

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

ЧЕРНОЖУК ТЕТЯНА ВАСИЛІВНА

УДК 544.6.018.42-14:544.032.732

**ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ, СОЛЬВАТАЦІЯ ТА МІЖЧАСТИНКОВІ
ВЗАЄМОДІЇ В РОЗЧИНАХ ЛІТІЄВИХ СОЛЕЙ В γ -БУТИРОЛАКТОНІ,
ПРОПЛЕНКАРБОНАТІ ТА ЙОГО СУМІШАХ З
1,2-ДИМЕТОКСИЕТАНОМ**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник – кандидат хімічних наук, доцент
Калугін Олег Миколайович,
Харківський національний університет
імені В.Н. Каразіна,
Міністерство освіти і науки України,
професор кафедри неорганічної хімії,
декан хімічного факультету;

Офіційні опоненти – доктор хімічних наук, професор
Чергинець Віктор Леонідович,
Інститут сцинтиляційних матеріалів
НАН України, м. Харків,
завідувач відділу синтезу
сцинтиляційних матеріалів;

кандидат хімічних наук
Третьяков Дмитро Олегович,
Інститут сорбції та проблем ендоекології
НАН України, м. Київ,
старший науковий співробітник
відділу № 5.

Захист відбудеться « 27 » червня 2015 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України (61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий « 26 » травня 2015 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук, доцент _____

О.В. Кириченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Встановлення кількісного зв'язку між мікроскопічними характеристиками іон-молекулярних систем - електролітних розчинів та їх макроскопічними властивостями є однією з актуальних проблем сучасної фізичної хімії. З точки зору застосування в електрохімічній практиці особливої уваги заслуговує взаємозв'язок між електричною провідністю розчину та такими явищами як міжіонна асоціація та іонна сольватація.

Актуальність дослідження електролітних розчинів на основі неводних розчинників (таких як пропіленкарбонат, γ -бутиролактон та їх сумішей з 1,2-диметоксиетаном та диметилкарбонатом) зумовлена їх широким практичним використанням в суперконденсаторах та хімічних джерелах струму з літєвими електролітами. Такі системи мають низку переваг, зокрема широкий температурний інтервал рідкого стану, невелику в'язкість, високу діелектричну проникність та розчинність літєвих солей, та інше.

Інтенсивність міжчастинкових взаємодій в іон-молекулярних системах визначається значною мірою зовнішніми умовами, насамперед, температурою. У зв'язку з цим політермічні дослідження властивостей розчинів електролітів дозволяють вивчати співвідношення між далекодіючими та короткодіючими взаємодіями та їх проявом у фізико-хімічних характеристиках.

Зважаючи на труднощі в інтерпретації іон-молекулярних систем на мікроскопічному рівні, та прогнозуванні їх властивостей в широкому інтервалі температур, доцільним є поєднання експериментальних методів дослідження з методами молекулярного моделювання та теоретичними розрахунками.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна в рамках наступних науково-дослідних робіт: «Структура, динаміка та міжчастинкові взаємодії в рідких неводних іон-молекулярних системах» (номер держреєстрації 0103U004189); «Динамічна структура та електропровідність іон-молекулярних систем в об'ємній фазі та вуглецевих наноматеріалах» (номер держреєстрації 0106U003099); «Мікроскопічні засади цілеспрямованого прогнозування функціональних властивостей молекулярних, іонних та іон-молекулярних рідин в об'ємній фазі та в вуглецевих наноматеріалах» (номер держреєстрації 0111U010518).

Мета роботи. Встановлення закономірностей впливу природи розчинника, будови електроліту та температури на мікроскопічні характеристики міжчастинкових взаємодій та макроскопічні властивості розчинів 1-1 електролітів в пропіленкарбонаті (ПК), γ -бутиролактоні (γ -БЛ) та сумішах ПК з 1,2-диметоксиетаном (1,2-ДМЕ) в широкому інтервалі температур.

В **задачі** дослідження входило:

– експериментальне визначення електричної провідності (ЕП) розбавлених розчинів 1-1 електролітів в ПК та γ -БЛ в інтервалі температур 278.15-398.15 К, в сумішах на основі ПК з 1,2-ДМЕ в інтервалі температур 278.15-348.15 К;

– експериментальне дослідження діелектричної проникності (ДП) чистого γ -БЛ в інтервалі температур 278.15-388.15 К з метою вивчення характеру орієнтації дипольних моментів молекул;

– розрахунок констант асоціації та граничних молярних іонних електричних провідностей в розчинах 1-1 електролітів в апротонних розчинниках;

– вивчення енергетики та динаміки іонної сольватації в розчинах 1-1 електролітів у системах, які досліджуються;

– проведення молекулярно-динамічного (МД) моделювання розчинів 1-1 електролітів у ПК при 298.15 К з метою вивчення сольватаційних ефектів в розчинах;

– розробка методу оцінки параметрів короткодіючих міжіонних взаємодій із експериментальних констант асоціації;

– оцінка можливостей прогнозування констант асоціації 1-1 електролітів у різноманітних неводних розчинниках за значенням параметра A_+ перекривання кофер Герні.

Об'єкт дослідження: закономірності формування макроскопічних властивостей, у першу чергу транспортних та термодинамічних, іон-молекулярних систем як функції складу і зовнішніх термодинамічних параметрів, а також розвиток теоретичних методів прогнозування відповідних властивостей.

Предмет дослідження: міжчастинкові взаємодії, мікроструктура та динаміка іонів та молекул в розчинах 1-1 електролітів у ПК, γ -БЛ та сумішах ПК з 1,2-ДМЕ в широкому інтервалі температур та розробка методу визначення констант іонної асоціації 1-1 електролітів в неводних розчинниках.

Методи дослідження: кондуктометрія, діелькометрія, а також метод комп'ютерного молекулярно-динамічного моделювання. Крім того, для теоретичного прогнозу величин констант іонної асоціації було використано апарат статистичної механіки іон-молекулярних систем.

Кондуктометричним методом було досліджено розчини LiClO_4 , LiBF_4 , NaClO_4 , Et_4NBF_4 , Bu_4NClO_4 , Bu_4NBPh_4 в ПК та LiClO_4 , LiBOB , NaClO_4 , Bu_4NClO_4 , Bu_4NBPh_4 в γ -БЛ в інтервалі температур 278.15-398.15 К, розчини LiClO_4 , LiBF_4 , LiBOB , LiTFSI , Bu_4NClO_4 в суміші ПК з 1,2-ДМЕ (1:1) та Bu_4NBPh_4 із складом ПК в суміші 25, 50 та 75 мол.% в інтервалі температур 278.15-348.15 К та концентрацій $2 \cdot 10^{-4}$ – $7 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Вибір таких систем для кондуктометричного дослідження зумовлений необхідністю розрахунку граничних молярних електричних провідностей (ГМЕП) іонів та визначення впливу компонентів системи (різного розміру катіонів, аніонів, та розчинників з різними фізико-хімічними властивостями) на асоціацію в розчинах, поведінку Li^+ в розчинниках з різними значеннями ДП.

Методом діелькометрії проводили дослідження діелектричної проникності γ -БЛ в інтервалі температур 278.15-388.15 К.

Виконано молекулярно-динамічне моделювання пропіленкарбонату та 1-1 електролітів в ньому при 298.15 К.

Наукова новизна. Встановлено суттєву різницю в температурній залежності добутку Пісаржевського–Вальдена для однозарядних іонів в γ -бутиролактоні, пропіленкарбонаті та його сумішах з 1,2-диметоксиетаном. Зокрема, встановлено незалежність від температури цього добутку для аніонів та катіону літію в змішаному розчиннику, що надає змогу прогнозувати величину граничної молярної провідності літієвих солей в широкому температурному інтервалі за значенням при одній температурі.

На прикладі пропіленкарбонату з використанням експериментальних даних з граничної молярної іонної провідності та результатів класичного молекулярно-динамічного моделювання встановлено мікроскопічну природу сольвофільної сольватації катіону літію та сольвофобної сольватації катіону тетрабутиламонію в апротонних диполярних розчинниках.

За результатами аналізу масиву власних та літературних даних з констант асоціації 1-1 електролітів в неводних розчинниках в рамках статистико-механічного опису іонної асоціації з використанням моделі Раманасана-Фрідмана запропоновано універсальну методику прогнозу констант асоціації 1-1 електролітів в неводних розчинниках в широкому інтервалі температур.

Практична значимість одержаних результатів.

Встановлені закономірності стосовно граничних молярних електричних провідностей та констант іонної асоціації, а також запропонований метод прогнозу останніх для 1-1 електролітів в неводних розчинниках, становлять підґрунтя для прогнозування молярної та питомої електропровідності відповідних розчинів з метою їх цілеспрямованого використання в накопичувачах електричної енергії.

Дані з констант іонної асоціації можуть бути використані для розрахунків хімічних рівноваг, при моделюванні та прогнозуванні хімічних процесів у неводних розчинах, а також як довідниковий матеріал.

Масив експериментальних даних з електричних провідностей, ГМЄП іонів, констант асоціації 1-1 електролітів в ПК, γ -БЛ та сумішах на основі ПК з 1,2-ДМЕ може бути використаний при розробці сучасних технологій виробництва хімічних джерел струму і суперконденсаторів.

Особистий внесок здобувача. Автором проведено пошук і аналіз літературних даних в області фізико-хімічних властивостей чистих неводних розчинників та їх сумішей при різних температурах, кондуктометричне дослідження електричної провідності, міжіонної асоціації в розчинах 1-1 електролітів в неводних апротонних диполярних розчинниках; разом із к.х.н., проф. О.М. Калугіним та к.х.н., доц. Я.В. Колесником виконано квантово-хімічні розрахунки та молекулярно-динамічне моделювання розчинів 1-1 електролітів в ПК та інтерпретація їх результатів. Підготовка та представлення наукових доповідей на конференціях, написання більшості статей виконувалась автором особисто.

Формулювання мети, задач дослідження, планування експерименту, розрахунки, обговорення результатів та формулювання висновків – спільно з науковим керівником, к.х.н., проф. О. М. Калугіним.

Апробація результатів дисертації. За результатами, що отримані в роботі, зроблено доповіді на міжнародних та всеукраїнських конференціях: XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (м. Казань, 2003), III Всеукраинской Конференции молодых ученых и студентов по актуальным вопросам химии (м. Харків, 2005), JCF Fruhjahrssymposium 2006, 8th young scientist's conference on chemistry (м. Констанц, 2006), International conference "Modern physical chemistry for advanced materials (devoted to the 100th anniversary of the birth of Professor Nikolai Izmailov)" (м. Харків, 2007), XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (м. Суздаль, 2007), XVII Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, посвяченій 90-річчю заснування Національної академії наук України (м. Львів, 2008), Научно-технической конференции "Молодежный электрохимический форум - 2009" (м. Харків, 2009), VIII Всеукраинской конференции молодых ученых, студентов и аспирантов по актуальным вопросам химии, посвященной 55-летию НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины (м. Харків, 2010), XVIII Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених в рамках Міжнародного року хімії ООН (м. Харків 2011), VI Українському з'їзді з електрохімії (м. Дніпропетровськ, 2011), XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (м. Москва, 2013), Другій Міжнародній конференції «Прикладна фізико-неорганічна хімія» (м. Севастополь, 2013).

Публікація результатів наукових досліджень: за матеріалами дисертації опубліковано 21 наукову працю, з яких 10 статей в наукових фахових виданнях та 11 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Структура та обсяг дисертації: дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел (148), 4 додатки. Загальний об'єм дисертації складає 158 сторінок, містить 28 рисунків та 31 таблицю.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано вибір теми дисертації, показана її актуальність, сформульовано мету та основні задачі, обґрунтовано вибір методів та об'єктів дослідження, вказано наукову значимість і практичну цінність одержаних результатів.

Перший розділ дисертації є літературним оглядом в області кондуктометричного дослідження розчинів літєвих солей в апротонних диполярних розчинниках та їх сумішах як системах для хімічних джерел струму. Показано недостатня кількість або повна відсутність систематичних даних для розведених неводних розчинів літєвих солей при температурах, які відрізняються від 298.15 К. Розглянуто сучасні теорії іонної асоціації в електролітних розчинах. Зроблено акцент на актуальності проблеми прогнозування величин констант іонної асоціації та граничної молярної електричної провідності 1-1 електролітів в апротонних розчинниках.

У **другому розділі** надано коротку характеристику експериментальних методів дослідження, які були використані в дисертаційній роботі: кондуктометрії, діелькометрії, денсиметрії. Розглянуто можливості цих методів

для аналізу молекулярних та іон-молекулярних взаємодій, визначення термодинамічних характеристик неводних електролітних систем. Обґрунтовано переваги кондуктометричного методу при вивченні рідких багатокомпонентних іон-молекулярних систем та визначенні констант іонної асоціації розчинів 1-1 електролітів в апротонних диполярних розчинниках та їх сумішах. Описано математичну обробку експериментальних кондуктометричних даних. Наведено методики підготовки солей та розчинників для дослідження (синтез солей та їх очистка й осушка, очистка розчинників та приготування їх сумішей), розчинів для кондуктометричних, денсиметричних і діелькометричних вимірювань. Детально описано методику діелькометричного експерименту, визначені значення ДП для γ -БЛ в широкому інтервалі температур (табл. 1).

Таблиця 1

Діелектрична проникність γ -БЛ в широкому інтервалі температур

T, K	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15	328.15
$\epsilon^{\text{експ}}$	43.89	42.25	41.67	40.57	38.96	37.79
T, K	338.15	348.15	358.15	368.15	378.15	388.15
$\epsilon^{\text{експ}}$	36.47	35.42	34.02	32.91	31.74	30.76

В другому розділі також наведено методики та розрахунки градування приладів, які використовувалися в ході експерименту, методика калібрування кондуктометричних комірок. Стисло викладено основні моменти та умови вимірювання електричної провідності та густини розчинів.

У **третьому розділі** на основі проведеного діелькометричного експерименту встановлено особливості молекулярної структури та міжмолекулярних взаємодій в γ -БЛ, ПК і 1,2-ДМЕ. Молекула γ -БЛ має достатньо високий дипольний момент $\mu_v = 4.12$ Д, що сприяє виникненню дипольних асоціатів в рідині. На рис. 1 показана геометрія димеру γ -БЛ з антипаралельною просторовою орієнтацією векторів дипольних моментів за результатами квантово-хімічних розрахунків на рівні M06-2X/6-311++G(d,p) (Gaussian09).

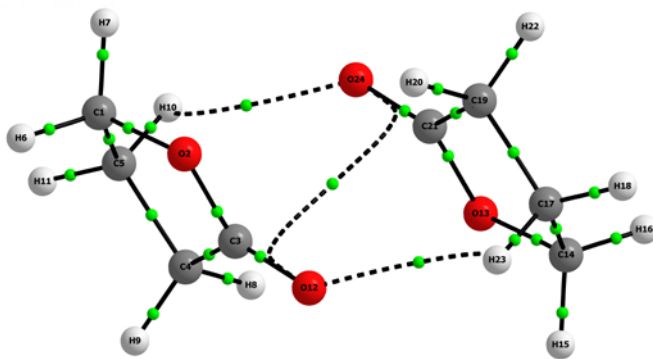


Рис. 1 Геометрія димеру γ -БЛ за результатами квантово-хімічних розрахунків. Пунктирами та точками на них показано нековалентні міжмолекулярні зв'язки (за методом Бейдера).

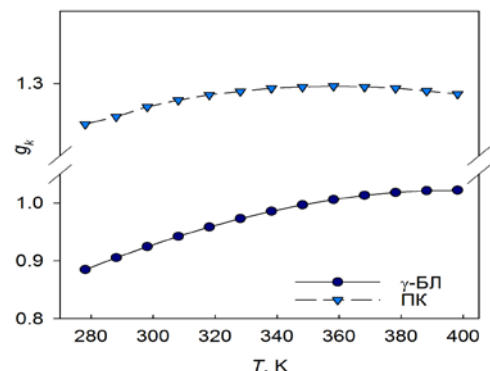


Рис. 2. Температурна залежність фактору Кірквуда для γ -БЛ та ПК, розрахованого в рамках теорії Онзагера-Кірквуда-Фрьоліха.

Як свідчить аналіз розподілу електронної густини за методом Бейдера «Атоми в молекулах», утворенню антипаралельних димерів також сприяє наявність слабких міжмолекулярних водневих зв'язків між карбонільним атомом Оксигену та атомами Гідрогену метиленової групи.

Як показують проведені розрахунки фактора кореляції Кірквуда (g_K) в рамках теорії Онзагера-Кірквуда-Фрьоліха (рис. 2), зростання температури призводить до незначного збільшення цієї величини для ПК та γ -БЛ, що свідчить про превалювання димерів з антипаралельною орієнтацією диполів в молекулярній структурі цих розчинників.

Четвертий розділ присвячено інтерпретації експериментальних кондуктометричних даних.

Математична обробка експериментальних кондуктометричних даних заснована на мінімізації суми квадратів відхилень експериментальних значень електричної провідності від теоретично розрахованих за розширеним рівнянням Лі-Уїтона. Одержані величини ГМЕП (I_0) та термодинамічні константи іонної асоціації (K_A) 1-1 електролітів в ПК, γ -БЛ та суміші ПК+1,2-ДМЕ, які добре співвідносяться з літературними даними при 298.15 К, для температур вищих за

328.15 К ці дані одержано вперше. Для розчинів 1-1 електролітів в сумішах ПК+1,2-ДМЕ значення ГМЕП і K_A в інтервалі температур 278.15-348.15 К досі відомі не були.

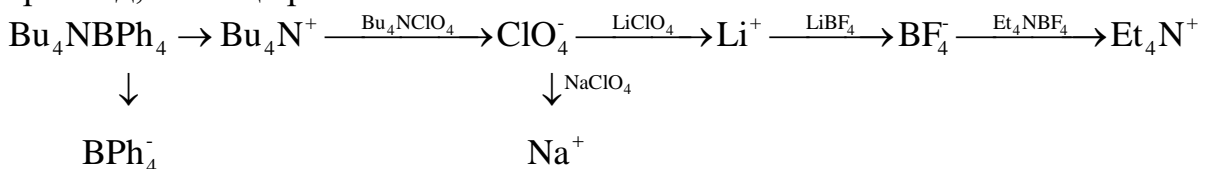
За результатами експерименту встановлено, що перхлорат літію в ПК є неасоційованим. Це підтверджує й проведене молекулярно-динамічне моделювання розбавлених розчинів LiClO_4 в ПК при 298.15 К з урахуванням потенціалу середньої сили.

Представлені на рис. 3 залежності $\lg K_A$ від температури для деяких 1-1 електролітів в суміші ПК з 1,2-ДМЕ (1:1) вказують на те, що ці залежності можуть мати різний температурний хід,

що зумовлено різним характером конкуренції аніонів та молекул розчинника в процесі міжіонної асоціації.

Граничні молярні електричні провідності іонів.

Детально описано методику поділу на іонні складові значень ГМЕП. Наприклад, в ПК це робили за схемою:



Подібні схеми поділу на іонні складові використовувалися і для інших систем. При 298.15 К значення ГМЕП іонів добре співвідносяться з літературними даними для всіх іонів в ПК та γ -БЛ. На рис. 4 представлені залежності ГМЕП іонів в ПК та γ -БЛ від температури. Із рис. 4 видно, що значення ГМЕП іонів Li^+ , Bu_4N^+ та BPh_4^- практично співпадають, що свідчить про однаковий розмір сольватованих іонів в ПК та γ -БЛ.

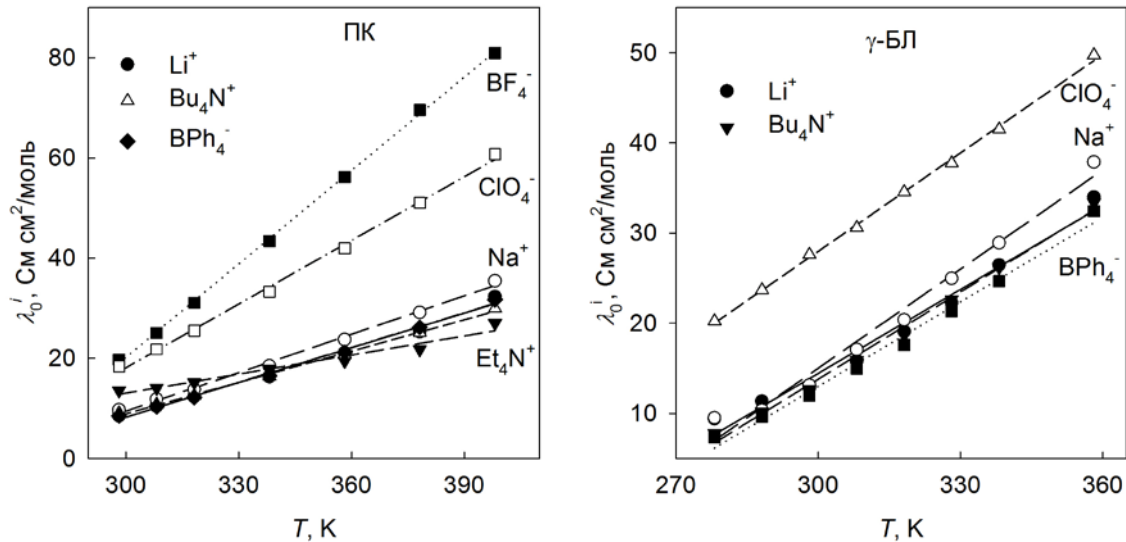


Рис. 4. Залежність ГМЕП однозарядних іонів від температури в ПК та γ -БЛ.

Із використанням літературних даних $\lambda_0^i \eta(\text{Bu}_4\text{N}^+) = 0.213_1$, $\lambda_0^i \eta(\text{BPh}_4^-) = 0.200_8$ вперше було розраховано ГМЕП для іонів Bu_4N^+ і BPh_4^- в суміші ПК+1,2-ДМЕ (1:1) за наступними рівняннями:

$$t^+ = \frac{\lambda_0^+}{\lambda_0^+ + \lambda_0^-} \neq f(T), \quad \lambda_0^+ = \Lambda_0 \cdot t^+, \quad \lambda_0^- = \Lambda_0 - \lambda_0^+. \quad (1-3)$$

Розраховані за рівняннями (1-3) та з використанням аналогічної схеми поділу на іонні складові значення ГМЕП іонів наведено в табл.2.

Таблиця 2

Значення ГМЕП іонів (λ_0^i , $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$) в суміші ПК з 1,2-ДМЕ (1:1)

T, К	Li^+	Bu_4N^+	ClO_4^-	BF_4^-	BPh_4^-	BOB^-	TFSI^-
278.15	8.37	15.74	25.83	27.54	14.83	24.33	31.26
288.15	10.35	18.80	30.35	35.80	17.71	28.85	37.07
298.15	11.95	21.95	35.06	44.44	20.69	34.09	43.05
308.15	13.75	25.36	40.15	52.34	23.90	39.15	49.55
318.15	15.46	28.93	45.24	60.81	27.26	45.34	56.25
328.15	17.66	32.61	50.54	69.56	30.73	50.84	62.75
338.15	19.57	36.37	56.03	77.66	34.27	56.08	69.93
348.15	21.19	40.09	62.01	87.63	37.78	61.41	77.51

Основними характеристиками розчинника, що впливають на ГМЕП, є його в'язкість. Кількісний зв'язок електричної провідності з в'язкістю розчинника η_0 виражається правилом Пісаржевського-Вальдена: $\lambda_0^i \cdot \eta_0 = \text{const}$.

На рис. 5 представлено залежність значень добутку Вальдена-Пісаржевського для однозарядних іонів в γ -БЛ та в суміші ПК з 1,2-ДМЕ (1:1) від температури. Як видно з рис. 5, значення $\lambda_0^i \cdot \eta_0$ для однозарядних іонів в суміші ПК+1,2-ДМЕ (1:1) залишаються постійними, крім BF_4^- . Цей факт можна використовувати для передбачення значень ЕП однозарядних іонів зі зростанням температури в суміші ПК з 1,2-ДМЕ (1:1).

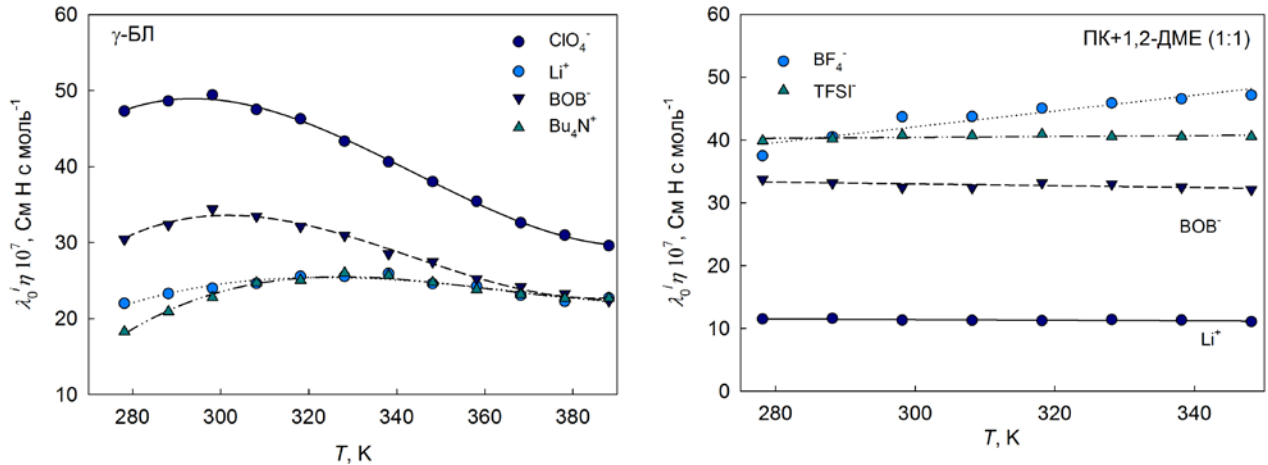


Рис. 5 Залежність значень $\lambda_0^i \eta_0$ для деяких однозарядних іонів в γ -БЛ і суміші ПК з 1,2- ДМЕ (1:1) від температури .

Динаміка іонної сольватації однозарядних іонів

В термінах теорії кінетичної сольватації Самойлова було розраховано структурно-динамічний параметр іонної сольватації θ , що є мірою впливу іона на динамічну структуру розчинника, за формулою $\theta = (g_{k\gamma_D})^{ef} / (g_{k\gamma_D})^0$. Величина $\theta > 1$ відповідає ефекту структурозміцнюючої дії іона та зменшенню рухливості молекул в його мікрооточенні, і навпаки – для $\theta < 1$. На рис. 6 представлено температурну залежність параметра іонної сольватації θ для однозарядних іонів в ПК та γ -БЛ.

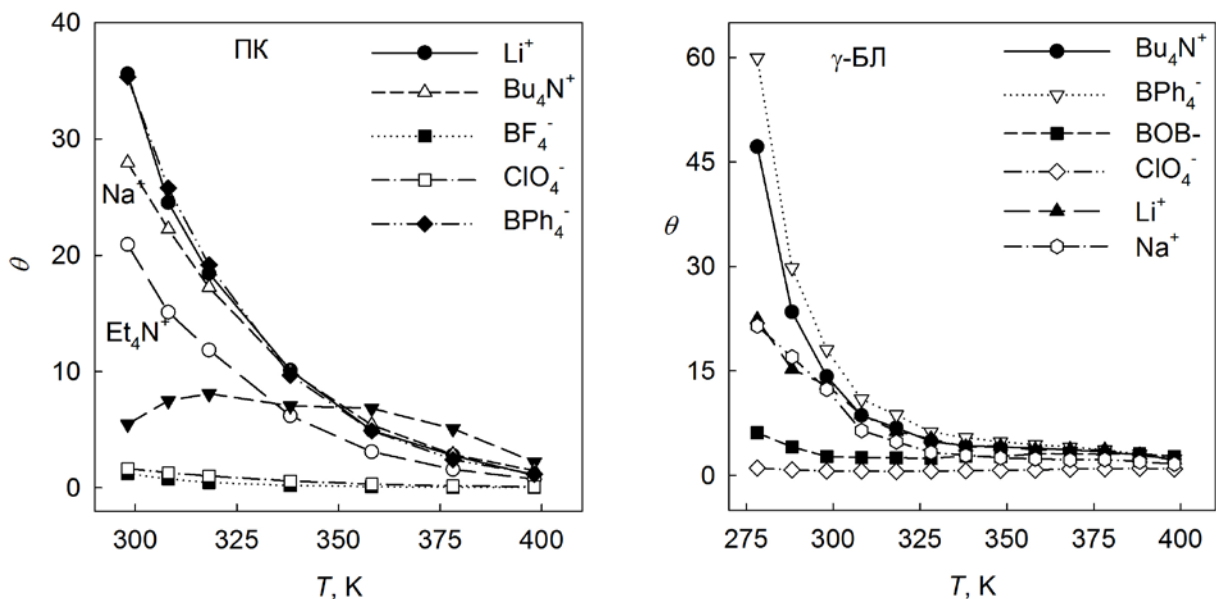


Рис. 6 Температурна залежність параметра θ для однозарядних іонів в ПК та γ -БЛ.

Встановлено (рис. 6), що значення параметра θ для Li^+ в ПК практично співпадають із значеннями для іонів BPh_4^- та Bu_4N^+ і суттєво зменшуються з підвищенням температури. Це вказує на структурозміцнюючу дію не тільки катіону Li^+ , а й великих за розміром іонів BPh_4^- та Bu_4N^+ в ПК і γ -БЛ.

Величина параметра θ для аніонів BF_4^- , ClO_4^- і катіона Et_4N^+ близька до одиниці і практично не змінюється з підвищенням температури, що дозволяє стверджувати про надзвичайно слабку сольватованість відповідних іонів в ПК і γ -БЛ.

П'ятий розділ присвячено класичному молекулярно-динамічному моделюванню розведених розчинів 1-1 електролітів в ПК та інтерпретації одержаних результатів. МД моделювання виконано в *NVT* ансамблі з використанням термостата Берендсена при 298.15 К з використанням літературних моделей силових полів. В табл. 3 наведені результати МД моделювання ПК в порівнянні з експериментальними даними.

Таблиця 3

Порівняння властивостей рідкого ПК за розрахунками МДМ з різною кількістю молекул в системі

Величини	Експер.	216 ПК	500 ПК	864 ПК
$\Delta H_{\text{вип.}}$, кДж/моль	65.95	61.73±0.01	61.86±0.00	61.90±0.01
ε	64.92	58.7±1.5	58.0±1.4	60±5
η , мПа·с	2.51	2.57±0.07	2.46±0.16	2.61±0.26
$D \cdot 10^9$, м ² /с	0.60	0.511±0.003	0.535±0.002	0.548±0.005

З табл. 3 видно, що основні характеристики системи, окрім коефіцієнту трансляційної самодифузії (D), не залежать від її розмірів. Тому всі розрахунки були проведені для систем, що містять 1 іон та 215 молекул ПК з використанням масштабуючого множника (1.2) для величин D .

В роботі розраховані значення коефіцієнтів дифузії (D_i) та ГМЕП іонів (λ_0^i) в ПК при 298.15 К та молекул в першій сольватній оболонці (ПСО). Одержані значення D_i та λ_0^i наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Коефіцієнти дифузії та ГМЕП іонів в ПК та молекул ПК в ПСО іонів

іони	D_i^{MD}	$1.2D_i^{\text{MD}}$	$D_i^{\text{експ}}$	$\lambda_0^i(\text{MD})$	$\lambda_0^i(\text{експ})$
Li^+	0.18 ± 0.02	0.22	0.22	6.7	8.55
$\text{Li}^+(\text{863PC})$	0.22 ± 0.02				
Br^-	0.47 ± 0.05	0.56	0.50	18.9	19.1
ClO_4^-	0.42 ± 0.02	0.50	0.49	15.6	18.4
BF_4^-	0.45 ± 0.05	0.54	0.53	16.9	19.7
$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{D}_{2d})$	0.29 ± 0.02	0.35	0.36	11.1	13.6
$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{S}_4)$	0.31 ± 0.01	0.37	0.36	11.8	13.6
Bu_4N^+	0.215 ± 0.004	0.26	0.24	8.1	9.04

Для визначення меж ПСО іонів використовували перші мінімуми на функціях радіального розподілу (ФРР). Як приклад, на рис. 7 наведено ФРР для пар катіон Літій / Нітроген Bu_4N^+ – Оксиген карбонільної групи молекули ПК.

Розподіл координаційних чисел (КЧ) показує (рис. 7) що Літій має більш чітко виражену ПСО, на відміну від тетраалкіламонієвого (ТАА) іона. ТАА має більш пухку ПСО, в яку можуть потрапляти молекули ПК. Зокрема для іона літію притаманний унімодальний розподіл координаційних чисел. КЧ (Li^+) дорівнює 6, у аніонів та Et_4N^+ – сольватні оболонки не структуровані, що підтверджується достатньо великими значеннями координаційних чисел (8-10). Іон Bu_4N^+ має координаційне число близьке до 6, що вказує на можливість проникнення в порожнини між бутильними радикалами молекули ПК з ПСО.

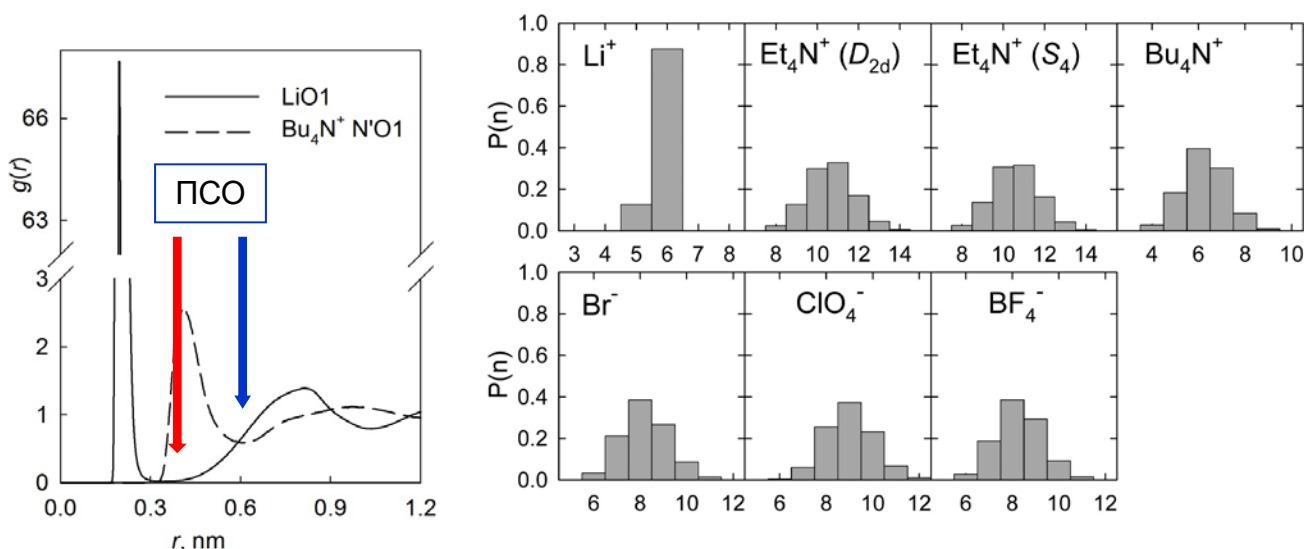


Рис. 7 ФРР для Li^+ та Нітрогену Bu_4N^+ до найближчого Оксигену молекули ПК (зліва) та розподіл координаційних чисел іонів в ПК (справа).

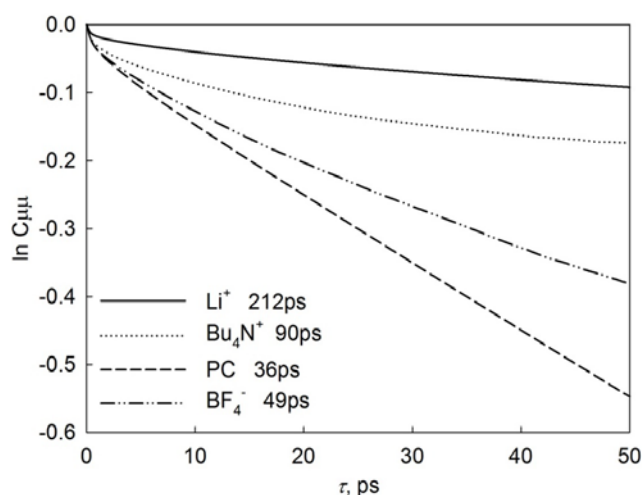


Рис. 8. Автокореляційні функції переорієнтації дипольних моментів молекули ПК в чистому розчиннику та в ПСО іонів.

дипольної (молекулярної) релаксації складає 36 пс, для аніонів – в межах 50 пс, для катіону Et_4N^+ – біля 70 пс, для катіону Bu_4N^+ – 90 пс, а для катіону Li^+ – 212 пс. Суттєве уповільнення переорієнтаційної динаміки молекул ПК в ПСО

Для аналізу динаміки іонної сольватації в межах ПСО використовували різні автокореляційні функції (АКФ), в тому числі переорієнтаційні АКФ векторів дипольного моменту та їх відповідний час релаксації (переорієнтації):

$$C_{\mu\mu}(t) = \left\langle \frac{\vec{\mu}(0)\vec{\mu}(t)}{|\vec{\mu}(0)||\vec{\mu}(t)|} \right\rangle, \quad (4)$$

$$C_{\mu\mu}(t) = \text{const} \exp(-t/\tau_{\mu}). \quad (5)$$

Встановлені суттєві відмінності в динаміці молекул ПК в ПСО іонів (рис. 8). Так, для чистого ПК відповідний час

катиону Li^+ цілком відповідає моделі сольвофільної сольватації, що зумовлена інтенсивними іон-дипольними взаємодіями.

Звертає на себе увагу значима різниця в структурній організації ПСО Bu_4N^+ та в переорієнтаційній динаміці молекул від відповідних характеристик для Et_4N^+ та аніонів. Фактично, проникнення молекул розчинника в пустоти між радикалами Bu_4N^+ призводить до реалізації так званої сольвофобної сольватації, яка проявляється також в уповільненні деяких типів руху молекул розчинника в ПСО іона та має відмінну від Li^+ природу, яка зумовлена просторовими обмеженнями щодо молекул розчинника в ПСО.

Шостий розділ посвячено детальному дослідженню іонної асоціації та енергетики іон-молекулярних взаємодій 1-1 електролітів в неводних розчинниках.

У вираз для термодинамічної константи асоціації входить міжіонний потенціал взаємодії ($U_{\pm}(r)$):

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_a^{\infty} r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{\pm}(r)}{k_B T}\right) dr. \quad (6)$$

В свою чергу, згідно з Раманасаном та Фрідманом, останній описує міжіонну взаємодію за допомогою неперервної функції відстані:

$$U_{\pm}(r) = U_{\pm}^{\text{Coul}}(r) + \text{COR}_{\pm}(r) + \text{CAV}_{\pm}(r) + \text{GUR}_{\pm}(r), \quad (7)$$

де перша складова описує кулонівську взаємодію із використанням звичного кулонівського потенціалу. Складова відштовхування $\text{COR}_{\pm}(r)$, що враховує квантові ефекти при перекриванні електронних оболонок іонів, має назву потенціалу м'якої сфери. Складова $\text{CAV}_{\pm}(r)$ враховує локальну зміну діелектричної проникності навкруги іона, а складова $\text{GUR}_{\pm}(r)$ описує енергетику перекривання сольватних оболонок іонів в моделі косфер Герні у випадку, якщо два іона наблизилися один до одного на відстань меншу, ніж радіуси їх сольватних оболонок $R_{\pm} = R_+ + R_-$:

$$\text{GUR}_{\pm}(r) = A_{\pm} V_{(+)}(R_+, R_-, r) / V_s, \quad (8)$$

де $V_{(+)}$ – об'єм перекривання сольватних оболонок, V_s – мольний об'єм розчинника, A_{\pm} – зміна молярної вільної енергії виштовхування розчинника з сольватних оболонок іонів, що перекрилися, в об'єм розчинника.

Енергетика перекривання косфер Герні та прогнозування констант іонної асоціації. З використанням рівнянь (7)-(8) і потенціалу Раманасана-Фрідмана, вираз (6) для константи іонної асоціації можна записати:

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_a^{\infty} r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{\pm}(r; A_{\pm})}{k_B T}\right) dr. \quad (9)$$

Для визначення параметра A_{\pm} слід скористатися експериментальними K_A та розв'язати трансцендентне рівняння відносно параметра A_{\pm} :

$$\Phi(A_{\pm}) = K_A^{\text{th}}(A_{\pm}) - K_A^{\text{exp}} = 0. \quad (10)$$

Для порівняння разом з параметрами A_{\pm} GUR -складової розраховані величини d_{\pm} за рівнянням:

$$K_A = (4\pi N_A / 1000) \left\{ \exp(-d_{\pm} / k_B T) \left[K_A^{Coul}(a) - K_A^{Coul}(R) \right] + K_A^{Coul}(R) \right\}. \quad (11)$$

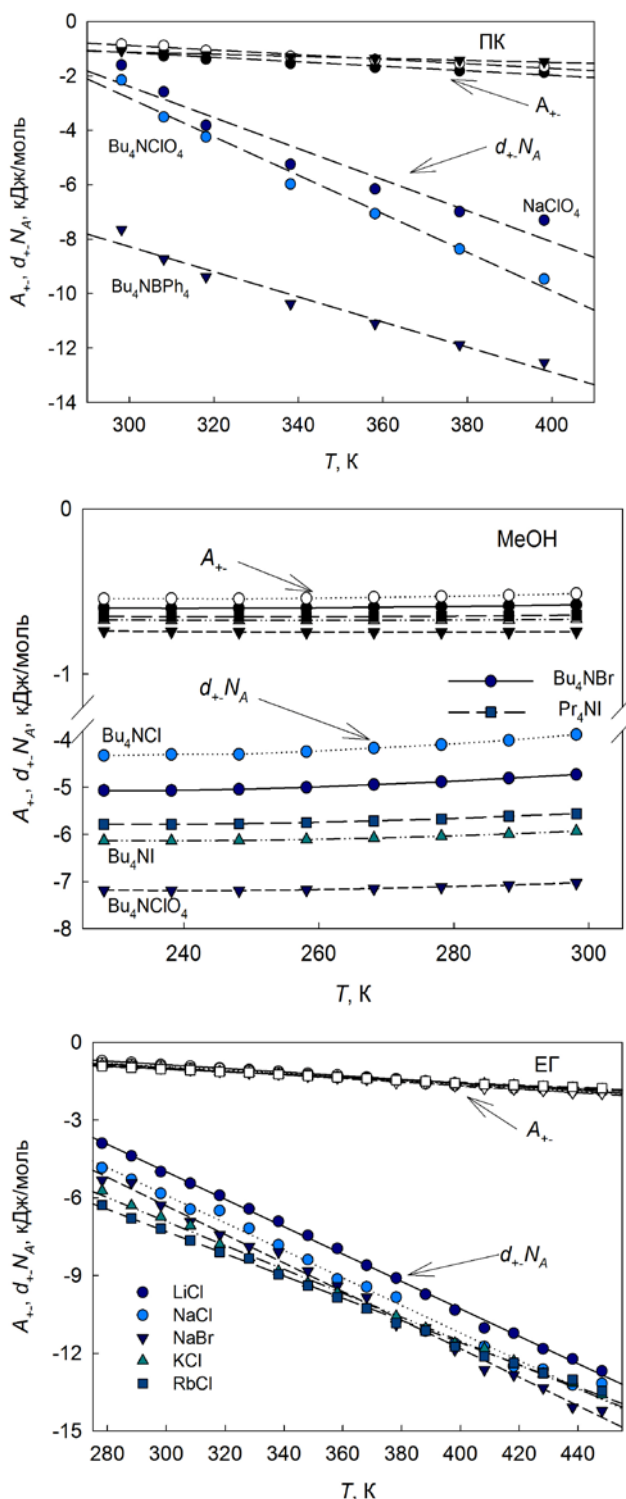


Рис. 9 Залежність параметрів A_{\pm} і $d_{\pm}N_A$ від температури для 1-1 електролітів в ПК (зверху), метанолі (MeOH) (в середині) та етиленгліколі (ЕГ) (внизу).

Цей потенціал дуже широко використовується для теоретичного опису іон-молекулярних систем, в той же час він має суттєві недоліки – переривчастість та “нефізичність” в області малих міжіонних відстаней. Це породжує ряд математичних труднощів при оперуванні такими аналітичними виразами в теоретичних рівняннях і некоректно передає реальні міжіонні взаємодії в електролітних розчинах.

З використанням описаної вище методики розраховано параметри A_{\pm} і d_{\pm} з експериментально одержаних нами констант асоціації 1-1 електролітів в ПК, залежність яких від температури наведено на рис. 9.

Як свідчить рис. 9, детальне урахування усіх типів міжіонних взаємодій на коротких відстанях в неводних розчинниках дозволяє одержати результат, який свідчить про енергетичну вигідність перекривання сольватних оболонок більшості однозарядних іонів (крім Li^+) з утворенням іонних асоціатів з урахуванням кулонівського притягіння та відштовхування, яке зумовлено перекриванням “твердого ядра” іона і модифікацією діелектричних властивостей розчинника біля іона.

Рис. 9 також вказує на те, що параметр A_{\pm} набагато менш чутливий до зміни температури та фізико-хімічних характеристик електроліту, на відміну від параметра d_{\pm} , що може бути використано для прогнозування констант асоціації з використанням одержаних раніше константи асоціації для електролітів подібного типу.

Для узагальнення висновку щодо чутливості потенціалів d_{\pm} та A_{\pm} до температури та природи електроліту, нами

були визначені відповідні величини для серії 1-1 електролітів в різних неводних розчинниках за літературними даними з констант іонної асоціації.

Як приклад, на рис. 9 наведено температурну залежність параметрів d_{\pm} і A_{\pm} для деяких 1-1 електролітів метанолі (MeOH) та етиленгліколі (EG). Як видно з рис. 9, некулонівські потенціали взаємодії d_{\pm} збільшуються в MeOH та зменшуються в EG зі зростанням температури для 1-1 електролітів та суттєво залежать від складу електроліту, в той час як параметри A_{\pm} змінюються в межах 0.2 кДж/моль в метанолі та лише 1 кДж/моль в етиленгліколі навіть при зростанні температури більше ніж на 100 К. Таким чином, параметр перекривання косфер Герні A_{\pm} , практично не залежить від температури і є мало чутливим до змін розміру іонів, в протилежність параметру d_{\pm} .

Звідси був зроблений висновок, що параметр A_{\pm} можна використовувати для прогнозування констант асоціації різних електролітів в різноманітних розчинниках за наступним алгоритмом:

1) необхідно знайти в літературі експериментально одержані константи асоціації для одного або двох електролітів в вибраному розчиннику;

2) виконати розрахунки параметрів A_{\pm} за запропонованою методикою для цієї системи;

3) використовуючи сталість параметра A_{\pm} при зміні температури та незначну залежність від розмірів іонів, провести розрахунок констант асоціації для електроліту, для якого відповідні дані в цьому розчиннику відсутні.

Для перевірки правильності роботи запропонованої авторської програми були проведені зворотні розрахунки: за наведеними в літературі експериментальними константами асоціації проводилися розрахунки спочатку параметру A_{\pm} для ряду електролітів в розчиннику, усереднювалися значення A_{\pm} для різних електролітів, з усереднених значень A_{\pm} одержували значення констант асоціації. Оскільки оцінені таким чином константи асоціації добре співвідносилися з літературними даними, було зроблено висновок про правомірність використання і коректності запропонованої моделі.

ВИСНОВКИ

В роботі встановлені закономірності впливу температури, природи розчинника, природи та розміру іонів на характеристики міжчастинкових взаємодій, електричну провідність та іонну сольватацію, термодинаміку іонної асоціації в розчинах 1-1 електролітів в γ -бутиролактоні, пропіленкарбонаті та його сумішах з 1,2-диметоксиетаном.

За результатами комплексного дослідження обраних іон-молекулярних систем методами діелькометрії, кондуктометрії, молекулярно-динамічного моделювання та теоретичного статистико-механічного опису запропоновані підходи, що дозволяють прогнозувати граничну молярну провідність іонів і термодинамічні характеристики іонної асоціації.

1. На підставі власних (γ -БЛ) та літературних (ПК) діелькометричних даних та квантово-хімічних розрахунків показано, що при низьких температурах провідним структурним мотивом γ -БЛ і ПК є димери з антипаралельною

орієнтацією векторів дипольних моментів, додатково стабілізовані слабкими водневими зв'язками. При високих температурах внесок цих димерів в «статистичну» структуру молекулярних розчинників суттєво зменшується.

2. За результатами власного кондуктометричного експерименту вперше визначені граничні молярні електричні провідності та константи іонної асоціації в ряду 1-1 електролітів в γ -БЛ, ПК та його сумішах з 1,2-ДМЕ в широкому інтервалі температур. Встановлено, що LiClO_4 в ПК є неасоційованим електролітом, що пов'язано з утворенням міцної сольватної оболонки Li^+ та підтверджено МД розрахунками потенціалу середньої сили.

3. З використанням непрямого методу вперше розраховано значення граничної молярної електричної провідності окремих іонів у вивчених розчинниках в широкому інтервалі температур. Значення добутку Вальдена-Пісаржевського, а отже, і ефективні гідродинамічні (стоксовські) радіуси іонів Li^+ , Bu_4N^+ та BPh_4^- близькі між собою та в декілька разів більше відповідних величин для аніонів.

За результатами оцінки структурно-динамічного параметру сольватації встановлено, що іони Li^+ , Bu_4N^+ та BPh_4^- в γ -БЛ і ПК характеризуються суттєвою структурнозмцнюючою дією, яка значно послаблюється зі зростанням температури.

4. За результатами МД моделювання визначено, що для катіона Li^+ характерно утворення міцної структурованої першої сольватної оболонки. Трансляційна та переорієнтаційна динаміка молекул ПК в ПСО Li^+ сповільнюється. Ця взаємодія характеризується як сольвофільна сольватація.

Для іонів BF_4^- , ClO_4^- , Et_4N^+ вплив на навколишній розчинник виражений в мінімальному ступені. Їх можна віднести до слабо сольватованих іонів в ПК. Катіон Bu_4N^+ майже не впливає на трансляційну динаміку молекул розчинника в ПСО, але значно збільшує час переорієнтації молекул ПК, які потрапили в порожнини між бутильними радикалами катіону.

5. За результатами розрахунків короткодійючих потенціалів (A_{+-} і d_{+-}), які неявно враховують сольватаційні ефекти іонів при їх асоціації, встановлено, що значення d_{+-} сильно залежать від температури, розміру та природи іона, тоді як величини параметра перекривання косфер Герні A_{+-} майже не залежать від властивостей електроліту та температури в обраному розчиннику.

Показано, що параметр A_{+-} можна використовувати для прогнозування констант асоціації 1-1 електролітів в неводних розчинниках на основі знань асоціації в цьому розчиннику для одного-двох електролітів подібного типу.

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Калугин О. Н. Новый способ определения параметров перекрывания косфер Герни ионов потенциала Раманасана-Фридмана в приближении МакМиллана-Майера / О. Н. Калугин, Т. В. Афанасова, Я. В. Колесник // Вісник Харківського національного університету – 2000. – № 495 Хімія, Вип. 15(38). – С. 85-91. (Здобувачем запропоновано новий універсальний спосіб одержання значень

параметрів A_+ -GUR-складової міжіонного потенціалу Раманасана-Фрідмана з подальшим використанням їх для розрахунків констант асоціації).

2. Электропроводность и термодинамические характеристики ассоциации гидроксогликолята кальция в этиленгликоле / А. Д. Кириллов, О. Н. Калугин, Е. Р. Романова, Т. В. Черножук // Успехи в химии и хим. технологии. – 2005. – Т. XIX, № 3. – С. 19-21. (Здобувачем проведено обробку кондуктометричних даних, розраховані константи асоціації та термодинамічні характеристики асоціації електролітів).

3. Черножук Т. В. Особенности ион-ионных и ион-молекулярных взаимодействий 1-1 электролитов в пропиленкарбонате / Т. В. Черножук, О. Н. Калугин // Вісник Харківського національного університету – 2005. – № 648, Хімія, Вип. 12(35). – С. 361-364. (Здобувачем виконано дослідження впливу розміру і природи іона на динамічні та енергетичні характеристики іон-молекулярних та міжіонних взаємодій в розчинах 1-1 електролітів в ПК при 25 °С в термінах аттракційного коефіцієнта тертя іонів та параметру перекивання косфер Герні. Написання статті).

4. Черножук Т. В. Диэлектрические свойства гамма-бутиролактона в интервале температур 5-125°С / Т. В. Черножук, О. Н. Калугин // Вісник Харківського національного університету – 2006. – № 731, Хімія, Вип. 14(37). – С. 171-175. (Здобувачем експериментально визначено діелектричну проникність γ -БЛ при 5-125°С та виконано квантово-хімічні розрахунки для визначення ефективних зарядів на атомах та будови димеру розчинника в газовій фазі. Написання статті).

5. Черножук Т. В. Разработка электролитов для химических источников тока. Электропроводность и ассоциация 1-1 электролитов в γ -бутиролактоне / Т. В. Черножук, В. Ю. Дубовицкая, О. Н. Калугин // Науковий вісник Чернівецького університету – 2008. – Вип. 399-400, Хімія. – С. 94-96. (Здобувачем проведено дослідження електричної провідності та асоціації деяких 1-1 електролітів в γ -БЛ в широкому інтервалі температур, розраховано константи асоціації, граничні молярні та іонні провідності. Написання статті).

6. Черножук Т. В. Электрическая проводимость и ассоциация Vu_4NBPh_4 в смесях пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном / Т. В. Черножук, В. Ю. Дубовицкая, О. Н. Калугин // Вісник Харківського національного університету – 2009. – № 870, Хімія, Вип. 17(40). – С. 189-193. (Здобувачем визначено ГМЕП та константи асоціації Vu_4NBPh_4 в сумішах ПК з 1,2-ДМЕ з використанням власних кондуктометричних даних в широкому інтервалі температур. Написання статті).

7. Черножук Т. В. Электрическая проводимость и ионная ассоциация Vu_4NClO_4 и Vu_4NBPh_4 в γ -бутиролактоне и смеси пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном 50:50 / Т. В. Черножук, В. Ю. Дубовицкая, О. Н. Калугин // Вісник Харківського національного університету – 2010. – № 895, Хімія, Вип. 18(41). – С. 148-153. (Здобувачем представлено результати кондуктометричного дослідження розведеної області розчинів Vu_4NBPh_4 і Vu_4NClO_4 в γ -БЛ та суміші ПК+1,2-ДМЕ (50:50) в широкому інтервалі температур, одержано значення граничних молярних та іонних провідностей та констант асоціації в цих системах. Написання статті).

8. Черножук Т. В. Электрическая проводимость и ассоциация в растворах перхлората лития в пропиленкарбонате, γ -бутиролактоне и смеси пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном (50:50) / Т. В. Черножук, В. Ю. Дубовицкая, О. Н. Калугин // Вопросы химии и химической технологии – 2011.–

№ 4 (2). – С. 271-273. (Здобувачем виконано кондуктометричне дослідження розчинів перхлорату літію в ПК, γ -БЛ та суміші ПК+1,2-ДМЕ (50:50). Написання статті).

9. Черножук Т.В. Микроструктура и динамика ионной сольватации однозарядных ионов в пропиленкарбонате / Т.В. Черножук, О.Н. Калугин, Я.В. Колесник // Вісник Харківського національного університету – 2013. – № 1085, Хімія, Вип. 22(45). – С. 25-38. (Здобувачем проведено МД моделювання однозарядних іонів в ПК із визначенням сольватаційних ефектів в цих розчинах. Написання статті).

10. Chernozhuk T.V Conductivity and interparticle interactions in the solutions of 1-1 electrolytes in propylene carbonate in the wide range of temperatures / T.V. Chernozhuk, O.N. Kalugin // Chemistry & Chemical Technology – 2015. – V. 9, N 1.– P. 74-80. (Здобувачем виконано кондуктометричне дослідження розчинів 1-1 електролітів в ПК в широкому інтервалі температур, визначено сольватаційні ефекти, що відбуваються в цих розчинах. Написання статті).

11. Калугин О. Н. Кондуктометрическое исследование 1-1 электролитов в пропиленкарбонате / О. Н. Калугин, Т. В. Черножук, В. Г. Панченко // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 21-26 сентября, 2003 г., Казань, Россия. секция А: Достижения и перспективы химической науки. – Казань, 2003. – С. 395.

12. Черножук Т. В. Особенности энергетики межйонных взаимодействий в растворах 1-1 электролитов в пропиленкарбонате / Т. В. Черножук // III Всеукраїнська Конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії присвячена 50-річчю НТК "Інститут монокристалів", 17-20 травня, 2005: тези доп. – Харків, 2005. – С. 145.

13. Shapovalova O. O. Problems and Development Prospects of Li-Ion Current Cells / O. O. Shapovalova, T. V. Chernozhuk, O. N. Kalugin // JCF Frühjahrssymposium 2006, 8th young scientist's conference on chemistry, March 16-18, 2006: Abstracts. – Konstanz, 2006. – P. 146.

14. Chernozhuk T. V. Microscopic description of ion association constants of 1-1 electrolytes in propylene carbonate and gamma-butyrolactone / T. V. Chernozhuk, O. N. Kalugin // International conference "Modern physical chemistry for advanced materials (devoted to the 100th anniversary of the birth of Professor Nikolai Izmailov)", June 26-30, 2007: Abstracts. – Kharkiv, 2007. – P. 182.

15. Chernozhuk T. V. Conductance and ionic solvation in solutions of 1-1 electrolytes in γ -butyrolactone and propylene carbonate over a wide temperature range / T. V. Chernozhuk, V. Yu. Dubovickaya, O. N. Kalugin // RCCT 2007: XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, July 1 – 6, 2007, V. 1: Abstracts. – Suzdal, 2007. – P. 3S-222.

16. Черножук Т. В. Электропроводность растворов солей тетрабутиламмония в γ -бутиролактоне / Т. В. Черножук, В. Ю. Дубовицкая, О. Н. Калугин // XVII UCIC: XVII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, присвячена 90-річчю заснування Національної Академії наук України, 15-19 вересня 2008: тези доп. – Львів, 2008. – С. 205.

17. Черножук Т. В. Электрическая проводимость и ассоциация 1-1 электролитов в смесях пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном / Т. В.

Черножук, В. Ю. Дубовицкая, О. Н. Калугин // МЕФ–2009: Молодіжний електрохімічний форум, 22-25 вересня 2009: тези доп. – Харків, 2009. – С. 82.

18. Черножук Т.В. Электрическая проводимость и ассоциация 1-1 электролитов в γ -бутиролактоне и смесях на основе пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном./ Т.В. Черножук, В.Ю. Дубовицкая // VIII Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії присвячена 55-річчю НТК "Інститут монокристалів" НАН України, 11-14 квітня, 2010: тези доп. – Харків, 2010. – С. 119.

19. Черножук Т. В. Теоретическое описание ассоциации в растворах 1-1 электролитов в неводных растворителях / Т. В. Черножук, О. Н. Калугин // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених в рамках Міжнародного року хімії ООН, 27 червня - 1 липня, 2011: тези доп. – Харків, 2011. – С. 57.

20. Chernozhuk T. V. Theoretical prediction of ionic association constant of electrolytes using Ramanathan-Friedman potential / T. V. Chernozhuk, O. N. Kalugin // RCCT-2013: XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, June 24-28, 2013, Abstracts. – Moscow, 2013. – P. 218.

21. Черножук Т. В. Электропроводность и межчастичные взаимодействия в растворах литиевых солей в смеси пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном (50:50) / Т. В. Черножук, Ю. С. Шерстюк, О. Н. Калугин // II Международная конференция. Прикладная физико-неорганическая химия. К 150-летию Национальной академии наук Украины, 23-26 вересня, 2013: тези доп. – Севастополь, 2013. – С. 266

АНОТАЦІЯ

Черножук Т.В. Електрична провідність, сольватація та міжчастинкові взаємодії в розчинах літєвих солей в γ -бутиролактоні, пропіленкарбонаті та його сумішах з 1,2-диметоксиетаном. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук зі спеціальності 02.00.04 – фізична хімія. Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 2015.

В роботі встановлені закономірності впливу температури, природи розчинника, природи та розміру іонів на характеристики міжчастинкових взаємодій, електричну провідність та іонну сольватацію, термодинаміку іонної асоціації в розчинах 1-1 електролітів в ПК, γ -БЛ та сумішах на основі ПК з 1,2-ДМЕ.

За результатами комплексного дослідження обраних іон-молекулярних систем методами діелькометрії, кондуктометрії, молекулярно-динамічного моделювання та теоретичного статистико-механічного опису запропоновані підходи, що дозволяють прогнозувати граничну молярну провідність іонів і термодинамічні характеристики іонної асоціації.

Встановлено суттєву різницю в температурній залежності добутку Пісаржевського–Вальдена для однозарядних іонів в γ -бутиролактоні, пропіленкарбонаті та його сумішах з 1,2-диметоксиетаном. Зокрема

встановлено незалежність від температури цього добутку для аніонів та катіону літію в змішаному розчиннику, що надає змогу прогнозувати величину граничної молярної провідності літєвих солей в широкому температурному інтервалі за значенням при одній температурі.

На прикладі пропіленкарбонату з використанням експериментальних даних з граничної молярної іонної провідності та результатів класичного молекулярно-динамічного моделювання встановлено мікроскопічну природу сольвофільної сольватації катіону літію та сольвофобної сольватації катіону тетрабутиламонію в апротонних дипольярних розчинниках.

За результатами аналізу масиву власних та літературних даних з констант асоціації 1-1 електролітів в неводних розчинниках в рамках статистико-механічного опису іонної асоціації з використанням моделі Раманасана-Фрідмана запропоновано універсальну методику прогнозу констант асоціації 1-1 електролітів в неводних розчинниках в широкому інтервалі температур.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: літєві солі, апротонні розчинники, діелькометрія, потенціал Раманасана-Фрідмана, асоціація, кондуктометрія.

АННОТАЦІЯ

Черножук Т.В. Электрическая проводимость, сольватация и межчастичные взаимодействия в растворах литиевых солей в γ -бутиролактоне, пропиленкарбонате и его смесях с 1,2-диметоксиэтаном. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, 2015.

В работе изложены результаты комплексного исследования влияния размера, природы иона, растворителя и температуры на термодинамику ассоциации, предельную молярную электрическую проводимость электролитов и ионов, характеристики межчастичных взаимодействий.

В качестве основных методов исследования были использованы кондуктометрия, диелькометрия, методы молекулярно-динамического моделирования и теоретические методы в виде статистико-механического описания ион-молекулярных систем.

На основании квантово-химических расчетов и проведенного диелькометрического эксперимента показано, что при низких температурах ведущим структурным мотивом γ -БЛ и ПК являются димеры с антипараллельной ориентацией векторов дипольных моментов, дополнительно стабилизированные слабыми водородными связями. При высоких температурах вклад димеров в «статистическую» структуру молекулярных растворителей существенно уменьшается.

Определены предельные молярные электрические проводимости ионов в исследуемых растворителях. В рамках кинетической теории сольватации Самойлова и с помощью молекулярно-динамического моделирования

построена микроскопическая модель сольвофильной сольватации катиона лития и сольвофобной сольватации ионов Bu_4N^+ и BPh_4^- в ПК и γ -БЛ. Установлено, что в смешанном растворителе температурная зависимость предельной молярной электрической проводимости солей лития определяется исключительно изменением вязкости растворителя.

По результатам молекулярно-динамического моделирования определено, что катион Li^+ образует прочную структурированную первую сольватную оболочку. Динамика молекул ПК в ПСО Li^+ замедляется, что характеризуется как сольвофильная сольватация.

Для ионов BF_4^- , ClO_4^- , Et_4N^+ влияние на окружающий растворитель выражено в минимальной степени. Их можно отнести к слабосольватированным ионам в ПК. Катион Bu_4N^+ практически не влияет на трансляционную динамику растворителя в ПСО, но значительно увеличивает время переориентации молекул ПК, которые попали в пустоты между бутильными радикалами катиона.

На основе анализа массива собственных и литературных данных по константам ионной ассоциации 1-1 электролитов в неводных растворителях в рамках статистико-механического описания и модельных представлений парного межйонного потенциала Раманасана-Фридмана предложена методика прогноза констант ионной ассоциации для широкого круга электролитов.

Установлено, что в пределах погрешности эксперимента константы ассоциации, полученные из расчета параметра A_+ для одного электролита в каком-то конкретном растворителе, достаточно хорошо согласуются с литературными данными по экспериментальным константам ассоциации, рассчитанными для такого же типа электролитов в данном растворителе с учетом только параметров электролита.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: литиевые соли, апротонные растворители, диэлькометрия, потенциал Раманасана-Фридмана, ассоциация, кондуктометрия.

ABSTRACT

Chernozhuk T. V. Electrical conductivity, solvation and interparticle interactions in lithium salts solutions in γ -butyrolaktone, propylene carbonate and a mixtures of propylene carbonate with 1,2-dimethoxyethane. –Manuscript.

Thesis for a candidate of chemical sciences (Ph.D.) degree by speciality 02.00.04 – physical chemistry. V.N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of education and science of Ukraine, Kharkiv, 2015.

The regularities peculiarities of the effect of temperature, nature of solvent, nature and size of ions on the characteristics of interparticle interactions, electrical conductivity and ion solvation, thermodynamics of ionic association in solutions of 1-1 electrolytes in PC, γ -BL and PC-based mixtures with 1,2-DME were elucidated.

According to the results of a comprehensive study of the selected ion-molecular systems by the methods of dielcometry, conductometry, molecular dynamics simulation and theoretical statistical mechanics description, the method for prediction

of the limiting ion molar conductivity and thermodynamic characteristics of ionic association have been offered.

An essential difference in the temperature dependence of the Pisarzhevskiy-Walden product for singly charged ions in γ -butyrolactone, propylene carbonate and its mixtures with 1,2-dimethoxyethane has been established. In particular, independence of this product of the temperature has been established for several anions and lithium cation in the mixed solvents, this allows prediction of the boundary molar conductivity of lithium salts in a wide temperature range by a value at one given temperature.

The microscopic nature of solvophilous solvation of lithium cation and solvophobic solvation of tetrabutylammonium cation in aprotic dipolar solvents was elucidated on the example of propylene carbonate using experimental data on the boundary molar ionic conductivity and the results of classical molecular dynamics simulation.

The analysis of an array of own and literature data on the association constants of 1-1 electrolytes in non-aqueous solvents within the statistical mechanics description of ionic association with the use of the Ramanathan-Friedman model allowed offering a universal method for prediction of association constants of 1-1 electrolytes in non-aqueous solvents in a wide temperature range.

KEY WORDS: lithium salts, aprotic solvents, densimetry, Ramanathan-Friedman potential, association, conductometry, molecular dynamics.