

РАЗДЕЛ I. ХИМИЯ

УДК 541.122

Ивашкевич А.Н.

Д.И.МЕНДЕЛЕЕВ И СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ РАСТВОРОВ И ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Аннотация. рассмотрены основные положения концепций Д.И. Менделеева о «сущности состояния и образования растворов». Исходя из этих положений и современных физико-химических представлений на природу электролитных растворов, развитых, в основном, учеными российских химических школ, предложен общий подход к описанию химических процессов, приводящих к образованию электропроводящих растворов и рассмотрены основные факторы, определяющие величину и характер зависимости электропроводности растворов солей от состава двух- (соль - растворитель) и трехкомпонентных (соль – смесь растворителей) систем.

Ключевые слова: растворы электролитов, максимум удельной электропроводности, трехкомпонентные смеси.

Дмитрий Иванович Менделеев уделял огромное внимание одной из основных проблем химии - закономерности образования растворов и их физико-химической природе [1-4]. В соответствии с развиваемым им системным химическим подходом и результатами научно-методического анализа развития теории растворов он выделил «два направления в объяснении явления растворов: одни ученые считают растворы за простые механические смеси двух или больше тел, другие же говорят, что растворение обуславливается химическим взаимодействием между этими телами».

Еще в 60-80 годы XIX века Д.И. Менделеев, используя, по-существу, современные принципы физико-химического анализа (волюмометрия), показал, что в жидкой бинарной системе вода - этиловый спирт образуются химические соединения во многом определяющие свойства растворов.

Проанализировав имеющиеся на тот исторический этап экспериментальные данные и теоретические представления, Д.И. Менделеев пришел к выводу, что «растворы суть химические соединения, определяемые силами, действующими между растворителем и растворяемым телом, и так как при действии химических сил частичные веса действующих веществ играют явную роль, то за самое рациональное выражение состава растворов должно считать представление их состава химическими формулами или частичными количествами действующих веществ». В своей монографии [3] Д.И. Менделеев более категорично формулирует свое понимание сущности состояния и образования растворов: «растворы представляют жидкие диссационные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, смотря по природе составляющих начал». Эти концептуальные утверждения в дальнейшем стали «краеугольными камнями» в созидательном аспекте и «линиями раздела» в методологии классификации, интерпретации, истории формирования и развития теорий растворов.

Особенно контрастно это проявилось в эволюции становления теории электролитных растворов в форме борьбы между «физическими» и «химическими» подходами в объяснении природы образования в растворе мобильных заряженных частиц, способных переносить заряд (электрический ток): Аррениус, Оствальд, Вант – Гофф и др., с одной

стороны, и Менделеев, Коновалов, Каблуков, Вальден и др., с другой.

В этой работе мы не имеем возможности подробно рассматривать все аспекты и коллизии формирования современных теорий образования электролитных растворов и их электропроводности с позиций физических и химических представлений о природе растворов. Поэтому, в рамках определенной тематики конференции, подчеркнем, что к настоящему времени, во многом благодаря усилиям учёных российских химических школ (Д.И.Менделеев, Д.П.Коновалов, И.А.Каблуков, Л.В.Писаржевский, А.Н.Саханов, П.Н.Вальден, В.А.Плотников, М.И.Усанович, Н.А.Измайлов, К.П.Мищенко, Г.А.Крестов, Ю.А.Фиалков и др.), в основном завершён синтез физических и химических концепций образования электролитных растворов и их электропроводности.

С современных, интегральных позиций, основанных на физико-химическом подходе и всей совокупности результатов прямого исследования атомно-молекулярного строения растворов (различные виды спектроскопии в широком частотном диапазоне, методы ЯМР, ЭПР, КР, меченных атомов и т.д.) можно утверждать, что образование электролитных растворов и расплавов как из проводящих, так и непроводящих в индивидуальном виде веществ – всегда результат химического взаимодействия молекул различных веществ с образованием ионных соединений (ионофоры, гетеролиты, соли и т.д.) или взаимодействия одинаковых молекул с образованием автолитов, автосольватов, автокомплексов и т.д. с последующей их термической диссоциацией на мобильные, динамически независимые ионы, способные переносить заряд. Эти процессы подчиняются законам химической термодинамики и законам переноса заряженных частиц в вязких средах, что позволяет описать их количественно. Соответственно, может быть определена величина электропроводности растворов и её зависимость от параметров состояния (концентрация, температура, давление и т.д.).

Исходя из вышеизложенных представлений было показано [5-14], что величина электропроводности жидкофазных систем зависит от вязкости, диэлектрической проницаемости, мольного объема компонентов, размера ионов, донорно-акцепторных свойств растворителей и солей.

С использованием компьютерного моделирования выявлено, что характер зависимости электропроводности растворов электролитов от состава определяется, главным образом, стехиометрией процессов автокомплексования электролита и его взаимодействия с растворителем, а также соотношением вязкости и мольных объемов компонентов. Эти выводы находятся в полном соответствии с имеющимися экспериментальными данными.

Для систем электролит - индифферентный растворитель возможны пять типов диаграмм удельной электропроводности, исправленной на вязкость (κ/η): выпуклые к оси состава, выраженного в мольных процентах, выпукло-вогнутые или S – образные-1, вогнуто – выпуклые (S – образные-2), вогнутые и линейные.

Если ионы в растворе образуются не только в результате автокомплексования (автосольватации) электролита, но и в следствии его взаимодействия с растворителем, то в таких системах возможно появление также диаграмм с двумя перегибами (вогнуто-выпукло-вогнутые) и с максимумом.

Положение максимума удельной электропроводности (МУЭ) однозначно определяется стехиометрическими коэффициентами процессов электролитической диссоциации, автокомплексования (автосольватации) электролита, взаимодействия его с растворителями, соотношением величин вязкости и мольных объемов электролита и растворителей.

Чем больше стехиометрический коэффициент автокомплексования электролита, тем при более высокой концентрации будет находиться МУЭ. Если электролит или его автокомплекс диссоциируется не на два, а на большее число ионов, то МУЭ появится при

тем более низкой концентрации электролита, чем на большее число ионов диссоциирует электролит.

В низкополярных растворителях ($ДП < 20$) МУЭ реализуется при более высокой концентрации электролита, чем в полярных, поскольку в таких растворителях электролит более ассоциирован.

Чем больше вязкость электролита (в жидком состоянии при данных условиях, что может быть оценена методами экстраполяции [12]) превышает вязкость растворителя, тем при более низкой концентрации электролита будет находиться МУЭ.

Чем больше мольный объем электролита и чем меньше растворителя, тем при более низкой концентрации находится МУЭ.

Смещение положения МУЭ с возрастанием температуры в область концентраций с большим содержанием электролита обусловлено тем, что температурный коэффициент вязкости электролита больше чем -растворителя [5]. Смещение МУЭ тем значительнее, чем больше ассоциация электролита и чем больше разница температурных коэффициентов вязкости компонентов.

Зависимость электропроводности трехкомпонентных растворов от состава смешанного растворителя определяется соотношением величин вязкости, диэлектрической проницаемости, мольных объемов, донорных и акцепторных свойств растворителей, а также размерами ионов соли [7,13].

При большой разнице величин какого-либо из вышеперечисленных физических свойств растворителей (при прочих равных или близких условиях), электропроводность трехкомпонентных смесей будет лежать между значениями электропроводности бинарных смесей соль – растворитель.

Электропроводность бинарного раствора соль - растворитель можно повысить, добавив в него другой растворитель, обладающий: а) большей способностью координировать ионы (или ион) соли в сравнении с исходным растворителем; б) меньшей вязкостью; в) большей диэлектрической проницаемостью; г) меньшим мольным объемом. В зависимости от степени ассоциации соли, подвижности ионов (т. е. от размеров ионов, вязкости растворителей, концентрации соли) какой-то из перечисленных факторов может преобладать.

Электропроводность трехкомпонентных смесей, при возрастании содержания в них соли, проходит через максимум при тем более высокой концентрации соли, чем выше в смеси доля малополярного растворителя и чем выше температура.

Появление максимума электропроводности при замещении одного растворителя другим в трехкомпонентных растворах солей можно ожидать в том случае, когда:

а) при близких физических свойствах, один из растворителей преимущественно координирует катионы (донорный, катиотропный растворитель), а другой – анионы (акцепторный, аниотропный растворитель) (например, пиридин - нитрометан);

б) один из растворителей лучше координирует катионы и (или) анионы, чем другой, но имеет значительно большую вязкость (например, вода – ацетонитрил, пропиленкарбонат – нитрометан и др.).

Эти условия являются необходимыми, но недостаточными для появления максимума электропроводности, поскольку решающее значение будет иметь ассоциативное состояние компонентов раствора; механизм образования ионов в растворе, глубина взаимодействия соли с растворителями и растворителей между собой.

Минимум электропроводности при изменении состава смешанного растворителя следует ожидать в том случае, если растворители не сильно различаются по величине вязкости и диэлектрической проницаемости, но взаимодействуют между собой.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Менделеев Д.И. О соединении спирта с водой. СПб: Товарищество «Общественная польза», 1865.
2. Менделеев Д.И. Растворы. Курс теоретической химии, читанный в 1873 – 1874 гг. профессором Менделеевым. СПб: Печат. в лит. А. Иконникова, 1875.
3. Менделеев Д.И. Исследование водных растворов по удельному весу. СПб: Тип В. Демакова, 1887.
4. Менделеев Д.И. Растворы. М.:АН СССР,1959.
5. Ивашкевич А.Н. Влияние температуры на положение максимума удельной электропроводности систем электролит-неэлектролит // Журн. физич. химии. 1985. Т. 59. №8. С.2048.
6. Ivashkevich A.N. Conductivity of electrolyte melts and solution an a wide range of concentrations and temperatures // ISE 37 Meet. Extended abstracts. 1986. V. 3. P. 19 21.
7. Ibraeva E.M., Ivashkevich A.N. Conductivity of salt in mixed solvents // ISE .37 Meet. Extended abstracts. 1986. V. 3. P. 458 460.
8. Ивашкевич А.Н., Костынюк В. П. Уравнение изотермы электропроводности жидких систем электролит-диэлектрик // Электрохимия. 1987. Т. 23. Вып. 7. С. 887 893.
9. Ivashkevich A.N. Some regularities in the changes of electrolyte properties of electrolyte-dielectric liquid systems in wide range of concentrations // Collect. Abstr. 2nd. Symposium on the structure of liquids and solutions. 1987. P. 55 57.
10. Ибраева Э.М., Ивашкевич А.Н., Костынюк В.П. Электропроводность и вязкость растворов тетраалюмината лития в хлористом тиониле // Электрохимия. 1989. Т. 25. Вып. 4. С.48 52.
11. Ивашкевич А.Н. , Костынюк В.П. Процессы ассоциации в системе бромид тетра-п - бутиламмония – бензол.// Журн. Физ. Химии. 1991. Т. 65. №4. С.948 953.
- 12.Ивашкевич А.Н. Максимум удельной электропроводности растворов электролитов. Количественный подход // Электрохимия. 1993. Т.29. №7. С.831 836.
13. Ивашкевич А.Н. Теоретические основы подбора компонентов в жидкофазных электролитах с максимальной проводимостью // Материалы VI Межд. науч. конф. «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» 12-16 сентября, Саратов, 2005. С.134 137.
- 14.Ивашкевич А.Н. Физико-химические проблемы исследования электропроводности концентрированных растворов электролитов // Вестник КГПИ. 2008. №1(5). С. 67 77.

A. Ivashkevich

D.I. MENDELEEV AND MODERN VIEWS ON THE NATURE OF ELECTROLYTIC SOLUTIONS AND THEIR ELECTROCONDUCTIVITY

Abstract. the following article deals with the main theses of Mendeleev’s conceptions concerning “the essence of state and formation of solutions”. According to these theses and modern physio-chemical notions of the nature of electrolytic solutions, that were developed by the scientists of Russian chemical schools, general approach to the description of chemical processes is given and the main factors are analyzed that determine the quantity and character of dependence of salines electroconductivity on the makeup of two- (salt as a solvent) and three-component (salt as a mixture of dissolvent) systems.

Key words: electrolyte solutions, conductivity maximum, three-component mixture.