

УДК 544.6.018.42-14:544.032.732

*Т.В. Черножук***ЕНЕРГЕТИКА ІОН-МОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ 1-1 ЕЛЕКТРОЛІТІВ В НЕВОДНИХ РОЗЧИННИКАХ****Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна**

З використанням власних експериментальних даних розраховані константи асоціації (K_A), некулонівські параметри взаємодії (d_{+-}) та параметри перекривання косфер Герні (A_{+-}) в розчинах 1–1 електролітів в γ -бутиролактоні (γ -BL), пропіленкарбонаті (PC) та його сумішах з 1,2-диметоксиетаном (PC+1,2-DME) (1:1). Визначено вплив температури, концентрації, властивостей і розмірів частинок на міжчастинкові взаємодії в досліджуваних розчинах 1–1 електролітів в γ -BL, PC та PC+1,2-DME (1:1). Встановлено, що квадратичний потенціал d_{+-} сильно залежить від розчинника, температури та розміру іона, у той час як параметр A_{+-} демонструє значно більш слабкішу залежність, що може бути використано для прогнозування величин A_{+-} та констант іонної асоціації для широкого спектра електролітів в даному розчиннику за обмеженим набором експериментальних даних.

Ключові слова: неводні розчинники, іона асоціація, іон-молекулярні взаємодії, квадратичний потенціал, параметр перекривання косфер Герні.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-128-1-104-110

Вступ

Теоретичний опис кількісних характеристик іонної асоціації в іон-молекулярних системах продовжує залишатися невирішеною проблемою сучасної хімії розчинів. Найбільш загальний підхід на рівні МакМіллана-Майєра [1] дозволяє трактувати електролітний розчин як іонну плазму, що занурена в діелектричний континуум.

Проблемою ж електролітних розчинів є встановлення кількісних співвідношень між макроскопічними властивостями розчинів електролітів та інтенсивністю, природою і динамікою іон-іонних, іон-молекулярних і міжмолекулярних взаємодій. Вирішення даної проблеми неможливе без знаходження аналітичної залежності міжіонного потенціалу взаємодії від відстані між частинками.

Дана робота присвячена вивченню енергетики міжчастинкових взаємодій в розчинах 1–1 електролітів в γ -BL, PC та PC+1,2-DME (1:1). Такі системи були обрані, виходячи з всезростаючого інтересу до хімічних джерел струму на основі розчинів літєвих солей в неводних розчинниках [2]. Інтерес до таких систем обумовлений унікальними фізико-хімічними властиво-

стями розчинників та їх розчинів. Енергетичні характеристики систем на основі неводних розчинників можна одержати з термодинамічних констант асоціації K_A електролітів в цих розчинниках. В свою чергу, термодинамічні K_A , особливо визначені кондуктометричним методом, є найбільш доступним джерелом інформації в короткодійних потенціалах [3]. Такі величини K_A визначаються з експериментальних даних за концентраційною залежністю будь-якої властивості електролітного розчину в рамках хімічної моделі.

В даній роботі досліджено розбавлені розчини перхлоратів літію (LiClO_4), натрію (NaClO_4), тетрабутиламонію (Bu_4NClO_4), тетрабутиламоній тетрафенілборату (Bu_4NBPh_4) та літій бис(оксалато)борату (LiBOB) в γ -BL (5–125°C); літій тетрафлуороборат (LiBF_4) та бис(трифторометилсульфон)імід (LiTFSI), LiBOB , LiClO_4 , Bu_4NClO_4 в суміші PC+1,2-DME (1:1) та Bu_4NBPh_4 в сумішах PC+1,2-DME (1:3, 1:1, 3:1) (5–75°C); LiClO_4 , NaClO_4 , Bu_4NClO_4 , LiBF_4 , тетраетиламоній тетрафлуороборат (Et_4NBF_4), Bu_4NBPh_4 в PC (5–125°C).

Теоретична частина

Теоретичний опис рідких іон-молекуляр-

них систем електролітних розчинів можливий на трьох рівнях фундаментальності: Шредингера, Борна-Опенгеймера та МакМілана-Майєра [4].

Суттєва неоднорідність міжчастинкових взаємодій в поєднанні з високою рухливістю та густиною частинок електролітного розчину є тими факторами, що істотно обмежують використання рівнів Шредингера та Борна-Опенгеймера для теоретичного прогнозування властивостей електролітних розчинів, в тому числі й неводних.

У вираз для термодинамічної константи асоціації входить міжіонний потенціал взаємодії ($U_{ij}(r)$) [4]:

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_a^\infty r^2 w(r) \exp\left(-\frac{U_{ij}(r)}{k_B T}\right) dr, \quad (1)$$

де $w(r)$ – вагова функція спареного стану протилежно-заряджених іонів.

Оскільки міжіонний потенціал взаємодії ($U_{ij}(r)$) можна надати як суму кулонівської ($U_{ij}^{Coul}(r)$) та некулонівської ($U_{ij}^*(r)$) частин, то константу асоціації K_A можна записати у вигляді [5]:

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

Теоретичний опис дипольної взаємодії далеко незадовільний, тому вводяться більш або менш штучні моделі, що дозволяють описати основні особливості взаємодії на коротких відстанях. Ці моделі завжди містять вільні параметри, які слід визначити шляхом порівняння експериментальних даних з теоретичними виразами. Однією з найвідоміших і використовуваних є модель некулонівського потенціалу.

Найбільш відомими варіантами короткодіючого потенціалу є так званий квадратичний d_{+-} (або d_{ij}) (рівн. 3) та сходинковий ε_{ij} потенціали [3]:

$$U_{ij}^{Coul}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq a_{ij} \\ d_{ij} + U_{ij}^{Coul}(r), & a_{ij} \leq r \leq R_{ij}, \\ 0, & r > R_{ij} \end{cases} \quad (3)$$

де $a_{ij} = r_i + r_j$ – сума структурних радіусів іонів, $R_{ij} = R_i + R_j$ – сума радіусів іонів з урахуванням їх сольватних оболонок, d_{ij} – квадратичний потенціал, пов'язаний з енергією перекриття сольватних оболонок іонів і може розглядатися як різниця вільної енергії взаємодії іонних пар й іонів відповідно з оточуючими їх молекулами розчинника.

Центральним пунктом статистичного опису електролітних розчинів є адекватна уява міжіонного потенціалу взаємодії. Простим способом опису некулонівських короткодіючих іон-іонних взаємодій є додаток до кулонівського потенціалу $U_{ij}^{Coul}(r)$ квадратичного потенціалу $d_{+-} = \text{const}$ з радіусом дії від a до R .

Для аналізу впливу температури на короткодіючі потенціали було обрано квадратичний потенціал d_{+-} для протилежно заряджених іонів. Найбільш доступним та надійним джерелом інформації про короткодіючі потенціали є термодинамічна константа асоціації іонів K_A .

Неперервний потенціал Раманасана-Фридмана [6] має цілу низку переваг порівняно з потенціалами, що є у наявності. Він описує міжіонну взаємодію за допомогою неперервної функції відстані:

$$U_{ij}(r) = U_{ij}^{Coul}(r) + \text{COR}_{ij}(r) + \text{CAV}_{ij}(r) + \text{GUR}_{ij}(r). \quad (4)$$

Перший доданок ($U_{ij}^{Coul}(r)$) описує кулонівську взаємодію на всіх відстанях з використанням звичайного кулонівського потенціалу

$$U_{ij}^{Coul}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$$

електричної проникності розчинника ϵ .

Вклад доданку $\text{COR}_{ij}(r)$ відображає квантові ефекти при перекритті електронних оболонок іонів (потенціал м'якої сфери), має наступний аналітичний вигляд:

$$\text{COR}_{ij}(r) = \frac{F e^2 (a_{ij}/r)^9}{36\pi\epsilon_0 a_{ij}}, \quad (5)$$

де a_{ij} – сума кристалграфічних радіусів іонів, ϵ – заряд електрону, F – це відношення константи Маделунга та координаційного числа, або

$$\text{COR}_{ij}(r) = kV^* \exp[(a_{ij} - r)/R^*], \quad (6)$$

де параметри V^* і R^* – це характеристичні па-

раметри для кожного електроліту.

Оскільки майже всі вивчені моделі іонних розчинів використовують потенціал відштовхування жорстко-сферичних ядер, величезний інтерес становить вивчення ефекту пом'якшення потенціалу ядер. Потенціал пом'якшення ядер закінчується в негативній області, завдяки сумі кулонівського та $COR_{ij}(r)$ терму. Якщо потенціал ядер м'який, то з'являються іони, більші в розчині, ніж в кристалі. Втрата стабільності протилежно зарядженої пари поблизу контакту узгоджується з великим ефектом вільної енергії. Цей зовнішній вигляд для мети молекулярної інтерпретації властивостей розчину дуже точно відображає значний член відштовхування.

Вклад $CAV_{ij}(r)$ враховує локальну зміну діелектричної проникності навколо іона

$$CAV_{ij}(r) = \frac{e^2 (z_i^2 a_j^3 + z_j^2 a_i^3) (\epsilon - \epsilon_\infty)}{8\pi\epsilon_0 r^4 (2\epsilon + \epsilon_\infty)}, \quad (7)$$

де ϵ_∞ – це високочастотна діелектрична проникність розчинника, яка обумовлена деформаційною (електронною та атомною) поляризованістю молекул рідини.

Вклад $GUR_{ij}(r)$ описує енергетику перекриття сольватних оболонок іонів в моделі косфер Герні [1,6], у випадку, якщо два іона наблизились один до одного на відстань меншу, ніж радіуси їх сольватних оболонок $R_{ij} = R_i + R_j$:

$$GUR_{ij}(r) = A_{ij} V_{(+)}(R_i, R_j, r) / V_s; \quad (8)$$

$$V_{(+)}(R_i, R_j, r) = \pi \left[-\frac{(R_i^2 - R_j^2)^2}{4r} + \frac{2(R_i^3 - R_j^3)}{3} - \frac{r(R_i^2 + R_j^2)}{2} + \frac{r^3}{12} \right], \quad (9)$$

де $V_{(+)}$ – об'єм перекриття сольватних оболонок, V_s – молярний об'єм розчинника, A_{ij} – зміна молярної вільної енергії витіснення розчинника з сольватних оболонок іонів, які перекрилися, в об'єм розчинника.

До переваг потенціалу Раманасана-Фрідмана, окрім неперервності по всій області міжіонних відстаней, відноситься елегантний спосіб врахування сольватаційних ефектів. Однак, не

дивлячись на це, потенціал Раманасана-Фрідмана не одержав широкого поширення через відсутність в літературі інформації про $GUR_{ij}(r)$ складову для електролітів в неводних розчинниках. Відзначимо, що сучасний рівень розвитку статистичної механіки конденсованих іон-молекулярних систем не дозволяє визначити параметри A_{ij} для одно-, а тим більше для багатозарядних іонів в неводних розчинниках без залучення додаткових експериментів.

Насьогодні відомі лише поодинокі роботи Бартеля з співробітниками [7–9], в яких опубліковано результати експериментального визначення параметрів A_{ij} ($ij = +-$) для низки 1–1 електролітів у нижчих спиртах й ацетонітрилі при 25°C. Як джерело для відновлення параметрів A_{+-} та A_{++} (параметр A_{--} для усіх досліджуваних електролітів в роботах [7–9] прирівнювали нулю) використані унікальні за своєю трудомісткістю та точністю дані з тиску насиченої пари розчинника над розчином. В силу специфіки методу (в першу чергу порога чутливості) використані лише розчини середніх і високих концентрацій.

Цілком очевидно, що метод, розроблений Бартеlem з співробітниками, мало або взагалі не застосовується до цілої низки неводних розчинів електролітів, принаймні з трьох причин. По-перше, багато електролітів, що мають обмежену розчинність в неводних розчинниках. По-друге, в багатьох неводних розчинах електролітів спостерігається істотна іонна асоціація. Тоді метод інтегральних рівнянь в поєднанні з будь-яким відомим наближенням (гіперланцюгове, середньосферичне або Перкуса-Йевіка) потребує істотних модифікацій для коректного врахування «пов'язаних станів» – іонних асоціатів [10]. На жаль, однозначної процедури такого врахування в методі інтегральних рівнянь, які є теоретичною базою метода Бартеля, наразі не існує.

Нами було розроблено метод, який дозволяє визначити параметри A_{+-} потенціалу Раманасана-Фрідмана для широкого кола розчинів електролітів в неводних розчинниках у широкому інтервалі параметрів стану (p , T). Метод було докладно описано в роботі [4]. Методику одержання параметрів d_{+-} і A_{+-} було випробувано на літературних даних з експериментальних констант асоціації K_A 1–1 електролітів в протонних та апротонних диполярних розчинниках в деякому температурному інтервалі.

Результати та обговорення

Для розрахунків було використано наші експериментальні дані стосовно констант асоці-

ації, що визначені кондуктометричним методом [11–13], 1–1 електролітів в неводних розчинниках γ -BL і PC+1,2-DME (1:1) (табл. 1, [14]) та в PC [15] в широкому інтервалі температур. Значення логарифмів констант асоціації ($\lg K_A$) 1–1 електролітів в неводних розчинниках в γ -BL і PC+1,2-DME наведено в табл. 1 (зазначимо, що LiClO_4 в PC є повністю дисоційованим електролітом та не утворює асоціатів).

Як видно з табл. 1, при вмісті PC в суміші 50% (1:1) константи асоціації зі збільшенням температур не змінюються, при вмісті PC в суміші 25% (1:3) – збільшуються зі зростанням температури, а при 75% PC в суміші (3:1) – зменшуються та за абсолютним значенням досить малі (значення констант асоціації наближуються до констант асоціації в чистому PC), що може бути пов'язано з впливом розчинника на асоціацію в таких розчинах.

Одержані значення потенціалу d_{+-} для Bu_4NBPh_4 в сумішах PC з 1,2-DME мають від'ємні значення (табл. 2), що характерно для іонів великого розміру, при цьому дані величини зменшуються при збільшенні частки високополярного компонента (в даному випадку – PC). Також при зростанні вмісту PC в суміші

збільшується залежність квадратичного потенціалу від температури.

В суміші PC з 1,2-DME для Bu_4NBPh_4 при мольній частці PC 75% (3:1) потенціал d_{+-} збільшується, на відміну від константи асоціації, яка зменшується. Даний факт свідчить про більший вплив короткодючих міжіонних взаємодій в даних розчинах, ніж вплив діелектричної проникності на іонну асоціацію.

Отримані з констант асоціації значення d_{+-} та A_{+-} для деяких електролітів в PC наведено в табл. 3.

Як видно з табл. 3, значення некулонівського потенціалу $d_{+-}N_A$ зі зростанням температури змінюються на 5–6 кДж/моль, у той час як значення перекирвання косфер Герні A_{+-} – в межах всього лише 1 кДж/моль. Що стосується розмірів електролітів (суми кристалграфічних радіусів іонів), то зі збільшенням суми радіусів катіону та аніону значення A_{+-} за однієї температури змінюються незначно в межах похибок вимірювань та визначення констант асоціації, з яких і розраховані значення A_{+-} .

На рисунку наведено залежності параметрів d_{+-} та A_{+-} від температури для деяких 1–1 електролітів в PC та γ -BL.

Таблиця 1
Значення логарифмів констант асоціації ($\lg K_A$) 1–1 електролітів в γ -BL та PC+1,2-DME в широкому інтервалі температур

γ -BL					
$t, ^\circ\text{C}$	LiClO_4	NaClO_4	Bu_4NClO_4	Bu_4NBPh_4	
5	0,29±0,10	0,80±0,16	0,94±0,03	0,57±0,09	
15	0,32±0,08	0,71±0,08	0,93±0,04	0,54±0,11	
25	0,35±0,25	0,69±0,08	0,93±0,03	0,51±0,11	
35	0,37±0,14	0,83±0,04	0,92±0,03	0,48±0,10	
45	0,38±0,18	0,86±0,03	0,91±0,03	0,45±0,12	
55	0,40±0,09	0,86±0,04	0,90±0,03	0,42±0,11	
65	0,40±0,09	0,95±0,07	0,89±0,06	0,39±0,08	
85	0,52±0,08	1,02±0,05	0,85±0,03	0,33±0,23	
105	0,58±0,12	1,07±0,16	0,81±0,03	–	
125	0,60±0,13	1,14±0,22	0,80±0,06	–	
PC+1,2-DME (1:1)					
$t, ^\circ\text{C}$	LiClO_4	Bu_4NClO_4	Bu_4NBPh_4	PC+1,2-DME (1:3)	PC+1,2-DME (3:1)
5	0,38±0,02	1,09±0,03	1,06±0,02	1,68±0,07	0,74±0,08
15	0,87±0,06	1,14±0,03	1,01±0,02	1,7±0,1	0,79±0,07
25	0,95±0,03	1,19±0,04	1,00±0,03	1,74±0,09	0,7±0,1
35	1,00±0,03	1,21±0,03	1,03±0,02	1,8±0,1	0,7±0,1
45	0,98±0,03	1,26±0,04	1,08±0,02	1,8±0,2	0,5±0,2
55	1,03±0,03	1,28±0,05	1,06±0,02	1,8±0,2	0,5±0,2
65	1,07±0,05	1,25±0,08	0,98±0,06	1,8±0,2	0,6±0,1
75	1,09±0,03	1,41±0,04	0,7±0,1	1,9±0,3	0,5±0,2

Таблиця 2
Потенціали $d_{+-} \cdot N_A$ для Bu_4NBPh_4 в сумішах PC з
1,2-DME

t, °C	$d_{+-} \cdot N_A$, кДж·моль ⁻¹		
	x(ПК)=25,35%	x(ПК)=50,02%	x(ПК)=74,77%
5	-0,74	-3,40	-5,47
15	-1,08	-3,03	-5,92
25	-1,06	-2,93	-5,71
35	-1,13	-3,11	-5,33
45	-1,09	-3,46	-4,45
55	-1,10	-3,24	-4,20
65	-0,94	-2,32	-5,31
75	-0,83	-	-4,34

Як видно з рисунка, параметр A_{+-} практично не залежить від температури для всіх указаних електролітів протягом більше ніж 100°C. Некулонівський квадратичний потенціал d_{+-} є більш чутливим до зміни температури.

Оскільки параметр перекриття кофер Герні A_{+-} практично не залежить від температури

(табл. 3, рисунок) та мало чутливий до змін розмірів електролітів, в протилежність параметру d_{ij} , то було зроблено висновок щодо можливості використання параметри A_{ij} для прогнозування констант асоціації різних 1–1 електролітів в подібних за властивостями розчинниках відповідно до наступного алгоритму:

1) необхідно знайти в літературі експериментально одержані константи асоціації для подібної за властивостями системи (наприклад, галогенід лужного металу в апротонному дипольному розчиннику);

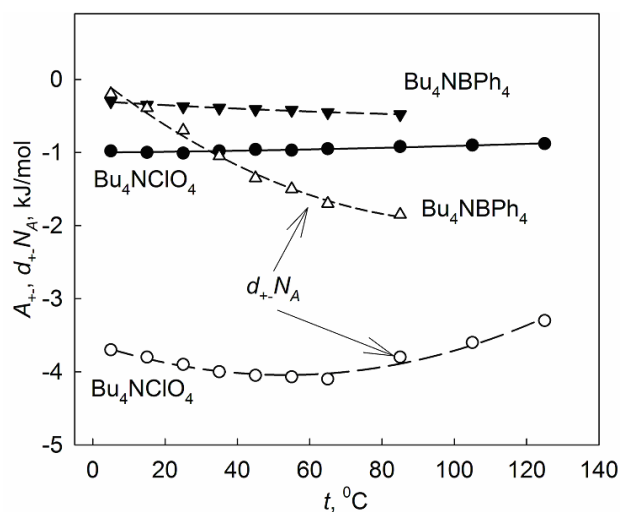
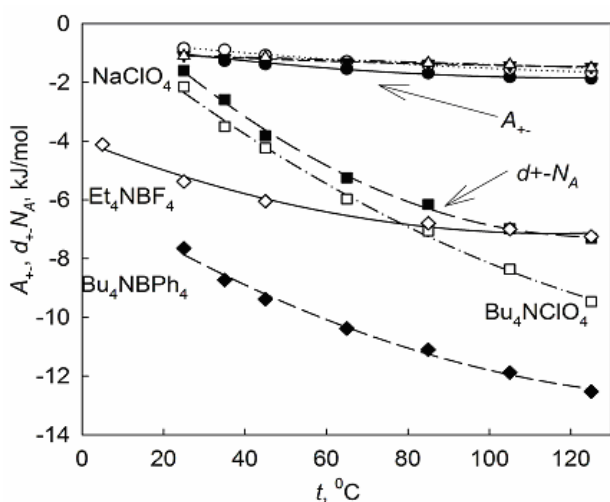
2) виконати розрахунки параметрів A_{+-} за запропонованою методикою для цієї системи;

3) використовуючи сталість параметра A_{+-} при зміні температури та незначну зміну від розмірів електролітів, виконати розрахунок констант асоціації для електроліту, який нас цікавить, в цьому розчиннику. Встановлено, що в межах похибки експерименту константи асоціації, одержані таким методом, достатньо добре узгоджуються з літературними константами асоціації.

Таблиця 3

Значення параметрів A_{+-} , кДж/моль та $d_{+-} \cdot N_A$, кДж/моль в розчинах деяких 1–1 електролітів в PC

t, °C	NaClO ₄		Bu ₄ NClO ₄		Bu ₄ NBPh ₄	
	A_{+-}	$d_{+-} \cdot N_A$	A_{+-}	$d_{+-} \cdot N_A$	A_{+-}	$d_{+-} \cdot N_A$
25	-0,957	-1,602	-0,837	-2,153	-1,0797	-7,650
35	-1,265	-2,586	-0,890	-3,511	-1,1684	-8,729
45	-1,383	-3,819	-1,072	-4,243	-1,221	-9,381
65	-1,544	-5,249	-1,284	-5,978	-1,303	-10,38
85	-1,688	-6,157	-1,404	-7,065	-1,362	-11,10
105	-1,817	-6,989	-1,544	-8,365	-1,426	-11,88
125	-1,869	-7,305	-1,660	-9,466	-1,479	-12,53

Залежність параметрів $d_{+-} \cdot N_A$ та A_{+-} від температури для деяких 1–1 електролітів в PC (ліворуч) та γ -BL (праворуч)

Для перевірки правильності функціонування запропонованої нами програми було виконано зворотні розрахунки: за наведеними в літературі експериментальними константами асоціації для низки електролітів в розчиннику спочатку виконувались розрахунки параметра A_{+-} , далі усереднювались значення A_{+-} для різних 1-1 електролітів і з усереднених значень A_{+-} одержували значення констант асоціації. Оскільки отримані таким чином константи асоціації добре співвідносились з літературними константами асоціації, було зроблено висновок про правомірність використання та коректність запропонованої моделі.

Отже, використовуючи алгоритм розрахунку параметра A_{+-} з даних про експериментальні константи асоціації, можна одержати достатньо достовірні дані з констант асоціації для низки 1-1 електролітів з подібними значеннями суми кристалграфічних радіусів в тому ж розчиннику та в достатньо широкому (до 100°C) інтервалі температур.

Висновки

В роботі виконано розрахунки квадратичних потенціалів ($d_{ij}N_A$) та параметрів перекриття косфер Герні (A_{ij}) для 1-1 електролітів в неводних розчинниках γ -BL, PC та сумішах PC+1,2-DME за даними термодинамічних констант асоціації, одержаних кондуктометричним методом.

Встановлено, що параметр перекриття косфер Герні A_{ij} практично не залежить від температури й дуже мало чутливий до зміни розміру електроліту, в протилежність параметра d_{ij} .

Зроблено висновок про те, що параметр A_{ij} можна використовувати для прогнозування констант асоціації різних 1-1 електролітів в подібних за властивостями розчинниках.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Бартел Й.М.Г.* Термодинамические свойства растворов электролитов, рассчитанные на основе химических моделей // *Известия вузов. Химия и хим. технология* – 1989. – Т.32. – № 11. – С.3-20.
2. *Ху К.* Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol.104. – P.4303-4417.
3. *Панченко В.Г., Вьюнник И.Н., Калугин О.Н.* Ионная ассоциация и электрическая проводимость растворов хлорида тетраэтиламмония в смесях нитрометана с диоксаном // *Успехи в химии и хим. технологии.* – 2015. – Т.29. – № 1. – С.25-27.
4. *Калугин О.Н., Афанасова Т.В., Колесник Я.В.* Новый способ определения параметров перекрывания косфер Герни ионов потенциала Раманасана-Фридмана в приближении МакМиллана-Майера // *Вестник Харьковского нац. ун-та.* – 2000. – № 495. – Химия. – Вып. 6(29). – С.85-91.
5. *Черножук Т.В., Калугин О.Н.* Особенности ион-ионных и ион-молекулярных взаимодействий 1-1 электролитов в пропиленкарбонате // *Вісник Харківського нац. ун-ту.* – 2005. – № 648. – Хімія, Вып. 12(35). – С.361-364.
6. *Ramanathan P.S., Friedman H.L.* Study of a refined model for aqueous 1-1 electrolytes // *J. Chem. Phys.* – 1971. – Vol.54. – No. 3. – P.1086-1099.
7. *Barthel J., Neueder R., Lauermann G.* Vapor pressures of non-aqueous electrolyte solutions. Part 1. Alkali metal salts in methanol // *J. Solution Chem.* – 1985. – Vol.14. – No. 9. – P.621-633.
8. *Barthel J., Lauermann G., Neueder R.* Vapor pressure measurements of non-aqueous electrolyte solutions. Part 2: Tetraalkylammonium salts in methanol. Activity coefficients of various 1-1 electrolytes at high concentrations // *J. Solution Chem.* – 1986. – Vol.15. – No. 10. – P.851-867.
9. *Barthel J., Lauermann G.* Vapor pressure measurements of non-aqueous electrolyte solutions. Part 3: Solutions of sodium iodide in ethanol, 2-propanol, and acetonitrile // *J. Solution Chem.* – 1986. – Vol.15. – No. 10. – P.869-877.
10. *Федотова М.В., Головкин М.Ф.* Метод интегральных уравнений в равновесной статистической теории жидкостей. Теоретические и экспериментальные методы химии растворов. – Москва: Проспект, 2011. – С. 70-152.
11. *Черножук Т.В., Дубовицкая В.Ю., Калугин О.Н.* Разработка электролитов для химических источников тока. Электропроводность и ассоциация 1-1 электролитов в γ -бутиролактоне // *Науковий вісник Чернівецького ун-ту.* – 2008. – Вип. 399-400. – Хімія. – С.91-96.
12. *Черножук Т.В., Дубовицкая В.Ю., Калугин О.Н.* Электрическая проводимость и ассоциация Bu_4NPh_4 в смесях пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном // *Вісник Харківського нац. ун-ту.* – 2009. – № 870. – Хімія, Вып. 17(40). – С.189-193.
13. *Черножук Т.В., Дубовицкая В.Ю., Калугин О.Н.* Электрическая проводимость и ионная ассоциация Bu_4NClO_4 и Bu_4NPh_4 в γ -бутиролактоне и смеси пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном 50:50 // *Вісник Харківського нац. ун-ту.* – 2010. – № 895. – Хімія, Вып. 18(41). – С.148-153.
14. *Association constants in solutions of lithium salts in butyrolactone and a mixture of propylene carbonate with 1,2-dimethoxyethane (1:1), according to conductometric data / Chernozhuk T.V., Sherstyuk Yu.S., Novikov D.O., Kalugin O.N.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2016. – Vol.90. – No. 2. – P.329-333.
15. *Chernozhuk T.V., Kalugin O.N.* Conductivity and interparticle interactions in the solutions of 1-1 electrolytes in propylene carbonate in the wide range of temperatures // *Chem. Technol.* – 2016. – Vol.10. – No. 1. – P.9-18.

Надійшла до редакції 25.06.2019

ENERGETICS OF ION-MOLECULAR INTERACTIONS IN 1-1 ELECTROLYTES IN NON-AQUEOUS SOLVENTS

T.V. Chernozhuk

V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

e-mail: tanya.chernozhuk@gmail.com

The constants of the association (K_A), the non-Coulomb interaction parameters (d_{+-}) and the parameters of the Gurney cosphere overlap (A_{+-}) in solutions of 1-1 electrolytes in γ -butyrolactone (γ -BL), propylene carbonate (PC) and their mixtures with 1,2-dimethoxyethane (PC+1,2-DME) (1:1) were calculated using experimental data. The effects of temperature, concentration, properties and sizes of particles on interparticle interactions in the investigated solutions of 1-1 electrolytes in γ -BL, PC and PC+1,2-DME (1:1) were determined. It was established that the square-law potential d_{+-} strongly depends on the solvent nature, temperature and ion size, while the parameter A_{+-} shows a much weaker dependence. This can be used to predict the values of A_{+-} and the ion association constants for a wide range of electrolytes in a given solvent when only limited experimental data are available.

Keywords: non-aqueous solvents; ion association; ion-molecular interactions; square-law potential; parameter of overlapping of Gurney cospheres.

REFERENCES

- Barthel J.M.G. Termodinamicheskie svoistva rastvorov elektrolitov, rasschitannye na osnove khimicheskikh modelei [Thermodynamic properties of electrolyte solutions calculated on the basis of chemical models]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 1989, vol. 32, no. 11, pp. 3-20. (in Russian).
- Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, 2004, vol. 104, pp. 4303-4417.
- Panchenko V.G., V'yunnik I.N., Kalugin O.N. Ionnaya assotsiatsiya i elektricheskaya provodimost' rastvorov khlorida tetraetilammoniya v smesyakh nitrometana s dioxanom [Ion association and electrical conductivity of tetraethylammonium chloride solutions in mixtures of nitromethane and dioxane]. *Usprekhi v Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2015, vol. 29, no. 1, pp. 25-27. (in Russian).
- Kalugin O.N., Afanasova T.V., Kolesnik Ya.V. Novyi sposob opredeleniya parametrov perekryvaniya kosfer Gerni ionov potentsiala Ramanasana-Fridmana v priblizhenii MakMillana-Mayera. [New method of determination of overlapping parameters of ion-Gurney co-spheres for Ramanathan-Friedman potential of McMillan-Mayer level] *Vestnik Khar'kovskogo Natsional'nogo Universiteta*, 2000, vol. 495, no. 6(29), pp. 85-91. (in Russian).
- Chernozhuk T.V., Kalugin O.N. Osobennosti ion-ionnykh i ion-molekulyarnykh vzaimodeistvii 1-1 elektrolitov v propilenkarbonate. [Peculiarities of ion-ion and ion-molecule interactions of 1-1 electrolytes in propylene carbonate]. *Visnyk Kharkivs'kogo Natsional'nogo Universytetu*, 2005, vol. 648, no. 12(35), pp. 361-364. (in Russian).
- Ramanathan P.S., Friedman H.L. Study of a refined model for aqueous 1-1 electrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, 1971, vol. 54, pp. 1086-1099.
- Barthel J., Neueder R., Laueremann G. Vapor pressures of non-aqueous electrolyte solutions. Part 1. Alkali metal salts in methanol. *Journal of Solution Chemistry*, 1985, vol. 14, pp. 621-633.
- Barthel J., Laueremann G., Neueder R. Vapor pressure measurements of non-aqueous electrolyte solutions. Part 2: Tetraalkylammonium salts in methanol. Activity coefficients of various 1-1 electrolytes at high concentrations. *Journal of Solution Chemistry*, 1986, vol. 15, pp. 851-867.
- Barthel J., Laueremann G. Vapor pressure measurements of non-aqueous electrolyte solutions. Part 3: Solutions of sodium iodide in ethanol, 2-propanol, and acetonitrile. *Journal of Solution Chemistry*, 1986, vol. 15, pp. 869-877.
- Fedotova M.V., Holovko M.F., *Metod integral'nykh uravnenii v ravnesnoi statisticheskoi teorii zhidkosti. Teoreticheskie i eksperimental'nye metody khimii rastvorov* [The method of integral equations in the equilibrium statistical theory of liquids. Theoretical and experimental methods of chemistry of solutions]. Prospect Publishers, Moscow, 2011. (in Russian).
- Chernozhuk T.V., Dubovitskaya V.Yu., Kalugin O.N. Razrabotka elektrolitov dlya khimicheskikh istochnikov toka. Elektroprovodnost' i assotsiatsiya 1-1 elektrolitov v γ -butyrolaktone. [Development of electrolytes for chemical power sources. Conductivity and ionic association of 1-1 electrolytes in γ -butyrolactone]. *Naukovyi Visnyk Chernivets'kogo Universytetu*, 2008, no. 399-400, pp. 91-96. (in Russian).
- Chernozhuk T.V., Dubovitskaya V.Yu., Kalugin O.N. Elektricheskaya provodimost' i assotsiatsiya Bu_4NBPh_4 v smesyakh propilenkarbonata s 1,2-dimetoksietanom. [Conductivity and association of tetrabutylammonium tetraphenylborate in propylene carbonate and 1,2-dimethoxyethane mixtures] *Visnyk Kharkivs'kogo Natsional'nogo Universytetu*, 2009, vol. 870, no. 17(40), pp. 189-193. (in Russian).
- Chernozhuk T.V., Dubovitskaya V.Yu., Kalugin O.N. Elektricheskaya provodimost' i ionnaya assotsiatsiya Bu_4NClO_4 i Bu_4NBPh_4 v γ -butyrolaktone i smesi propilenkarbonata s 1,2-dimetoksietanom 50:50. [Electric conductivity and ionic association of tetrabutylammonium perchlorate and tetraphenylborate in γ -butyrolactone and 50:50 mixture of propylene carbonate with 1,2-dimethoxyethane] *Visnyk Kharkivs'kogo Natsional'nogo Universytetu*, 2010, vol. 895, no. 18(41), pp. 148-153. (in Russian).
- Chernozhuk T.V., Sherstyuk Yu.S., Novikov D.O., Kalugin O.N. Association constants in solutions of lithium salts in butyrolactone and a mixture of propylene carbonate with 1,2-dimethoxyethane (1:1), according to conductometric data. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, vol. 90, pp. 329-333.
- Chernozhuk T., Kalugin O. Conductivity and interparticle interactions in the solutions of 1-1 electrolytes in propylene carbonate in the wide range of temperatures. *Chemistry & Chemical Technology*, 2016, vol. 10, pp. 9-18.