

УДК 541.122.

В.В. Золотарёв

Государственный социально-гуманитарный университет, Коломна, Россия

140410, г. Коломна, ул. Зеленая, д. 30

\* e-mail:chimecol@mail.ru

**ИЗУЧЕНИЕ АССОЦИИИ СОЛЕЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ**

Рассмотрены процессы ассоциации в концентрированных растворах тиоцианата тетра-н-пентиламмония в п-ксилоле и нитробензоле на основе теории электропроводности А.Н. Ивашкевича. В качестве метода исследования использовано компьютерное моделирование процессов образования мобильных заряженных частиц в бинарных растворах типа «электролит-растворитель» с использованием модели идеального ассоциированного раствора.

**Ключевые слова:** электролит, соль, раствор, ассоциация, электропроводность, автосольватация.

Исследование ассоциации солей в концентрированных растворах имеет большое значение, так как ассоциация электролита существенно влияет на величину электропроводности, характер её зависимости от концентрации и температуры.

Целью работы является рассмотрение взаимосвязи между процессами ассоциации солей и величиной электропроводности в концентрированных растворах на основе теории электропроводности А.Н. Ивашкевича [1-4].

При интерпретации электропроводности концентрированных растворов солей используется подход, основанный на ассоциации молекул электролита с последующим образованием автосольватов и автокомплексов [1,5]. Данный подход берет свое начало с работ Д.И. Менделеева, Д.П. Коновалова, М.И. Усановича и др. [6].

Ассоциаты солей определяют как нейтральные группы (агрегаты) молекул, ионов в растворе, со структурой, обусловленной межмолекулярными, ион-дипольными и диполь-дипольными взаимодействиями; под автосольватацией соли понимается процесс образования ассоциатов в электролите из молекул соли [7,8]. Для объяснения явления «аномальной» электропроводности неводных растворов Б.Д. Стилле с сотрудниками и А.Н. Саханов использовали понятие проводящие ток комплексы и схемы равновесий [6]:



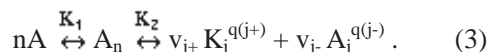
где А – молекула электролита; В – молекула растворителя; m и n – стехиометрические коэффициенты.

Процесс образования проводящих ток комплексов описывается уравнением (1).

М.И. Усановичем на основе химической теории растворов и разработанной им теории кислот и оснований [9,10] показано, что электропроводность растворов обеспечивается как диссоциацией образующихся ассоциатов по уравнению (1), так и диссоциацией образующихся химических соединений по уравнению (2).

А.Н. Ивашкевичем [1] рассмотрены два основных механизма образования ионов в растворе:

1) автосольватация (автокомплексование) – диссоциация электролита:



2) химическое взаимодействие компонентов – диссоциация электролита:



где  $A_j, K_j, A_i, K_i$  – комплексные ионы;  $K_1, K_2, K_3, K_4$  – константы соответствующих равновесий.

Уравнение (3) отражает процесс автокомплексования электролита (А) с последующей электролитической диссоциацией автокомплексов, уравнение (4) описывает случай химического взаимодействия молекул электролита (А) с молекулами растворителя (В).

Рассмотрим применение метода для нахождения величины автокомплексования (ассоциации) электролита [1,2,4].

Уравнение связи удельной электропроводности с составом раствора в случае отсутствия химического взаимодействия электролита с растворителем в общем виде имеет вид:

$$\kappa \eta = \sum C_i \cdot Q_i, \quad (5)$$

где  $\kappa \eta$  – удельная электропроводность, исправленная на вязкость;  $Q_i$  – постоянная для ионов данного вида;  $C_i$  – равновесная концентрация ионов. Математический знак суммы в формуле (5) появляется при учете влияния на величину электропроводности нескольких процессов автокомплексования электролита.

Для бинарной системы электролит–растворитель при отсутствии химического взаимодействия между молекулами соли и растворителя получено уравнение, позволяющее рассчитывать равновесные концентрации ионов [1]:

$$C_j = K_j C_A^k, \quad (6)$$

где  $C_j$  – равновесная концентрация ионов;  $C_A$  – валовая концентрация электролита;  $K_j$  и  $k$  – параметры, зависящие от величины констант  $K_1, K_2$  и стехиометрического коэффициента n.

Чем больше величина  $K_1 K_2$  превышает  $1 \cdot 10^{-5}$ , тем больше параметры  $K_j$  и  $k$  будут отличаться от  $\sqrt{K_1 K_2}$  и  $n/2$ , и уравнение (5) принимает вид:

$$\kappa \eta = Q_i \cdot K_j C_A^k. \quad (7)$$

Если значение произведения  $K_1 K_2 < 1 \cdot 10^{-5}$ , то параметр  $K_j$  соответствует  $\sqrt{K_1 K_2}$ , параметр  $k$

становится равным  $n/2$ , и уравнение (5) принимает вид:

$$\kappa\eta = Q_n C_A^{n/2}, \quad (8)$$

где  $n$  – число автосольватации (ассоциации) соли;  $Q_n$  – постоянная, определяемая свойствами электролита в жидком состоянии при данной температуре.

Постоянная  $Q_n$  определяется вязкостью, электропроводностью и мольным объемом чистого расплава электролита:

$$Q_n = \kappa_A \cdot \eta_A \cdot V_A^{n/2}, \quad (9)$$

где  $\kappa_A$ ,  $\eta_A$ ,  $V_A$  – электропроводность, вязкость и мольный объем жидкого электролита.

Для бинарной системы электролит–растворитель при отсутствии химического взаимодействия между молекулами соли и растворителя зависимость электропроводности, исправленной на вязкость, от валовой концентрации электролита описывается уравнением [1]:

$$\kappa\eta = \kappa_A \cdot \eta_A \cdot V_A^{n/2} \cdot C_A^{n/2}, \quad (10)$$

в логарифмической форме:

$$\ln \kappa\eta = \ln \kappa_A \cdot \eta_A \cdot V_A^{n/2} + n/2 \ln C_A, \quad (11)$$

Зависимость  $\ln \kappa\eta$  от  $\ln C_A$  имеет линейный вид, и  $n$  определяют по тангенсу угла наклона этой линии, если процессы образования ионов определяются одним уравнением вида (3).

Для анализа выбраны данные удельной электропроводности и вязкости тиоцианата тетра-*n*-пентиламмония в *p*-ксилоле и нитробензоле при  $T=323$  К [11]. Коэффициент автокомплексования  $n$  определяется с помощью построения линии тренда к графику зависимости логарифма электропроводности, исправленной на вязкость, от логарифма концентрации систем БТБА – растворитель, и нахождения линейного уравнения вида  $y = kx + b$ , где  $k = n/2$  (примеры построений представлены на рис.1 и рис.2).

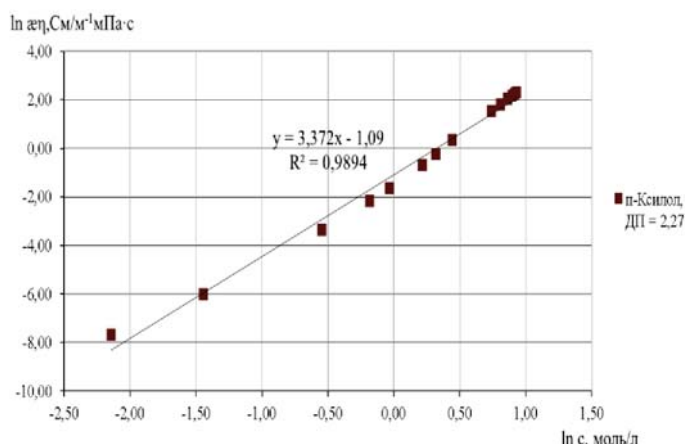


Рис. 1. Зависимость логарифма электропроводности, исправленной на вязкость, от логарифма концентрации системы тиоцианат тетра-*n*-пентиламмония – *p*-ксилол.

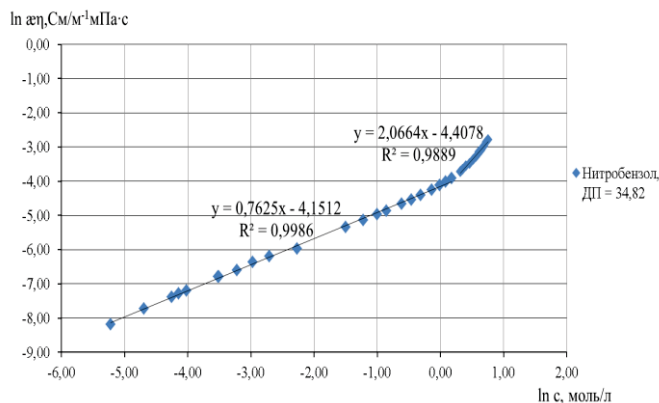


Рис. 2. Зависимость логарифма электропроводности, исправленной на вязкость, от логарифма концентрации системы тиоцианат тетра-*n*-пентиламмония – нитробензол.

В *p*-ксилоле ассоциация тиоцианата тетра-*n*-пентиламмония значительная, число автокомплексования (ассоциации)  $n \approx 6-7$  на всем интервале концентрации. На основе полученных данных можно сделать вывод, что зависимость электропроводности от состава растворов тиоцианата тетра-*n*-пентиламмония в *p*-ксилоле определяется процессом ассоциации соли и образования ионов по уравнению (3).

В нитробензоле в области низких и средних концентраций ассоциация ионов значительно меньше ( $n \approx 1-2$ ) и увеличивается по мере повышения концентрации электролита ( $n \approx 4$ ). В данном случае в системе тиоцианат тетра-*n*-пентиламмония – нитробензол протекают два процесса образования ионов по уравнению (3), и, возможно по уравнению (4), о чем свидетельствует наличие двух плавно переходящих друг в друга линейных участков зависимости электропроводности от состава.

Таким образом, сопоставление экспериментальных данных электропроводности с данными, рассчитанными теоретически, позволяет установить число ассоциации солей.

Золотарёв Виктор Викторович, аспирант 2 курса кафедры химии и экологии в ГСГУ, Россия, Коломна.

## Литература

- Ивашкевич А.Н. Процессы переноса и ассоциативные равновесия в многокомпонентных концентрированных растворах электролитов: дис.... докт. хим. наук. – Алма-Ата, Иваново: 1994.

2. Ивашкевич А.Н. Физико-химические основы теории электропроводности растворов // Теория и практика современных электрохимических производств: материалы III международной науч.-практ. конф. (Санкт-Петербург, 17–19 ноября 2014 г.). – Санкт-Петербург, 2014. – С. 34-35.
3. Ивашкевич А.Н. Физико-химическая теория электропроводности растворов электролитов в широкой области изменения концентрации // Химия 2011. Физическая химия: теория, эксперимент, практика: материалы II региональной конф. с международным участием (Коломна, 26–27 ноября 2011 г.) – Коломна, 2011. – С. 17-21.
4. Ивашкевич А.Н. Процессы сольватации и взаимодействия солей в неводных растворах // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам: материалы XII всероссийской науч.-практ. конф. (Иваново, 29 июня – 03 июля 2015 г.) – Иваново, 2015. – С. 14-15.
5. Ивашкевич А.Н. Проблемы исследования электропроводности концентрированных растворов электролитов. Ассоциация солей в растворах // Вестник МГОСГИ. – 2015. – №4 (20). – С. 17-27.
6. Ивашкевич А.Н. Д.И.Менделеев и современные представления о природе электролитных растворов и их электропроводности // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. – 2009. – № 4. – С.7-10.
7. Ивашкевич А.Н. Проблемы исследования электропроводности концентрированных растворов электролитов. Терминологические и классификационные аспекты // Вестник КГПИ. – 2008. – №1(5). – С. 67-70.
8. Ивашкевич А.Н. Проблемы исследования электропроводности концентрированных растворов электролитов. Взаимодействие электролитов (солей) с растворителями // Вестник КГПИ. – 2009. – №1(7). – С.55-59.
9. Усанович М.И. Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. – Алма-Ата: Наука, 1970. – С. 35-54.
10. Усанович М.И. О кислотах и основаниях. // Журн. общ. химии. – 1939. – Т. 9. – С.182-192.
11. Kenausis J.C., Evers E.C., Kraus Ch. A. // Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) – 1962. – №2. – С. 121-128.

*Zolotarev Viktor Viktorovich*

State social-humanitarian University, Kolomna, Russia.

\* e-mail: e-mail:chimecol@mail.ru

## **STUDY OF THE ASSOCIATION OF SALTS IN CONCENTRATED SOLUTIONS**

### **Abstract**

Processes of association in the concentrated solutions of a thiocyanate tetra-n-pentilammoniya in p-xylene and nitrobenzene on the basis of the theory of conductivity of A.N. Ivashkevich are considered. As a method of research computer modeling of processes of formation of mobile charged particles in binary solutions like "electrolyte-solvent" with use of model of the ideal associated solution is used.

**Keywords:** electrolyte, salt, solutions, association, conductivity, avtosolvation.