

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ Bu_4NBr В АЦЕТОНИТРИЛЕ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ

© 2009 Е. В. Лукинова, О. Н. Калугин

Измерена электрическая проводимость и вязкость растворов бромид тетрабутиламмония в ацетонитриле в интервале концентраций 10^{-4} – 1 М при температурах 25, 35, 45 и 55 °С. Проанализирована применимость существующих подходов к теоретическому описанию концентрационной зависимости исследованных свойств.

Ключевые слова: бромид тетрабутиламмония, ацетонитрил, электропроводность, вязкость, квазикристаллическая модель.

Введение

Исследование свойств неводных растворов электролитов в широком интервале концентраций представляет большой интерес, как для практики, так и для развития теоретических представлений. Электролитные растворы на основе неводных растворителей активно применяются в электрохимической промышленности при создании суперконденсаторов с пористыми электродами. Среди основных преимуществ неводных растворителей можно выделить высокую растворяющую способность в отношении технически важных электролитов, широкий интервал жидкого состояния, электрохимическую стабильность. Но все же наиболее важной характеристикой системы является высокая электропроводность, для обеспечения которой выбирают индивидуальные растворители или смеси со средними значениями диэлектрической проницаемости и соли, состоящие из слабо сольватированных ионов.

Большинство кондуктометрических исследований неводных растворов ограничиваются областью разбавленных растворов, для которой возможна количественная интерпретация полученных данных, тогда как наибольший интерес для практического использования представляют растворы средних и высоких концентраций. Для целенаправленного выбора подходящего растворителя и электролита необходима теоретическая модель, которая позволила бы предсказать концентрационную зависимость электропроводности на основании уже известных величин (предельных молярных электропроводностей, констант ионной ассоциации), полученных для разбавленных растворов.

В настоящее время наиболее теоретически обоснованными уравнениями для описания концентрационной зависимости электропроводности являются уравнения, выведенные в рамках теории Дебая–Онзагера [1]. Однако их применимость ограничена областью разбавленных растворов, в которых концентрация растворенного вещества не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³ в зависимости от диэлектрической проницаемости растворителя и зарядности ионов, составляющих электролит.

Для описания концентрационной зависимости электропроводности в области средних и высоких концентраций предложен ряд полуэмпирических подходов, которые условно можно разделить на три группы. Первый из них основан на использовании различных модификаций уравнения Фогеля–Фулчера–Тамманна [2] и, как правило, применим для описания температурно-концентрационных зависимостей транспортных свойств флюидов, способных к стеклованию.

В рамках второго подхода электролитный раствор трактуется как квазикристалл, при этом в качестве аргумента концентрационных зависимостей термодинамических и транспортных свойств электролита используется кубический корень из молярной концентрации растворенного вещества [3]. Следует заметить, что работоспособность такого подхода продемонстрирована главным образом для растворителей с высоким значением ДП (вода, пропиленкарбонат, гамма-бутиролактон [4,5]).

Отдельную группу составляют подходы, предполагающие введение эмпирических поправок на вязкость электролитного раствора, которая существенно отличается от вязкости растворителя для растворов средних и высоких концентраций [6, 7].

Целью данной работы было исследование возможностей применения существующих подходов к описанию концентрационной зависимости электропроводности неводных растворов электролитов в растворителях со средними значениями диэлектрической проницаемости с использованием собственных кондуктометрических и вискозиметрических данных для растворов Bu_4NBg в ацетонитриле. Выбранные объекты исследования можно считать модельными, так как они соответствуют всем основным требованиям, предъявляемым к электролитным растворам для суперконденсаторов.

Экспериментальная часть

Ацетонитрил марки "х. ч." очищали по методике, описанной в литературе [8]. Чистоту растворителя контролировали по удельной электропроводности $((2.3 - 3.9) \cdot 10^{-8} \text{ См/см})$.

Бромид тетрабутиламмония (Aldrich, 99%) три раза перекристаллизовывали из бензола с добавлением гексана. Затем сушили под вакуумом при 55°C до постоянной массы.

Растворы готовили весовым методом, расчет молярной концентрации производили согласно методике [9].

Измерение удельной электропроводности растворов производили в четырех стандартных двухэлектродных ячейках (для растворов с концентрацией $1.5 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$) и в специально сконструированной четырехэлектродной ячейке (рис. 1) (для растворов с концентрацией $1 \cdot 10^{-2} - 0.9 \text{ моль/дм}^3$).

Экспериментальные данные по плотности растворов бромида тетрабутиламмония в ацетонитриле в исследуемом интервале температур и концентраций были получены с помощью денсиметра ВИП-2 согласно методике [10]. Было установлено, что концентрационная зависимость плотности растворов Bu_4NBg в ацетонитриле во всем исследованном интервале можно описать уравнением прямой (рис. 2):

$$d(t) = d_0(t) + B\tilde{m}, \quad (1)$$

где d – плотность раствора, d_0 – плотность растворителя (табл. 1), \tilde{m} – концентрация растворенного вещества (моль/кг раствора), $B = 0.084$ – концентрационный коэффициент, не зависящий от температуры.

Кинематическую вязкость исследуемых растворов измеряли при температурах 25, 35, 45 и 55°C на вискозиметрической установке специальной конструкции [11] с фотоэлектронной системой измерения времени истечения жидкости. Кинематическую вязкость рассчитывали исходя из времени истечения жидкости τ по рабочему уравнению вискозиметра $\nu = k_1 \cdot \tau - k_2 \cdot \tau^{-1}$, константы которого k_1 и k_2 были определены калибровкой по метанолу и ацетонитрилу. Для получения ди-



Рис. 1. Четырехэлектродная ячейка для измерения сопротивления концентрированных растворов (для сравнения приведена колба объемом 500 мл).

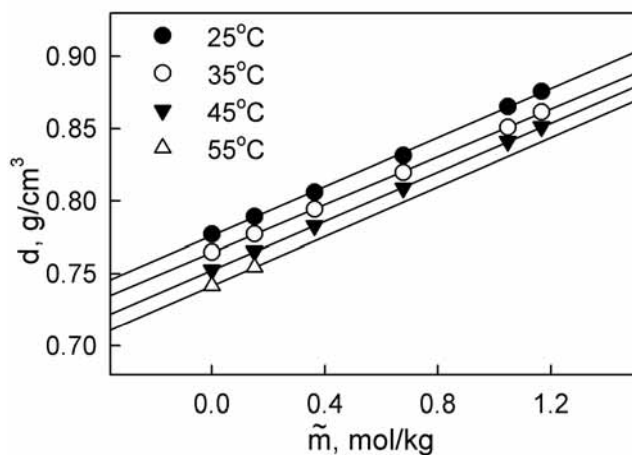


Рис. 2. Зависимость экспериментальных значений плотности растворов Bu_4NBg в ацетонитриле от концентрации при исследуемых температурах.

динамической вязкости исследуемых растворов пользовались уравнением:

$$\eta(t) = \nu(t) \cdot d(t) \quad (2)$$

где η – динамическая вязкость раствора, ν – кинематическая вязкость раствора, d – плотность раствора.

Кондуктометрические ячейки, вискозиметр и ячейку денсиметра термостатировали в водных термостатах. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0.01^\circ C$.

На рисунке 3 представлена экспериментальная зависимость динамической вязкости растворов Bu_4NBr в ацетонитриле от концентрации при исследуемых температурах в сравнении с литературными данными [12].

Для последующей интерпретации кондуктометрических данных температурно-концентрационная зависимость динамической вязкости была описана полиномом 3-й степени:

$$\eta(t, c) = a_0(t) + a_1(t) \cdot c + a_2(t) \cdot c^2 + a_3(t) \cdot c^3 \quad (3)$$

коэффициенты которого, совместно с вязкостью растворителя (η_0), приведены в таблице 1.

Таблица 1. Плотность (d_0) и вязкость (η_0) ацетонитрила, коэффициенты уравнения (3) для расчета динамической вязкости растворов Bu_4NBr в ацетонитриле при различных температурах. Динамическая вязкость выражена в Па·с, концентрация – в моль/дм³, плотность – в г/см³.

t, °C	d_0	$\eta_0 \cdot 10^3$	a_0	a_1	a_2	a_3	γ
25	0.7772	0.3427	0.3422	0.3109	-0.0318	0.3721	0.9999
35	0.7649	0.3124	0.3125	0.2698	-0.0062	0.2965	0.9999
45	0.7526	0.2865	0.2866	0.2445	-0.0095	0.2524	0.9999
55	0.7416	0.2648	0.2649	0.2229	-0.0138	0.2172	0.9999

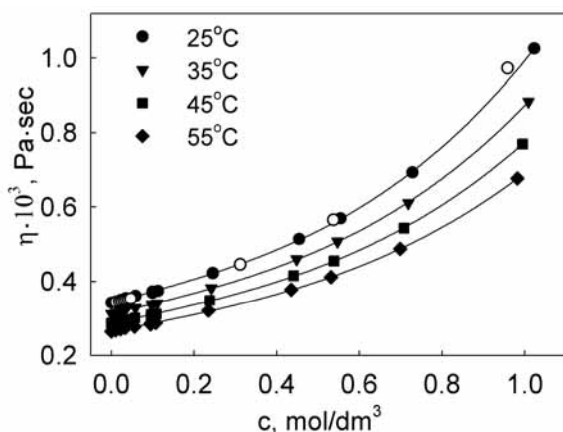


Рис. 3. Зависимость экспериментальных значений динамической вязкости растворов Bu_4NBr в ацетонитриле от концентрации при исследуемых температурах (заполненные символы). Для сравнения приведены литературные данные при $25^\circ C$ [12] (пустые символы).

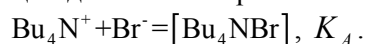
купного метода обработки экспериментальных данных [13], который заключается в минимизации функции $Q = \sum_{j=1}^k [\Lambda_j^{exp} - \Lambda_j^{theor}(c_j; X)]^2$ по вектору искомых параметров $X = X(\Lambda_0, K_A, R)$.

В результате оптимизации по трем параметрам установлено, что значения параметра наибольшего сближения ионов в пределах погрешности соответствует сумме радиусов катиона (0.494 нм) и аниона (0.196 нм) [2]. Поэтому при дальнейших расчетах использовали значения Λ_0 и K_A , полученные оптимизацией при фиксированном значении $R=0.69$ нм. Результаты оптимизации представлены в таблице 2.

Результаты и их обсуждение

Разбавленная область

Концентрационная зависимость электропроводности описывается уравнением Ли-Уитона основанным на теории Дебая–Онзагера с использованием модели ассоциации до ионных пар:



Ассоциация приводит к понижению концентрации ионов (c_{ion}) по сравнению со стехиометрической концентрацией (c_{st}) растворенного вещества $c_{st} = c_{ion} + c_{ip}$.

Определение предельных молярных электропроводностей (Λ_0), констант ионной ассоциации (K_A) и параметра наибольшего сближения ионов (R) по экспериментальным кондуктометрическим данным производили с использованием со-

Для выяснения границ применимости уравнения Ли-Уитона для данной системы, используя величины Λ_0 и K_A , полученные в разбавленной области, был произведен расчет молярных электрических проводимостей во всем исследуемом интервале концентраций.

На рисунке 4 показана зависимость относительных отклонений экспериментальных значений молярной электропроводности от рассчитанных величин как функция концентрации электролита. Как видно из рисунка 4, значения, полученные по уравнению Ли-Уитона, практически совпадают с экспериментальными значениями электропроводности до концентраций порядка $3 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к резкому возрастанию погрешности расчета.

Таблица 2. Предельные молярные проводимости, полученные в разбавленной области ($1.5 \cdot 10^{-3} - 3.7 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) (Λ_0) и с использованием квазикристаллической модели для растворов средних концентраций ($3.5 \cdot 10^{-3} - 0.2$ моль/дм³) (Λ_0^*), константы ассоциации (K_A) и дисперсии аппроксимации (σ_λ) растворов

Вu₄NBr в ацетонитриле.

t, °C	Λ_0 , См·см ² /моль	K_A , дм ³ /моль	σ_λ , См·см ² /моль	Λ_0^* , См·см ² /моль
25	163.92±0.06	16.3±0.1	0.1	165±2
35	180.15±0.08	17.2±0.2	0.2	180±2
45	196.8±0.1	17.7±0.3	0.3	196±2
55	214.0±0.1	18.0±0.4	0.3	213±2

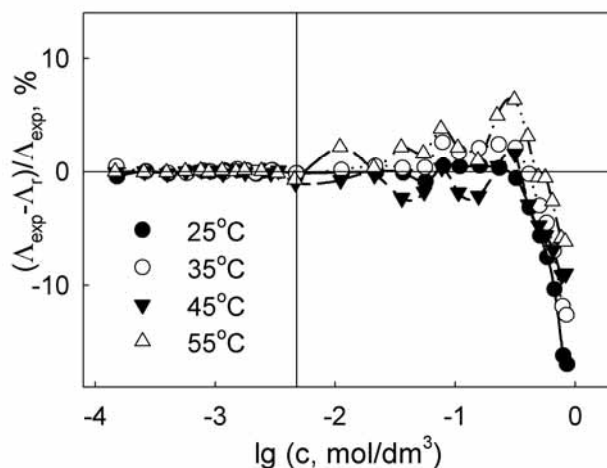


Рис. 4. Концентрационная зависимость относительных отклонений электрической проводимости для растворов Вu₄NBr в ацетонитриле.

Однако следует отметить, что зависимость молярной электропроводности от корня кубического из концентрации (рис. 5(a)) является линейной только в ограниченном интервале концентраций ($3.5 \cdot 10^{-3} - 0.2$ моль/дм³). При этом значения предельных молярных электропроводностей (Λ_0^*), полученные с использованием метода наименьших квадратов на линейном участке зависимости, в пределах погрешности совпадают с полученными ранее значениями (таблица 2).

Область высоких концентраций

Как уже было отмечено, при концентрациях выше 0.2 моль/дм³ наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости молярной электрической проводимости от корня кубического из концентрации для растворов Вu₄NBr в ацетонитриле при всех исследуемых температурах. Поскольку ацетонитрил имеет относительно невысокое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon=35.95$) и Вu₄NBr имеет конечные значения констант ассоциации, нами сделано предположение о возможности совместного использования уравнения квазикристаллической модели и за-

Область средних концентраций

В квазикристаллической модели считается, что в растворе существует правильное чередование положительных и отрицательных ионов, которые находятся в узлах так называемой квазикристаллической решетки, хотя и искаженной в результате взаимодействия ионов с молекулами растворителя. Причем даже при тепловом движении, разрушающем решеточную организацию, около иона существует окружение из нескольких ионов, подобное кристаллическому [5].

Такая модель раствора предполагает прямолинейную зависимость электропроводности от кубического корня из концентрации:

$$\Lambda = \Lambda_0^* - S \sqrt[3]{c}. \quad (4)$$

кона действующих масс. По константам ассоциации, полученным в разбавленной области, определены концентрации ионов в растворе. Используя в качестве аргумента ионные концентрации вместо стехиометрических (рис. 5 (б)), зависимость $\Lambda - \sqrt[3]{c_{ion}}$ остается прямолинейной во всем исследуемом интервале концентраций. Однако экстраполированные на нулевые значения концентраций величины молярной электрической проводимости оказываются несколько завышенными по сравнению с величинами, приведенными в таблице 2.

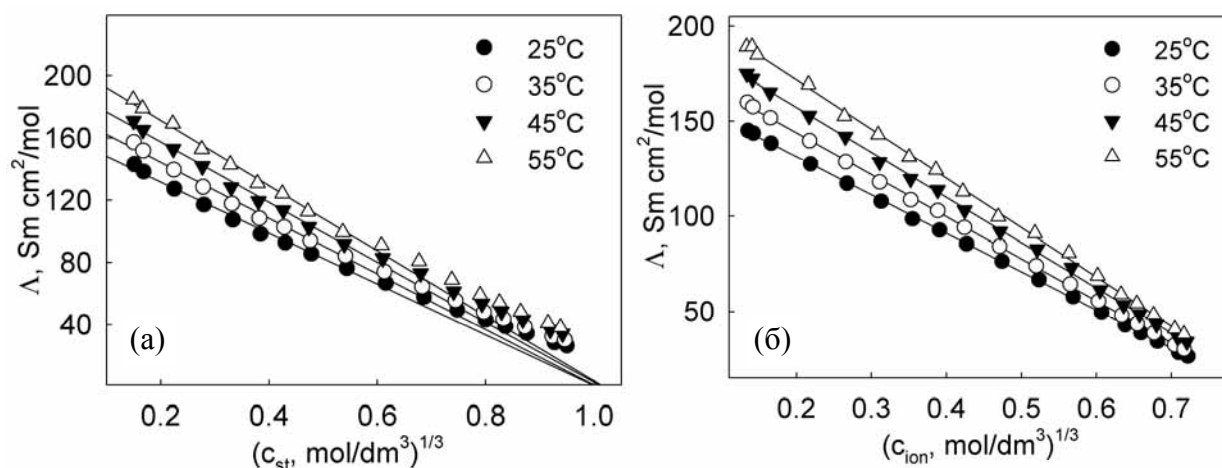


Рис. 5. Зависимость молярной электрической проводимости растворов Vu_4NBr в ацетонитриле от корня кубического из стехиометрической концентрации электролита (c_{st}) (а) и от корня кубического из равновесной ионной концентрации электролита (c_{ion}) (б).

Учет вязкости растворов электролита

При расчете молярной электрической проводимости по уравнению Ли-Уитона в разбавленной области используют вязкость чистого растворителя. Но при переходе к растворам с более высокой концентрацией растворенного вещества вязкость раствора увеличивается в несколько раз по сравнению с вязкостью растворителя (рис. 2). В [7] было предложено учитывать вязкость раствора в электрофоретическом члене уравнения, а затем полученное таким образом значение электропроводности делить на относительную вязкость раствора.

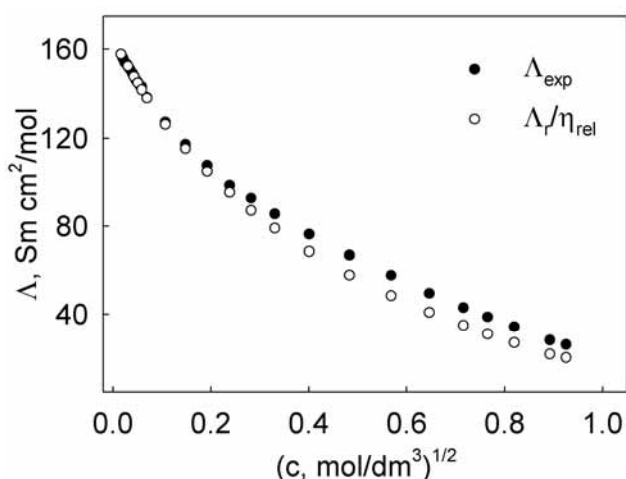


Рис. 6. Зависимость экспериментальной молярной электрической проводимости и рассчитанной с учетом вязкости раствора от корня квадратного из концентрации для растворов Vu_4NBr в ацетонитриле.

На рисунке 6 представлена зависимость экспериментальных значений молярной электрической проводимости и значений, рассчитанных с учетом вязкости раствора от квадратного корня из концентрации. Рассчитанные и экспериментальные значения удовлетворительно согласуются до концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, но уже при этой концентрации относительная погрешность вычислений составляет 3%, а при концентрации 0.9 моль/дм³ – 23%.

Таким образом, попытка учесть влияние вязкости раствора в уравнении Ли-Уитона приводит лишь к незначительному расширению концентрационного интервала описания, а определение вязкости значительно более трудоемкий эксперимент, чем измерение электропроводности.

Авторы работы [6] предложили для обработки кондуктометрических данных в

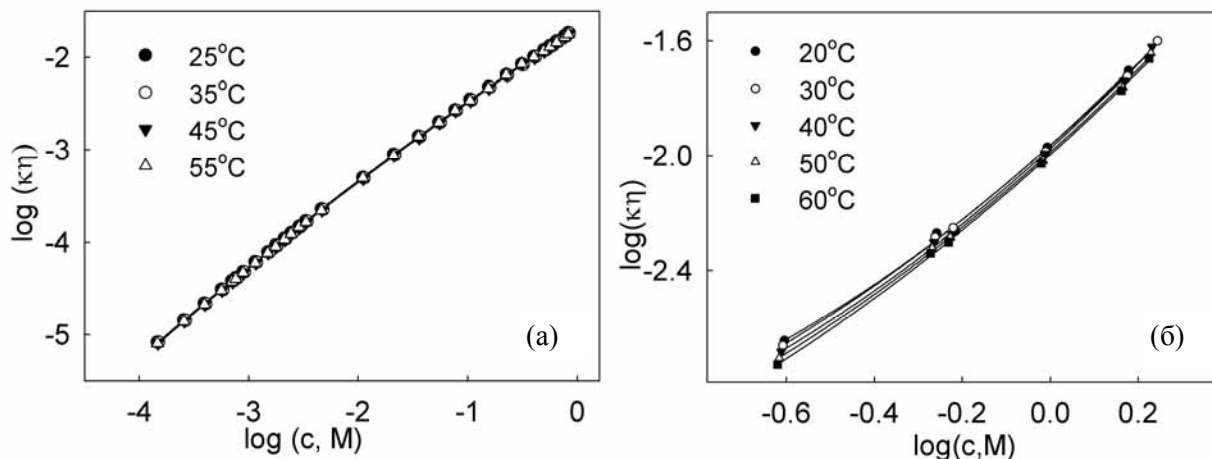


Рис. 7. Зависимость логарифма произведения удельной электрической проводимости на вязкость от логарифма из концентрации: (а) – для растворов Bu_4NBrg в ацетонитриле (наши данные), (б) – для растворов Bu_4NBrg в пиридине [6].

широком интервале концентраций использовать зависимость произведения удельной электропроводности на вязкость от концентрации, которая в логарифмической шкале должна быть прямолинейной. На рисунке 7 приведены зависимости $\log(k\eta) - \log(c)$ для растворов Bu_4NBrg в ацетонитриле (а) и пиридине (б) [6]. Из рисунка видно, что зависимости не являются прямолинейными.

Интересно отметить, что все экспериментальные точки при разных температурах ложатся на одну кривую, что открывает возможность, зная зависимость $\log(k\eta) - \log(c)$ при одной температуре и, например, удельную электропроводность при других, оценить вязкость раствора и наоборот.

Выводы

На основании выполненного исследования можно заключить, что наиболее перспективным подходом к количественному описанию концентрационной зависимости электропроводности неводных электролитных растворов в области средних и высоких концентраций следует считать квазикристаллическую модель с учетом ионной ассоциации для растворителей со средними значениями диэлектрической проницаемости.

Литература

- Justice J. C. Conductance of Electrolyte Solutions. N-Y .L. 1983. Vol. 5. ch.3. P.233-237.
- Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R. Phys. and Inorg. Chem. 1983. Vol. 111. P.33 – 144.
- Chagnes A., Carre' B., Willmann P., Lemordant D. Electrochim. Acta. 2001. Vol. 46.P. 1783 – 1791.
- Chagnes A., Carre' B., Willmann P., Lemordant D. J. Pow. Sour. 2002. Vol. 109. P. 203 – 213.
- Чекунова М.Д. Автореферат дис. канд. хим. наук: 02.00.04. – Иваново, 2003. – 19 с.
- Ивашкевич А. Н., Костынюк В. П. Электрохимия.1987. Т. 23. Вып. 7. С. 887 – 893.
- Робинсон Р., Стокс С. Растворы электролитов. Москва, 1963, 647 с.
- Вайсбергер А. и др. Органические растворители. Москва, 1958, 500 с.
- Barthel J., Fenerlein F., Neaeder R. J. Solut. Chem. 1980. Vol. 9. No. 3. P. 209–219
- Kalugin O.N., Gorobetz M.A., Jalah R.M.N., Vjunnik I.N., Zavgorodnij Y.N. Z. phys. Chem. 1997. Bd. 199. S. 145–164.
- Einfeldt J. Exp. Technik der Physik. 1987. Vol. 27. P. 271 – 295.
- Barthel J., Neueder R., Meier R. Chemistry data series. Electrolyte Data Collection: Conductivities, Transference Numbers, Limiting Ionic Conductivities. Vol. 12, Part 3: Viscosity

of Nonaqueous Electrolyte Solutions I: Alcohol Solutions. Frankfurt am Main: DEHEMA, 1997, 372 p.

13. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Ж. общей химии. 1990. Т. 60. Вып. 6. С. 1213 – 1216.

Поступила в редакцию 15 июня 2009 г.

Є. В. Лукінова, О. М. Калугін. Електропровідність розчинів Bu_4NBr в ацетонітрилі в широкому інтервалі концентрацій.

Виміряна електрична провідність та в'язкість розчинів тетрабутиламоній броміду в ацетонітрилі з концентрацією електроліту від 10^{-4} до 1 М при 25, 35, 45 та 55 °С. Проаналізована придатність існуючих підходів до теоретичного опису концентраційної залежності досліджених властивостей.

Ключові слова: бромід тетрабутиламонію, ацетонітрил, електрична провідність, в'язкість, квазіграткова модель.

E. V. Lukinova, O. N. Kalugin. Electrical conductivity of Bu_4NBr solutions in acetonitrile in the wide concentration range.

Electrical conductivity and viscosity of tetrabutylammonium bromide solutions in acetonitrile were measured over the concentration range 10^{-4} – 1 M at 25, 35, 45 and 55 °C. Applicability of the existent approaches to the theoretical description of a concentration dependence of the investigated properties was analysed.

Keywords: bromide tetrabutylammonium, acetonitrile, electrical conductivity, viscosity, quasilattice model.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).