; Morita, M. A. A mixture of triethylphosphate and ethylene carbonate as a safe additive for ionic liquid-based electrolytes of lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (21), 7426-7431.
12. Guerfi, A.; Dontigny, M.; Charest, P.; Petitclerc, M. Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance. *Journal of Power Sources* **2010**, *195* (3), 845-852.
13. Barthel, J.; Krienke, H.; Kunz, W. *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*; Springer: Steinkoff, 2002; p 402.
14. IUPAC. Quaternary ammonium compounds, 1997. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book").
15. Weston, C.; Papcun, J. R.; Dery, M. Ammonium Compounds. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, (Ed.), 2nd ed.; Wiley, 2003; pp 711-762.
16. Holmberg, K. Surfactants. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley, 2019; p 56.
17. Marino, M. G.; Kreuer, K. D. Alkaline Stability of Quaternary Ammonium Cations for Alkaline Fuel Cell Membranes and Ionic Liquids. **2015**, *8*, 513-523.
18. Lackner, M.; Guggenbichler, J. P. Antimicrobial Surfaces. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Ed.); Wiley, 2013; p 13.
19. Postleb, F.; Stefanik, D.; Seifert, H.; Giernoth, R. BIONic Liquids: Imidazolium-based Ionic Liquids with Antimicrobial Activity. **2013**, *68* (10), 1123-1128.
20. Anthoni, U.; Christophersen, C.; Hougaard, L.; Nielsen, P. Quaternary ammonium compounds in the biosphere - An example of a versatile adaptive strategy. **1991**, *99* (1), 1-18.
21. Zeisel, S.; da Costa, K.-A. Choline: an essential nutrient for public health. **2009**, *67* (11), 615-623.

22. Iwata, H.; Shimada, K. *Formulas, Ingredients and Production of Cosmetics: Technology of Skin- and Hair-Care Products in Japan*; Springer: Tokyo, 2013.
23. Свєрдліковська, О. С. *Полімерні четвертинні амонієві солі та їх аналоги – іонні рідини нового туну*; ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет": Дніпро, 2018.
24. Winstein, S.; Savedoff, L.; Smith, S. Ion pairs, nucleophilicity and salt effects in bimolecular nucleophilic substitution. **1960**, *1* (30), 24-30.
25. Sinha, A.; Roy, M. Ion-pair and triple-ion studies of some tetraalkylammonium halides in pure 1,3-dioxolane at 298.5 K. **2008**, *140*, 39-44.
26. Palval, I. N.; Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrosyan, N. O. Association and transport properties in solvents of medium and low relative permittivity: Quaternary ammonium picrates in acetone–n-hexane mixed solvents. **2011**, *158* (1), 33-37.
27. Das, D.; Das, B.; Hazra, D. Electrical Conductance of Some Symmetrical Tetraalkylammonium and Alkali Salts in N, N-Dimethylacetamide at 25 °C. **2003**, *3* (1), 77-83.
28. Ютілова, К. С.; Швед, О. М. Еволюція кондуктометричного підходу до встановлення поведінки іонів четвертинних амонієвих солей у розчинах. **2017**, *1*, 4-13.
29. Kraus, C. A.; Bray, W. C. A general relation between the concentration and the conductance of ionized substances in various solvents. **1913**, *35* (10), 1315-1434.
30. Bhat, J. I.; Shetty, M. K. Studies on the Effect of Ethanol on the Solvation Behaviour of Thiamine Hydrochloride in Water. *R. J. of Electrochem.* **2012**, *48* (5), 495-501.
31. Radhika, V.; Manikyamba, P. Ion-Solvation Behavior of Pyridinium Dichromate in Water–N,N-Dimethyl Formamide Solvent Mixtures. **2012**, *41* (2), 261-270.
32. Fuoss, R. M.; Kraus, C. A. Properties of Electrolytic Solutions. II. The Evaluations of λ_0 and of K for Incompletely Dissociated Electrolytes. **1933**, *55* (2), 476-488.
33. Fuoss, R. Solution of the Conductance Equation. **1935**, *57* (3), 488- 489.
34. Das, C. Electrical Conductance of Some Tetraalkylammonium Bromide Salts in 2-Butoxyethanol (1) + Water (2) mixtures at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K. **2014**, *59* (2), 168-175.
35. Shedlovsky, T. The computation of ionization constants and limiting conductance values from conductivity measurements. *Journal of the Franklin Institute* **1938**, *225* (6), 739-743.
36. Barthel, J. Conductance of Electrolyte Solutions. **1968**, *7* (4), 260-277.
37. 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. **1979**, *75*, 1128-1145.
38. Pethybridge, A. D.; Taba, S. S. Precise Conductimetric Studies on Aqueous Solutions of 2:2 Electrolytes. Part 2. Analysis of Data for MgSO₄ in Terms of New Equations from Fuoss and from Lee and Wheaton. **1980**, *76*, 368-376.
39. Barthel, J.; Feuerlein, F.; Neueder, R.; Wachter, R. Calibration of conductance cells at various temperatures. *Journal of Solution Chemistry* **1980**, *9*, 209-219.
40. Bianchi, H.; Fernandez-Prini, R. The Conductivity of Dilute Electrolyte Solutions: Expanded Lee and Wheaton Equation for Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. **1993**, *22* (6), 557-570.
41. Arcis, H.; Ferguson, J. P.; Zimmerman, G. H.; Tremaine, P. R. The limiting conductivity of the borate ion and its ion-pair formation constants with sodium and potassium under hydrothermal conditions. **2016**, *18* (34), 24081-24094.
42. Пальваль, І. М.; Лебідь, О. В.; Мчєдлов-Петросян, М. О. Асоціація іонів пікрату та калія в апротонному розчиннику: дослідження методами кондуктометрії та спектрофотометрії. **2010**, *18* (41), 189-197.

43. Evans, D. F.; Matesich, M. A. The measurement and interpretation of electrolytic conductance. In *Techniques of Electrochemistry*; Yeager, E., Salkind, A. J., Eds.; Wiley: New York, 1973; Vol. 2, pp 1-59.
44. Evans, D. F.; Tominaga, T.; Hubbard, J. B.; Wolynes, P. G. Ionic mobility. Theory meets experiment. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83* (20), 2669-2677.
45. Hubbard, J. B.; Onsager, L. Dielectric dispersion and dielectric friction in electrolyte solutions. I. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67* (11), 4850-4857.
46. Hubbard, J. B. Dielectric dispersion and dielectric friction in electrolyte solutions. II. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68* (4), 1649-1664.
47. Felderhof, B. U. Dielectric friction on moving ion. *Mol. Phys.* **1983**, *48* (5), 1003-1018.
48. Nowak, E. Dielectric friction and energy dissipation in polar fluids. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79* (2), 976-981.
49. Hubbard, J. B.; Kayser, R. F. Dielectric friction and dielectric dispersion in electrolyte solutions with spin. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74* (6), 3535-3545.
50. Stiles, P. J.; Hubbard, J. B.; Kauser, R. F. Dielectric saturation and dielectric friction in electrolyte solutions. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77* (12), 6189-6196.
51. Stiles, P. J.; Hubbard, J. B. Electrostriction and dielectric friction on ions moving through compressible polar solvents. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105* (6), 655-658.
52. Stiles, P. J.; Hubbard, J. B. Polarization diffusion and dielectric friction in polar liquids. I. *J. Chem. Phys.* **1984**, *84* (3), 431-439.
53. Wolynes, P. Molecular theory of solvated ion dynamics. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68* (2), 473-483.
54. Colonomos, P.; Wolynes, P. Molecular theory of solvated ions dynamics. II. Fluid structure and ionic mobilities. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71* (6), 2644-2651.
55. Wolynes, P. Dynamics of electrolyte solutions. *An. Rev. Phys. Chem.* **1980**, *31*, 345-376.
56. Goga, S. T.; Lebed, A. V.; Mchedlov-Petrossyan, N. O. Conductivity and Dissociation Constants of Quaternary Ammonium Perchlorates and Picrates in 4-Methyl-pentan-2-one. **2010**, *55* (5), 1887-1892.
57. Калугін, О. М.; Вьюнник, І. М. Деякі питання обробки кондуктометричних даних. *Ж. заг. хімії* **1989**, *59* (7), 1628-1633.
58. Гога, С. Т. Провідність та константи іонної асоціації перхлоратів цетилтриметиламонію, тетра-н-пентиламонію та N-цетилпіридинію у ацетоні при 298.15 К. **2010**, *19* (42), 93-95.
59. Barthel, J.; Iberl, L.; Rossmair, J.; Gores, H. J.; Kaukal, B. Conductance of 1,1-electrolytes in acetonitrile solutions from -40° to 35°C. *Journal of Solution Chemistry* **1990**, *19* (4), 321-337.
60. D'aprano, A.; Goffredi, M.; Triolo, R. Ion pairing in protic and aprotic solvents of intermediate dielectric constant at 25°C. *Journal of the Chemical Society* **1975**, *71*, 1188-1191.
61. Калугін, О. М.; Пазюра, Ю. І.; Колесник, Я. В. Внутрішня структура тетраалкіламонієвих іонів у нескінченно розбавлених розчинах в ацетонітрилі, диметилсульфоксиді та метанолі. *Вісник Харківського національного університету* **2005**, *669* (13(36)), 162-168.
62. Черножук, Т. В.; Калугін, О. М.; Колесник, Я. В. Мікроструктура та динаміка іонної сольватації однозарядних іонів у пропіленкарбонаті. *Вісник Харківського національного університету* **2013**, *1085* (22(45)), 25-38.

ДОДАТКИ

Додаток А

Обладнання для кондуктометричного дослідження



Рисунок А.1 Електронні ваги ViBRA HT-224RCE.



Рисунок А.2. Прилад LCR Meter GW Instek LCR-817.



Рисунок А.3 Кондуктометричні комірки.