

Adam Bald, Jerzy Gregorowicz*, Adam Szejgis**

WPLYW ASOCJACJI JONOWEJ NA WYNIKI BADAŃ WŁASNOŚCI ROZTWORÓW ELEKTROLITÓW

Termodynamiczne badania roztworów elektrolitów w mieszanych rozpuszczalnikach są prowadzone w naszym laboratorium od wielu lat. Najwięcej uwagi poświęcono na określenie wpływu asocjacji jonowej na termodynamiczne funkcje, takie jak standardowa entalpia rozpuszczania, energia Gibbsa, entalpia i entropia przeniesienia elektrolitu, a także współczynnik B równania Jonesa-Dole'a. Wykazano, że w roztworach elektrolitów, w których występuje asocjacja jonowa musi być ona uwzględniona w obliczeniach. Pominiecie asocjacji jonowej prowadzi do bardzo poważnych błędów, które są znacznie większe niż błędy eksperymentalne. Ponadto użycie niepoprawnych wartości funkcji termodynamicznych może prowadzić do błędnych wniosków.

WSTĘP

Własności roztworów elektrolitów są od wielu lat obiektem badań licznych ośrodków naukowych na świecie. Ostatnio szczególnie intensywnie badane są własności roztworów elektrolitów w rozpuszczalnikach mieszanych, zarówno wodno-organicznych jak i organiczno-organicznych. Wynika to z faktu, że wymienione typy rozpuszczalników mają duże i wciąż rosnące znaczenie zarówno w aspekcie czysto poznawczym, jak i aplikacyjnym. Coraz powszechniej są one stosowane w różnych dziedzinach chemii i biologii oraz w nowoczesnych technologiach [1]. Dokładniejsze więc wyjaśnienie własności tych roztworów zarówno pod kątem ich struktury, jak i oddziaływań typu jon-rozpuszczalnik oraz jon-jon staje się coraz istotniejsze. Do badań wymienionych roztworów wykorzystywane są różne techniki badawcze. Do jednych z najczęściej stosowanych zaliczyć można metody elektrochemiczne (np. pomiary sił elektromotorycznych i przewodnictwa elektrycznego), termochemiczne (pomiary entalpii rozpuszczania i rozcieńczania), a także

* Uniwersytet Łódzki, Wydział Mat.-Fiz.-Chem., Katedra Dydaktyki Chemii, 90-131 Łódź, ul. Lindleya 3.

wiskozymetryczne i objętościowe. Szybko rosnąca liczba doniesień literaturowych zawierających wyniki badań uzyskiwanych wymienionymi metodami stwarza konieczność dokonywania analiz porównawczych i tworzenia hipotez o szerszym charakterze.

Często jednak okazuje się, że cytowanych wyników nie cechuje zgodność na wymaganym poziomie lub prowadzą one do niezbyt jednoznacznych wniosków [2–6]. Jedną z ważniejszych przyczyn tego stanu rzeczy jest naszym zdaniem nieuwzględnianie równowag związanych głównie z asocjacją jonową występującą w roztworach. W roztworach niewodnych lub mieszanych asocjacja jonowa jest zjawiskiem bardzo powszechnym także dla elektrolitów zaliczanych w wodzie do mocnych. Stosowanie więc w sposób rutynowy metod i technik używanych do niedawna głównie dla roztworów wodnych często powoduje, że wyznaczone parametry opisujące własności roztworów elektrolitów w środowiskach innych niż woda obarczone są znacznymi błędami. Często wyznaczenie tych parametrów przy użyciu tradycyjnych metod staje się wręcz niemożliwe. Uwagi te dotyczą przede wszystkim roztworów elektrolitów w mediach o niskiej i bardzo niskiej przenikalności elektrycznej.

Z powyższymi problemami zetknęliśmy się w naszej pracy i ten aspekt badań o charakterze metodologicznym zwrócił naszą szczególną uwagę. Postanowiliśmy więc ocenić, w jakim stopniu uwzględnienie niepełnej dysocjacji w roztworach elektrolitów może wpływać na wyniki badań nad ich własnościami.

Studia literaturowe dowodzą, że w dużej części prac poświęconych termodynamicznemu opisowi roztworów elektrolitów nie uwzględnia się właśnie asocjacji jonowej przy wyznaczaniu tak ważnych parametrów jak standardowa entalpia rozpuszczania czy standardowa siła elektromotoryczna ogniwa bez przenoszenia. Wielkości te pozwalają na wyznaczenie entalpii, swobodnej entalpii i entropii procesu solwatacji lub termodynamicznych funkcji przeniesienia elektrolitu.

Ponieważ nieuwzględnianie asocjacji może także silnie rzutować na wyniki innych badań, podjęliśmy dodatkowo próbę oceny wpływu niepełnej dysocjacji elektrolitu na wyniki badań wiskozymetrycznych, głównie w aspekcie poprawności wyznaczenia współczynników B równania Jonesa–Dole’a. Uwzględnianie asocjacji jonowej przy opisie własności roztworów elektrolitów wymaga oczywiście znajomości wartości stałej asocjacji, dlatego też równolegle należało prowadzić badania pozwalające na ich wyznaczenie. W tym celu badaliśmy przewodnictwo elektryczne roztworów elektrolitów, dostarczające dodatkowo ważnych informacji na temat ruchliwości jonów w roztworach. Poważne braki w danych literaturowych dotyczące podstawowych parametrów mieszanych rozpuszczalników zmuszały również do równoległego prowadzenia badań dielektrycznych, densymetrycznych i wiskozymetrycznych. Większość wykonanych przez nas prac dotyczyła elektrolitów typu 1–1.

Ostatnio zaproponowaliśmy sposób uwzględniania asocjacji jonowej w badaniach termochemicznych i wiskozymetrycznych roztworów elektrolitów niesymetrycznych typu 1-2 i 1-3, co stanowi pierwszą próbę bardziej kompleksowego ujęcia wymienionych wyżej zagadnień. Dobór badanych przez nas obiektów podyktowany był jednocześnie kilkoma względami:

- dążeniem do określenia wpływu asocjacji jonowej na własności roztworów elektrolitów w zależności od skali tego zjawiska,

- dążeniem do zbadania roztworów elektrolitów w rozpuszczalnikach różnych typów zarówno ze względu na ich własności chemiczne, a także przenikalność elektryczną, gęstość i lepkość,

- względami praktycznymi związanymi z brakami w literaturze niezbędnych danych fizykochemicznych,

- możliwością porównywania uzyskanych wyników z danymi otrzymanymi przez innych autorów przy zastosowaniu różnych technik eksperymentalnych.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Pomimo rosnącej liczby badań nad bardzo powszechnym przecież w rozpuszczalnikach niewodnych i mieszanych zjawiskiem asocjacji jonowej przez długi czas było ono ignorowane przy wyznaczaniu szeregu wielkości fizykochemicznych szczególnie pomocnych przy opisie oddziaływań elektrolitu z rozpuszczalnikiem, a także pozwalających wnioskować o własnościach strukturalnych rozpuszczalników. Do takich wielkości można zaliczyć między innymi standardową entalpię rozpuszczania, SEM standardową ogniów bez przenoszenia oraz współczynnik B równania Jonesa-Dole'a.

Powyższą, niezrozumiałą dla nas sytuację stanu badań tłumaczyć możemy jedynie faktem, że do uwzględnienia asocjacji jonowej przy wyznaczaniu wymienionych wielkości fizykochemicznych niezbędna jest jednoczesna znajomość wartości wielu parametrów, których poważny brak daje się zauważyć w literaturze. Mamy na myśli głównie wartości przenikalności elektrycznej, gęstości, lepkości i stałych asocjacji elektrolitów, a przede wszystkim temperaturowych współczynników przenikalności elektrycznej i gęstości. Sytuacja staje się szczególnie kłopotliwa przy podejmowaniu badań roztworów elektrolitów w nowych, bardzo słabo zbadanych rozpuszczalnikach. Jako przykład posłużyć mogą prace [7-10] poświęcone badaniom mieszanych rozpuszczalników butano-1,2-diol-woda i butano-1,4-diol-woda oraz roztworów jodku sodowego w tych rozpuszczalnikach. W celu uzyskania poprawnej termodynamicznej charakterystyki roztworów NaI w tych rozpuszczalnikach (swobodna entalpia, entalpia i entropia przeniesienia) należało wykonać szereg pracochłonnych badań dielektrycznych, densymetrycznych,

wiskozymetrycznych, konduktometrycznych, termochemicznych i potencjometrycznych. Trzeba tu podkreślić, że nie można otrzymać poprawnych wartości funkcji termodynamicznych bez przeprowadzenia wszystkich wymienionych wyżej badań.

Badania termochemiczne

Jedną z najważniejszych wielkości opisujących oddziaływania typu elektrolit-rozpuszczalnik jest niewątpliwie standardowa entalpia rozpuszczania. Najczęściej jest ona wyznaczana na drodze ekstrapolacji entalpii rozpuszczania do rozcieńczenia nieskończenie dużego przy zastosowaniu metody opartej na granicznym przybliżeniu Debye'a-Hückela, opisującym współczynniki aktywności elektrolitu [11] lub przy zastosowaniu metody Crissa-Cobble'a [12] opisującej współczynnik aktywności elektrolitu w sposób zaproponowany przez Guggenheima i Prue [13]. Do obu metod, w założeniu opracowanym dla roztworów wodnych, można mieć poważne zastrzeżenia:

- obie metody ignorują wpływ parametru związanego z rozmiarami jonów,
- metoda graniczna ma zastosowanie jedynie w bardzo ograniczonym zakresie stężeń, a jakość wyników uzyskiwanych za jej pomocą jest co najmniej wątpliwa,
- obie metody nie uwzględniają faktu niepełnej dysocjacji elektrolitu.

Sposób uwzględnienia asocjacji jonowej przy opisie własności termodynamicznych roztworów elektrolitów symetrycznych podali Bartel i Wachter [1, 14]. Wcześniej próby takie podejmowali Larson [15] i Hopkins [16, 17]. Metoda uwzględniania asocjacji zaproponowana przez Barthela i Wachtera oparta jest na założeniu, że pozorne molowe wielkości mogą być rozdzielone na dwa udziały, jeden dla swobodnych jonów (FI) i drugi dla par jonowych (IP) (lub ogólniej dla nie zdysocjowanej części elektrolitu).

W przypadku entalpii prowadzi to do zależności:

$$\Phi_L = \alpha \Phi_L(\text{FI}) + (1 - \alpha) \Delta H_A^0 \quad (1)$$

gdzie: Φ_L – względna pozorna molowa entalpia, $\Phi_L(\text{FI})$ – względna pozorna molowa entalpia dla swobodnych jonów, ΔH_A^0 – entalpia asocjacji, α – stopień dysocjacji elektrolitu.

Biorąc pod uwagę fakt, że entalpia rozcieńczania (ΔH_{dil}^0) wynosi

$$\Delta H_{\text{dil}}^0 = \Delta H_s^0 - \Delta H_i = -\Phi_L$$

można otrzymać zależność

$$\Delta H_s = \Delta H_s^0 + \alpha \Phi_L(FI) + (1 - \alpha) \Delta H_A^0 \quad (2)$$

gdzie: ΔH_s – entalpia rozpuszczania elektrolitu, ΔH_s^0 – standardowa entalpia rozpuszczania elektrolitu.

Stosowne wyrażenia niezbędne do obliczenia $\Phi_L(FI)$ pochodzące z całkowania pochodnej współczynnika aktywności po temperaturze, znaleźć można w pracach [1, 14]. Prace Barthela i współpracowników koncentrowały się jednak na pomiarach ciepł rozcieńczania, co pozwalało jedynie na wyznaczenie entalpii asocjacji elektrolitu. W przeciwieństwie do Barthela postanowiliśmy wykorzystać wartości entalpii rozpuszczania do wyznaczenia standardowych entalpii rozpuszczania [9, 18–25].

Równanie (1) po przekształceniu przyjmuje postać:

$$\Delta H_s - \alpha \Phi_L(FI) = \Delta H_s^0 + (1 - \alpha) \Delta H_A^0 \quad (3)$$

Wyrażenie (3) pozwala również na równoległe wyznaczanie entalpii asocjacji elektrolitu, która jednak może być obciążona zbyt dużym błędem (zależnym od dokładności pomiarów kalorymetrycznych). Z tego powodu nie zajmowaliśmy się dalej analizą tej wielkości. Dodać należy, że zastosowanie metody wyznaczania ΔH_s^0 w oparciu o równanie (3) wymagało równoległego prowadzenia wielu badań uzupełniających wymienionych na wstępie, a przede wszystkim pomiarów przewodnictwa elektrycznego elektrolitów, które analizowane w oparciu o równanie Fuossa–Justice’a [26, 27] pozwalały na wyznaczenie stałej asocjacji elektrolitu i stopnia dysocjacji dla poszczególnych stężeń.

Wyniki badań nad wpływem asocjacji jonowej na wartości standardowej entalpii rozpuszczania elektrolitów pozwalają na sformułowanie szeregu generalnych wniosków:

1) Uwzględnienie niepełnej dysocjacji elektrolitu prowadzi zawsze do bardziej egzotermicznych wartości ΔH_s^0 , niezależnie od rodzaju mieszanego rozpuszczalnika.

2) Różnice między wartościami ΔH_s^0 otrzymanymi z uwzględnieniem i bez uwzględnienia asocjacji jonowej, rosną w miarę narastania procesu asocjacji jonowej, chociaż nie można podać w tym przypadku żadnej prostej zależności, ponieważ istotną rolę mogą odgrywać także inne parametry rozpuszczalnika, a szczególnie temperaturowe współczynniki przenikalności elektrycznej.

3) Stosowana metoda wyznaczania ΔH_s^0 jest stosunkowo „mało czuła” na wartości parametru opisującego wielkości jonów.

4) W przypadku układów, w których asocjacja jonowa występuje bardzo wyraźnie, uwzględnianie niepełnej dysocjacji elektrolitów może poważnie wpłynąć na kształt zależności ΔH_s^0 (lub ΔH_t^0) = f (skład mieszanego rozpuszczalnika) [19, 21–23]. Uwzględnienie asocjacji jonowej może zmieniać

wartości ΔH_i^0 nawet o ponad 100%, a różnice w wartościach bezwzględnych sięgać mogą nawet 20 kJ/mol.

5) W przypadku mniejszych [20, 24, 25] i małych [9] wartości stałej asocjacji, wpływ niepełnej dysocjacji elektrolitu na kształt krzywych ΔH_i^0 (lub ΔH_i^0) w funkcji składu mieszanego rozpuszczalnika jest mniej istotny lub mało istotny. Jednak i w takich przypadkach różnice między wartościami uzyskanymi przy uwzględnieniu i bez uwzględnienia asocjacji jonowej mogą być znaczne, zwykle większe od błędu pomiarowego entalpii rozpuszczania.

Ponadto można wysnuć pewne wnioski natury metodologicznej przydatne przy pomiarach entalpii rozpuszczania, w przypadkach gdy występuje asocjacja jonowa.

1. Zakres stosowanych stężeń elektrolitu nie powinien być zbyt wąski, jak to często praktykuje się używając do wyznaczenia ΔH_i^0 granicznego przybliżenia Debye'a-Hückela, gdzie standardowa entalpia rozpuszczania liczona jest zwykle jako średnia wartości dla kilku (najczęściej bliskich sobie) stężeń. Stanowiło to istotną trudność przy opracowywaniu danych cytowanych w pracy [18].

2. Nie ma potrzeby ograniczania badań pomiaru ciepła rozpuszczania wyłącznie do zakresu małych lub bardzo małych stężeń, szczególnie w przypadkach (co być może brzmi na pozór paradoksalnie), gdy asocjacja jonowa przyjmuje znaczne rozmiary.

Uzasadnienie takiego wniosku jest następujące:

– Stosowanie małych stężeń wymuszone jest przez stosowanie metod typu Crissa-Coble'a, które ze swej natury nie uwzględniają asocjacji jonowej ([24] rys. 3). Stosowanie tych metod nie zapewnia wyznaczenia poprawnej wartości ΔH_i^0 , lecz zmusza do ryzykownych prób opisu zależności proponowanej przez Crissa-Coble'a (z założenia liniowej) za pomocą wielomianu ([25] rys. 3).

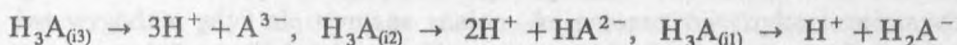
– W układach, w których występuje asocjacja jonowa, siła jonowa roztworu jest mniejsza niż by to mogło wynikać ze stężenia elektrolitu. Zatem dla dużych stałych asocjacji jonowej zdecydowane zwiększenie stężenia roztworu nie przesądza o równie zdecydowanym wzroście siły jonowej. Ponieważ przybliżenia oparte na teorii Debye'a-Hückela opisują współczynniki aktywności elektrolitu w zależności od siły jonowej, zakres stosowanych stężeń elektrolitu może być znacznie większy, niż by się mogło wydawać ([24]) rys. 3 i [25] rys. 3)

– Należy też zauważyć, że pomiary ciepła rozpuszczania przy bardzo małych stężeniach są obarczone znacznie większym błędem.

Możliwe, że modyfikacja równania (3) poprzez opis wyrażenia $\Phi_L(FI)$ przy użyciu całki z pochodnej współczynnika aktywności opisanego rozszerzonym równaniem Hückela, teoretycznie zwiększałaby jeszcze bardziej

zakres stężeń używanych w pomiarach. Należy jednak pamiętać, że wtedy równanie (3) stałoby się równaniem trójparametrycznym. To z kolei obniżałoby dokładność wyznaczenia ΔH_s^0 i zmuszało do stosowania o wiele bardziej zaawansowanych obliczeń opartych np. na nieliniowej metodzie najmniejszych kwadratów oraz wymagało używania danych eksperymentalnych o znacznie wyższej dokładności. Użycie proponowanej metody (równanie (3)) wydaje się więc optymalne w zastosowaniu do większości danych w literaturze entalpii rozpuszczania elektrolitów symetrycznych.

Problem związany z uwzględnianiem asocjacji jonowej w badaniach entalpii rozpuszczania elektrolitów niesymetrycznych typu K_2A i KA_2 , a tym bardziej K_3A i KA_3 (K – kation, A – anion), jest o wiele bardziej skomplikowany. W literaturze nie znaleźliśmy prób jego rozwiązania (jeśli nie brać pod uwagę przypadków, w których zakłada się asocjację jonową tylko na jednym etapie [17]). Próba taka podjęta została w pracy [28] poświęconej badaniom entalpii rozpuszczania kwasu cytrynowego w wodzie. W roztworze tego elektrolitu występują wszystkie trzy równowagi jonowe. Opisuując własności tego roztworu poczyniono założenie, że elektrolit można potraktować jako mieszaninę elektrolitów dysocjujących całkowicie według schematów:



i formy niezdisocjowanej $H_3A_{(u)}$, o proporcjach zmieniających się w miarę zmiany całkowitego stężenia elektrolitu c.

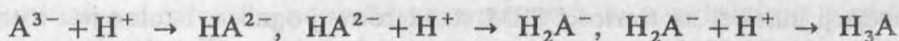
Podobny sposób traktowania takich elektrolitów stosuje się przy opracowywaniu danych przewodnictwa elektrycznego roztworów elektrolitów niesymetrycznych [29].

Pozorną entalpię roztworu traktować można więc jako sumę pozornych entalpii wyżej wymienionych form: $H_3A_{(i3)}$, $H_3A_{(i2)}$, $H_3A_{(i1)}$ i $H_3A_{(u)}$.

Po szeregu przekształceń można otrzymać wyrażenie na względną molową entalpię rozcieńczenia elektrolitu.

$$\begin{aligned} \Phi_L = & \alpha_1\alpha_2\alpha_3\Phi_{L,i3} + \alpha_1\alpha_2(1-\alpha_3)\Phi_{L,i2} + \alpha_1(1-\alpha_2)\Phi_{L,i1} + \\ & + \Delta H_{A3}^0(1-\alpha_1\alpha_2\alpha_3) + \Delta H_{A2}^0(1-\alpha_1\alpha_2) + \Delta H_{A1}^0(1-\alpha_1) \end{aligned} \quad (4)$$

gdzie: $\Phi_{L,i3}$, $\Phi_{L,i2}$, $\Phi_{L,i1}$ – względne pozorne entalpie dla poszczególnych form o stężeniach odpowiednio; $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$, $\alpha_1\alpha_2(1-\alpha_3)$, $\alpha_1(1-\alpha_2)$ a ΔH_{A3}^0 , ΔH_{A2}^0 , ΔH_{A1}^0 – entalpie kolejnych stałych asocjacji związanych kolejno z równowagami:



gdzie α_3 , α_2 , α_1 – oznaczają odpowiednio stopnie dysocjacji form: HA^{2-} , H_2A^- i H_3A .

Ponieważ wartości $\Phi_L = -(\Delta H_s^0 - \Delta H_s)$, a wartości $\Phi_{L,i1}$, $\Phi_{L,i2}$, $\Phi_{L,i3}$ można obliczyć, istnieje teoretycznie możliwość opisanie wartości entalpii rozpuszczania. Opowiednie równanie ma w tym przypadku cztery parametry dobieralne i można je próbować rozwiązywać nieliniową metodą najmniejszych kwadratów. Wyznaczenie wszystkich czterech parametrów jest jednak kłopotliwe i eksperyment taki powinien być wsparty pomiarami ciepła rozcieńczania [30] lub jeszcze lepiej entalpiami asocjacji wyznaczonymi z temperaturowych badań przewodnictwa elektrycznego elektrolitu [29]. W ostatnim przypadku, wartość Φ_L opisaną równaniem (4) można obliczyć. Niezbędna oczywiście jest znajomość kolejnych stałych asocjacji (lub dysocjacji), aby można było wyznaczyć dla każdego stężenia elektrolitu wartości α_1 , α_2 , α_3 . Równanie (4) można również napisać w nieco innej postaci [28] posługując się inaczej zdefiniowanymi stopniami dysocjacji. Odpowiednik równania (4) dla elektrolitów typu 2–1 lub 1–2 jest oczywiście znacznie prostszy. Dla elektrolitów symetrycznych równanie (4) przyjmuje oczywiście postać (1). Roztwory elektrolitów niesymetrycznych, w szczególności asocjujących, wymagają jednak jeszcze wielu intensywnych badań.

Wpływ asocjacji jonowej na SEM standardową ogniwa

W badaniach SEM najczęściej stosowanego przez nas ogniwa: elektroda szklana (Na)|NaI|AgI, Ag, zachodziła często konieczność uwzględnienia asocjacji jonowej przy wyznaczaniu SEM standardowej [10, 21–25, 31]. Uwzględnianie asocjacji jonowej elektrolitu przy opracowywaniu wyników pomiarów sił elektromotorycznych sprowadza się w zasadzie do poprawnego opisu siły jonowej roztworu elektrolitu, przy wykorzystaniu wartości stałych asocjacji, wyznaczonych z pomiarów konduktometrycznych. Jest to jednak zagadnienie bardzo ważne. Nieuwzględnienie niepełnej dysocjacji elektrolitu, w równaniu służącym do wyznaczenia SEM standardowej metodą ekstrapolacji do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego, może bardzo utrudniać ([24] rys. 3a i 3b, [25] rys. 3a i 3b) lub wręcz uniemożliwiać wyznaczanie SEM standardowej ([21] rys. 3A i 3B; [22] rys. 4A i 4B; [23] rys. 3A i 3B).

Można więc pokusić się o stwierdzenie, że siły elektromotoryczne są wyjątkowo „czułe” na zmiany siły jonowej elektrolitu, wywołane jego niepełną dysocjacją. W pracy [25] dokonano dokładnej analizy wpływu asocjacji jonowej na wartości SEM standardowej ogniwa. Istotne jest zatem, możliwie najdokładniejsze wyznaczenie asocjacji jonowej.

Zwykle do tego celu wykorzystuje się pomiary konduktometryczne. Jak zaznaczono w pracy [25], wartości stałej asocjacji, wyznaczone nawet za pomocą najnowszych równań przewodnictwa, mogą różnić się w stopniu, który wyraźnie rzutuje na wyznaczone wartości SEM standardowych. Wydaje się więc, że w większej serii badań należy zdecydować się na używanie jednego równania przewodnictwa, a nawet na rozwiązywanie go tą samą metodą. Dlatego też we wszystkich przypadkach stosowaliśmy wyłącznie równanie Fuossa-Justice'a [26, 27]. Nawet gdy asocjacje jonowe są małe, nie można ich pomijać. Precyzyjne i pracochłonne badania przenikalności elektrycznej, gęstości i lepkości, a w końcu i przewodnictwa elektrycznego NaI w mieszaninach butanodiolu z wodą [7, 8] pozwoliły na dokładne wyznaczenie stałych asocjacji elektrolitu. Stałe te nie były duże i sięgały maksymalnie wartości rzędu 10 (dla czystego butano-1,4-diolu) oraz 50 (dla czystego butano-1,2-diolu). Jednak i w tych nawet przypadkach, jak wynika z analizy zawartej w pracy [10] (rys. 1a, 1b, i 2a, 2b), wpływ nieuwzględnienia asocjacji jonowej był wyraźny. W pracy [25] przeanalizowano wpływ rodzaju użytego do ekstrapolacji równania na wartości SEM standardowej ogniwa. Stwierdziliśmy, że najpewniejsze wyniki daje metoda Hückela, którą stosowaliśmy do wyznaczenia SEM standardowych. Używanie metody zaproponowanej przez Sena [32], która sprowadza się do opisu logarytmu współczynnika aktywności wielomianem, jest wygodna, gdyż nie wymaga znajomości parametrów fizykochemicznych rozpuszczalnika, takich jak gęstość czy przenikalność elektryczna. Zauważyć jednak należy, że stosowanie tej metody, która w konsekwencji sprowadza się do wyznaczania współczynników wielomianu, jest dość ryzykowna, ponieważ wybór optymalnego stopnia wielomianu jest zbyt arbitralny. Ponadto metoda ta „nie czuje” błędów pomiarowych, szczególnie o charakterze systematycznym. Wyraźnie jednak należy zaznaczyć, że uwzględnianie asocjacji jonowej w każdej ze stosowanych metod, znacznie zbliża do siebie wyniki otrzymywane za ich pomocą. Trzeba również podkreślić stwierdzony fakt, że nieuwzględnienie asocjacji jonowej przy wyznaczaniu SEM standardowej ogniwa, a w konsekwencji swobodnych entalpii przeniesienia, jest źródłem nieporównanie większych błędów niż ewentualne niewielkie zmiany potencjału asymetrii elektrody szklanej.

Znaczenie uwzględniania asocjacji jonowej przy opracowywaniu wyników badań wiskozymetrycznych

Badania nad wpływem asocjacji jonowej na własności termodynamiczne roztworów elektrolitów pozwalały przypuszczać, że uwzględnienie niepełnej dysocjacji elektrolitu odgrywać musi poważną rolę przy wyznaczaniu współ-

czynnika B równania Jonesa–Dole’a. Wartości tych współczynników mogą być miarą oddziaływań jonów z rozpuszczalnikiem. Tradycyjne metody wyznaczania współczynnika B równania $\eta_r = 1 + A\sqrt{c} + Bc$ (η_r – lepkość względna) zawodzą w przypadku elektrolitów niecałkowicie zdysocjowanych, gdyż otrzymanym za ich pomocą wartościom trudno przypisać konkretny sens fizyczny. Bardzo często wyznaczenie tego współczynnika jest nawet niemożliwe. W takich przypadkach współczynnik B równania Jonesa–Dole’a należy traktować jako sumę udziałów wnoszonych przez zdysocjowaną i niezdysocjowaną część elektrolitu. Udziały te zmieniają się oczywiście wraz ze zmianą stężenia całkowitego elektrolitu. W przypadku roztworów elektrolitów typu 1–1, równanie Jonesa–Dole’a przyjmuje następującą postać:

$$\eta_r = 1 + A\sqrt{\alpha c} + \alpha cB_1 + (1 - \alpha)cB_0$$

która jest używana przez Feakinsa [33], a zaproponowana została przez Daviesa i Malpassa [34]. Wartości współczynników B_1 i B_0 , związanych z oddziaływaniem odpowiednio zdysocjowanej i niezdysocjowanej części elektrolitu z rozpuszczalnikiem, można wyznaczyć szczególnie prosto i dokładnie [35–38], jeżeli znane są wartości współczynnika A. Współczynnik A można oczywiście obliczyć w oparciu o równanie Falkenhagena [39] wykorzystując do tego celu wartości przewodnictw jonowych. Dokładne opracowanie danych wiskozymetrycznych dla roztworów elektrolitów niecałkowicie zdysocjowanych, wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań konduktometrycznych [35, 36]. Tylko wtedy można ocenić wpływ asocjacji jonowej na wartości współczynników B. Wpływ ten, jak wynika z prac [35, 36] jest bardzo duży, a różnice między wartościami B i B_1 sięgać mogą nawet kilkuset procent. Tak więc wyciąganie wniosków dotyczących oddziaływań typu jon–roztwór na podstawie nieskorygowanych wartości współczynników B i to bez przypisywania tym wartościom określonego znaczenia, jest zdecydowanie nieprawidłowe. W związku z powyższym, wcześniejsze dane literaturowe dotyczące tego tematu, powinny być ponownie przeanalizowane.

W przypadku roztworów elektrolitów niesymetrycznych, w których ustala się więcej niż jedna równowaga, opracowanie danych wiskozymetrycznych, a także przypisanie właściwych wartości współczynnika B wszystkim występującym w roztworze jonom i parom jonowym, jest problemem o wiele bardziej skomplikowanym. Sądzimy, że w pracach [37, 38] podana została właściwa postać zmodyfikowanego równania Jonesa–Dole’a, która stanowi rozwiązanie tego problemu. W pracy [38] podano również wszystkie sposoby rozwiązywania zmodyfikowanego równania Jonesa–Dole’a. Punktem wyjścia,

do wyprowadzenia właściwych dla elektrolitów 2-1 i 3-1 równań lepkości było założenie, że roztwór elektrolitu niesymetrycznego może być traktowany jako mieszanina mocnych elektrolitów, dysocjujących według różnych schematów, o zmieniających się stężeniach wraz ze zmianą całkowitego stężenia elektrolitu.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że przedstawiony w pracach [37, 38] sposób dokładnego opisu lepkości roztworów elektrolitów niesymetrycznych, stanowi jedyną do tej pory próbę określenia współczynników B dla wszystkich form elektrolitu, występujących w roztworze. Pewne ograniczenie w stosowaniu równań zaproponowanych w pracach [37, 38] stanowi konieczność prowadzenia bardzo skomplikowanych badań konduktometrycznych, pozwalających na określenie ruchliwości jonów oraz ilościowe ustalenie równowag występujących w roztworze.

W pracy [40] podjęto pierwszą próbę praktycznego zastosowania zmodyfikowanego równania Jonesa-Dole'a do analizy lepkości roztworów elektrolitu asymetrycznego, jakim jest CaCl_2 , w mieszaninach wody z n-propanolem. I w tym przypadku wyniki badań wskazują na bardzo duży wpływ asocjacji jonowej na wartości współczynników B (różnice między wartościami uzyskiwanymi z uwzględnieniem i bez uwzględnienia niepełnej dysocjacji sięgają około 100%).

WNIOSKI KOŃCOWE

Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych, obliczeń i analiz można wyciągnąć następujące wnioski o charakterze bardziej ogólnym:

1. Uważamy, że w badaniach termodynamicznych roztworów elektrolitów, głównie w rozpuszczalnikach niewodnych i mieszanach, zachodzi bezwzględna konieczność uwzględniania asocjacji jonowej. Dotyczy to opracowywania wyników badań elektrochemicznych i termochemicznych. W przeciwnym razie wyznaczane wartości standardowych funkcji termodynamicznych obarczone są błędami, często bardzo poważnymi. W wielu przypadkach wyznaczenie wielkości standardowych staje się wręcz niemożliwe.

2. Również w badaniach wiskozymetrycznych wpływ asocjacji jonowej elektrolitu jest znaczący, a popełniane błędy mogą sięgać nawet 100–200%.

3. Uwzględnianie asocjacji jonowej wymaga wprawdzie znacznego rozszerzenia zakresu badań eksperymentalnych, ale w konsekwencji prowadzi do poprawnych wyników pozwalających na prawdziwy opis różnych własności roztworów i pozwala na prowadzenie badań w szerszym zakresie stężeń elektrolitów.

4. Większość przeprowadzonych przez nas badań dotyczyła roztworów elektrolitów symetrycznych 1-1. Jednak zaproponowane przez nas metody uwzględniania asocji jonowej w odniesieniu do słabo zbadanych roztworów elektrolitów niesymetrycznych otwierają nowe możliwości ich badań.

5. W literaturze światowej jest wiele danych charakteryzujących roztwory elektrolitów. Są one jednak obciążone błędami, które wynikają z nieuwzględniania procesów asocjacji jonowej.

LITERATURA

- [1] J. Barthel, H. J. Gores, G. Schimmer, R. Wachter, *Non-aqueous Electrolyte solutions in Chemistry and Modern Technology, Topic and Current Chemistry*, Vol. 111, Berlin, Heidelberg, New York (1983)
- [2] Y. Marcus, *Pure Appl. Chem.*, **55**, 977 (1983)
- [3] Y. Marcus, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1103 (1985)
- [4] Y. Marcus, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1128 (1985)
- [5] Y. Marcus, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 1721 (1986)
- [6] Y. Marcus, *Pure Appl. Chem.*, **62**, 977 (1990)
- [7] A. Bald, A. Szejgis, A. Woźnicka, M. Józwiak, *J. Chem. Research*, (S), 117 (1992); (M), 0923 (1992)
- [8] A. Bald, A. Szejgis, J. Woźnicka, M. Józwiak, *J. Chem. Research*, (S), 249 (1992); (M), 2201 (1992)
- [9] J. Woźnicka, A. Bald, „*Thermochimica Acta*”, **214**, 195 (1992)
- [10] A. Bald, *J. Chem. Research*, (S), 142 (1993); (M), 1001 (1993)
- [11] A. K. Covington, T. Dickinson, *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, Chapter 2, Part 1, C. M. Cris, *Solubility, Calorimetry, Volume Measurements and Viscosities*, Plenum Press, London-New York (1973)
- [12] C. M. Criss, J. W. Cobble, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3223 (1961)
- [13] E. A. Guggenheim, J. E. Prue, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 710 (1954)
- [14] R. Wachter, K. Rieder, *Pure Appl. Chem.*, **53**, 1301 (1981)
- [15] J. Larson, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3392 (1970)
- [16] P. Hopkins, C-H. Wu, L. G. Hepler, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2244 (1965)
- [17] P. Hopkins, C. A. Wulf, *J. Phys. Chem.*, **69**, 6 (1965); **69**, 9 (1965)
- [18] S. Taniewska-Osińska, Z. Kozłowski, B. Nowicka, A. Bald, A. Szejgis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **85**, 479 (1989)
- [19] S. Taniewska-Osińska, A. Piekarska, A. Bald, A. Szejgis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **85**, 3709 (1989)
- [20] S. Taniewska-Osińska, A. Piekarska, A. Bald, A. Szejgis, *Phys. Chem. Liq.*, **21**, 217 (1990)
- [21] A. Bald, J. Gregorowicz, A. Szejgis, H. Piekarski, „*Thermochimica Acta*”, **205**, 51 (1992)
- [22] A. Bald, J. Gregorowicz, A. Szejgis, *Phys. Chem. Liq.*, **26**, 121 (1993)
- [23] A. Bald, J. Gregorowicz, A. Szejgis, *J. Electroanal. Chem.*, **340**, 153 (1992)
- [24] A. Bald, *Pol. J. Chem.*, **67**, 923 (1993)

- [25] A. Bald, J. Electroanal. Chem., **352**, 29 (1993)
- [26] J. Barthel, J.-C. Justice, R. Wachter, Z. Phys. Chem. N. F., **84**, 100 (1973)
- [27] E. Renard, J.-C. Justice, J. Solution Chem., **3**, 633 (1974)
- [28] A. Bald, J. Barczyńska, „Thermochimica Acta”, **222**, 33 (1993)
- [29] A. Apelblat, J. Barthel, Z. Naturforsch. A, **46**, 131 (1991)
- [30] C. Dobrogowska, A. Apelblat, L. G. Hepler, J. Chem. Thermodynamics, **22**, 167 (1990)
- [31] A. Bald, J. Gregorowicz, Acta Univ. Lodz. „Folia chimica”, **9**, 59 (1990)
- [32] B. Sen, D. A. Johnson, R. N. Roy, J. Phys. Chem., **71**, 1523 (1967)
- [33] J. Crudden, G. M. Delaney, D. Feakins, P. J. O'Reilly, W. E. Waghorne, K. G. Lawrence, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **82**, 2195 (1985); **82**, 2207 (1985)
- [34] C. W. Davies, V. E. Malpass, Trans. Faraday Soc., **72**, 2075 (1964)
- [35] A. Kacperska, S. Taniewska-Osińska, A. Bald, A. Szejgis, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **85**, 4147 (1989)
- [36] A. Kacperska, S. Taniewska-Osińska, A. Bald, A. Szejgis, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **86**, 2225 (1990)
- [37] A. Bald, Acta Univ. Lodz., „Folia chimica”, **9**, 33 (1991)
- [38] A. Bald, Acta Univ. Lodz., „Folia chimica”, **9**, 45 (1991)
- [39] T. Erdey-Gruz, *Transport Phenomena in Aqueous Solutions*, Budapest (1974), s. 128
- [40] J. Barczyńska, A. Bald, A. Szejgis, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **88**, 2887 (1992)

A. Bald, J. Gregorowicz, A. Szejgis

EINFLUß DER IONENASSOZIATION AUF DIE UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE DER EIGENSCHAFTEN VON ELEKTROLYTLÖSUNGEN

Die thermodynamische Untersuchungen von Elektrolytlösungen in gemischten Lösungsmitteln wurden im unserem Labor seit vielen Jahren durchgeführt. Der Einfluß der Ionenassoziation auf die thermodynamische Funktionen wie, Standardlösungsenthalpie, Gibbs'sche Energie, Überführungsenthalpie und -entropie von Elektrolyten sowie B Koeffizient von Jones-Dole'scher Gleichung rückte in dem Mittelpunkt unserer Aufmerksamkeit. Es wurde festgestellt, daß in Elektrolytlösungen, in welchen Ionenassoziation stattfindet, muß sie in der Berechnung berücksichtigt werden. Es wurde nachgewiesen, daß das Übergehen von Ionenassoziation bei Wertbestimmung der thermodynamischen Funktionen zu großen Fehlern führt, die größerer Art wie die experimentellen Fehler sein können. Die Benutzung der inkorrekten Werte der thermodynamischen Funktionen kann außerdem zu falschen Schlußfolgerungen führen.