

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Fizycznej

Rozprawa doktorska

**TERMODYNAMICZNA I STRUKTURALNA CHARAKTERYSTYKA
ROZTWORÓW ELEKTROLITÓW W *N,N*-DIMETYLOFORMAMIDZIE**

Anna Płaczek

Promotor: prof. dr hab. inż. Waław Grzybkowski

Gdańsk 2009

Moim rodzicom

Serdeczne podziękowania dla pana *Profesora Wacława Grzybkowskiego* za bezcenną pomoc w redagowaniu tej rozprawy oraz za stworzenie mi możliwości rozwoju naukowego.

Profesorom Glennowi Hefterowi, Richardowi Buchnerowi oraz *Ingmarowi Perssonowi* dziękuję za udostępnienie mi swoich laboratoriów, zapoznanie mnie z nowymi interesującymi technikami doświadczalnymi i niezwykle ciekawe dyskusje naukowe.

SPIS TREŚCI

WSTĘP ORAZ CEL PRACY	7
CZEŚĆ TEORETYCZNA	9
1 Podstawowe pojęcia chemii roztworów	9
1.1 Rozpuszczalniki	9
1.1.1 <i>Struktura i właściwości fizyko-chemiczne N,N-dimetyloformamidu</i>	12
1.2 Solwatacja w roztworach elektrolitów	14
1.3 Termodynamika solwatacji	15
1.4 Asocjacja jonów	17
2 Pozorne molowe oraz standardowe cząstkowe wielkości termodynamiczne	19
2.1 Objętość	19
2.1.1 <i>Cząstkowa i jonowa objętość molowa</i>	21
2.1.2 <i>Otrzymywanie standardowych molowych objętości jonowych</i>	24
2.2 Ścisłość	26
2.2.1 <i>Pozorna molowa ścisłość adiabatyczna</i>	27
2.3 Pojemność cieplna	28
2.3.1 <i>Otrzymywanie standardowych jonowych pojemności cieplnych</i>	30
2.3.2 <i>Teoretyczna interpretacja C_p^0 (jon)</i>	31
3 Badania spektroskopowe metodą Dielektrycznej Spektroskopii Relaksacyjnej ..	33
3.1 Zasady Dielektrycznej Spektroskopii Relaksacyjnej	33
3.2 Empiryczne modele relaksacyjne i ich dopasowanie do danych eksperymentalnych	36
3.2.1 <i>Model Debye'a</i>	37
3.2.2 <i>Rozszerzenia równania Debye'a</i>	38
3.2.3 <i>Superpozycja kilku procesów relaksacyjnych</i>	39
3.3 Mikroskopowe modele relaksacyjne	40

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA	44
4 Badane elektrolity i rozpuszczalnik	44
4.1 Sole tetraalkiloamoniowe oraz sole elektrolitu wzorcowego	44
4.2 Sole metali.....	46
4.3 <i>N,N</i> -dimetyloformamid	46
4.4 Przygotowanie roztworów	47
5 Pomiary	47
5.1 Politechnika Gdańska.....	47
5.2 Uniwersytet Murdoch	48
5.3 Uniwersytet w Regensburgu	49
OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników	51
6 Termodynamiczny punkt widzenia	51
6.1 Zastosowanie metody elektrolitu odniesienia.....	52
6.1.1 <i>Bu₄NBPh₄ a Ph₄PBPh₄ jako elektrolity odniesienia przy podziale standardowych cząstkowych objętości molowych na udziały jonowe</i>	52
6.1.2 <i>Rozszerzalności objętościowe elektrolitów TPTB</i>	56
6.1.3 <i>Molowe ściśliwości adiabatyczne elektrolitów TPTB</i>	59
6.1.4 <i>Zastosowanie przybliżenia TPTB do podziału granicznych molowych pojemności cieplnych na udziały jonowe</i>	63
6.2 Pozorne objętości molowe i pozorne ściśliwości molowe kationów tetra- <i>n</i> -alkiloamoniowych. Wyniki otrzymane na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej.....	64
6.2.1 <i>Pozorne, standardowe i jonowe molowe objętości soli tetraalkiloamoniowych</i>	64
6.2.2 <i>Współczynniki ściśliwości adiabatycznej oraz pozorne molowe ściśliwości soli tetraalkiloamoniowych</i>	74
6.2.3 <i>Elektrolity tetraalkiloamoniowe – krótkie podsumowanie</i>	78
6.3 Wolumetryczne i kalorymetryczne właściwości elektrolitów w DMF Wyniki otrzymane na Uniwersytecie Murdoch.	79
6.3.1 <i>Jonowe standardowe objętości molowe</i>	84
6.3.2 <i>Jonowe objętości przeniesienia</i>	91
6.3.3 <i>Jonowe pojemności cieplne</i>	93

6.3.4	<i>Jonowe pojemności cieplne przeniesienia</i>	97
7	Badania strukturalne	
	Zastosowanie dielektrycznej spektroskopii relaksacyjnej	98
7.1	Dopasowanie wyników DRS do modeli makroskopowych	98
7.2	Relaksacja rozpuszczalnika i solwatacja jonów	109
7.3	Asocjacja jonów	119
7.4	Czy wyniki DRS wyjaśniają dane termodynamiczne?.....	139
	Podsumowanie	143
	Abstract	144
	Streszczenie	145
	Spis literatury	146
	Spis publikacji	158
	Komunikaty konferencyjne	159
	Załącznik	160

Stałe Fizykochemiczne i Symbole

Podstawowe Stałe Fizykochemiczne

stała Boltzmanna	k_B	$= 1.38066 \cdot 10^{-23}$	$J K^{-1}$
przenikalność elektryczna próżni	ϵ_0	$= 8.85419 \cdot 10^{-12}$	$C^2 J^{-1} m^{-1}$
liczba Avogadra	N_A	$= 6.02214 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
ładunek jednostkowy	e_0	$= 1.60218 \cdot 10^{-19}$	C
stała gazowa	R	$= 8.314472$	$J K^{-1} mol^{-1}$

Często Używane Symbole

P	ciśnienie	Pa
T	temperatura	K
t	temperatura	$^{\circ}C$
S	entropia	$J K^{-1}$
H	entalpia	J
d	gęstość	$g cm^{-3}$
m	molalność	$mol kg^{-1}$ rozpuszczalnik
m_S	z ang. <i>molonity</i> (stężenie w mol substancji na kg roztworu)	$mol kg^{-1}$ roztwór
c	molarność	$mol dm^{-3}$ (M)
I	siła jonowa	$mol dm^{-3}$ (M)
M	masa cząsteczkowa substancji rozpuszczonej	$g mol^{-1}$
V_{ϕ}	pozorna objętość molowa	$cm^3 mol^{-1}$
V_{ϕ}^0	graniczna pozorna objętość molowa	$cm^3 mol^{-1}$
V^0	standardowa cząstkowa objętość molowa	$cm^3 mol^{-1}$
α_V	współczynnik rozszerzalności objętościowej	deg^{-1} ($^{\circ}C^{-1}$)
α_V^0	rozszerzalność objętościowa obliczona dla V^0	deg^{-1} ($^{\circ}C^{-1}$)
u	prędkość rozchodzenia się fal dźwiękowych	$m s^{-1}$
κ_T	współczynnik ściśliwości izotermicznej	Pa^{-1}

κ_S	współczynnik ściśliwości adiabatycznej	Pa^{-1}
K_S	pozorna molowa ściśliwość adiabatyczna (izentropowa)	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
K_S^0	graniczna pozorna molowa ściśliwość adiabatyczna (izentropowa)	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
c_p	ciepło właściwe	$\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$
C_p	pozorna molowa pojemność cieplna	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
C_p^0	graniczna pozorna molowa pojemność cieplna	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\Delta_t V^0$	standardowa cząstkowa molowa objętość przeniesienia	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$\Delta_t C_p^0$	standardowa cząstkowa molowa pojemność cieplna przeniesienia	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
r_i	promień jonowy	Å
z_i	liczba ładunkowa	
α	polaryzowalność	m^3
κ	przewodność właściwa	S m^{-1}
η°	mikroskopowa lepkość dynamiczna	mPa s
μ	moment dipolowy	D
\vec{E}	natężenie pola elektrycznego	V m^{-1}
\vec{P}	polaryzacja dielektryczna	C m^{-2}
$\hat{\epsilon}$	zespolona przenikalność dielektryczna	
ϵ'	część rzeczywista $\hat{\epsilon}$; względna przenikalność	
ϵ''	urojona część $\hat{\epsilon}$; dielektryczna stratność	
η''	całkowita stratność	
ϵ_{∞}	$\lim_{\nu \rightarrow \infty}(\epsilon')$	
ϵ	$\lim_{\nu \rightarrow 0}(\epsilon')$	
ν	częstotliwość	Hz
τ	czas relaksacji	ps
Z_{ib}	efektywna liczba solwatacji	
K_A	stała trwałości	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
K_A^0	całkowita stała asocjacji	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$

Akronimy

CIP	Kontaktowa Para Jonowa
DHLL	Graniczne Prawo Debye'a – Hückel'a
DMA	<i>N,N</i> -dimetyloacetamid
DMF	<i>N,N</i> -dimetyloformamid
DMSO	Dimetylosulfotlenek
DRS	Dielektryczna Spektroskopia Relaksacyjna
EtOH	Etanol
FA	Formamid
HMPA	Heksametyloamid kwasu fosforowego
IB	z ang. <i>Irrotational Bonding</i> ('bezwirowo' związane)
IFM	Interferometr
IP	Para Jonowa
kd	kinetyczna depolaryzacja
MeCN	Acetonitryl
MeOH	Metanol
NMA	<i>N</i> -metyloacetamid
PC	Węglan Propylenu
R ₄ NX	Sól tertraalkiloamoniowa
SIP	z ang. <i>Solvent-Shared Ion Pair</i> (para jonowa oddzielona cząsteczką rozpuszczalnika)
2SIP	z ang. <i>Solvent-Separated Ion Pair</i> (para jonowa oddzielona podwójną warstwą rozpuszczalnika)
TATB	Tetrafenyloboran Tetrafenyloarsoniowy
TPTB	Tetrafenyloboran Tetrafenylofosfoniowy
VNA	Analizator Sieci Wektorowych

WSTĘP ORAZ CEL PRACY

Solvatacja i asocjacja jonów, dwa podstawowe zjawiska występujące we wszystkich roztworach elektrolitów, są od wielu lat przedmiotem badań. Może się więc wydawać, że chemia fizyczna roztworów jest na dzień dzisiejszy dobrze poznaną dziedziną. Co roku jednak pojawiają się liczne doniesienia świadczące o wzrastającym zainteresowaniu tym obszarem chemii fizycznej. Nie sposób bowiem przecenić znaczenia jakie ma znajomość obu wymienionych wyżej zjawisk, to jest solwatacji i asocjacji jonów w roztworach, w poznaniu, zrozumieniu i wyjaśnieniu procesów zachodzących w przyrodzie, od geochemii zaczynając na biologii komórki kończąc, jak również w technologii chemicznej, inżynierii chemicznej oraz biotechnologii.

Ciągle rozwijają się oraz powstają nowe metody i techniki doświadczalne umożliwiające badanie struktury i termodynamiki roztworów, począwszy od podstawowych pomiarów termodynamicznych takich jak pomiary gęstości, prędkości rozchodzenia się fal dźwiękowych w roztworach, kalorymetria i pomiary lepkości, poprzez najbardziej skomplikowane zastosowanie metod spektroskopowych, na modelowaniu molekularnym kończąc.

Głównym celem niniejszej pracy jest uzyskanie bogatej charakterystyki roztworów zróżnicowanych elektrolitów za pomocą różnych technik eksperymentalnych. W toku moich studiów poznałam liczne podejścia termodynamiczne oraz miałam okazję nauczyć się i zastosować jedną z metod spektralnych, czyli niezwykle wszechstronną, jeśli chodzi o możliwości eksperymentalne, dielektryczną spektroskopię relaksacyjną. Połączenie wyników otrzymanych za pomocą tych dwóch różnych metod umożliwia otrzymanie niezwykle interesującego, dynamicznego obrazu struktury roztworów. Dodatkowo, uzyskane wyniki pozwolą wyciągnąć wnioski dotyczące niezwykle ważnych problemów w chemii roztworów, jakimi są między innymi metody ekstrapolacyjne otrzymywania cząstkowych standardowych wielkości termodynamicznych, wpływ asocjacji jonów na ich wartości oraz podział tych wielkości na udziały jonowe.

Realizując studia doktoranckie, pracowałam kolejno na Wydziałach Chemicznych trzech różnych uniwersytetów: Politechniki Gdańskiej (moja Alma Mater), Murdoch University w Perth (Australia) oraz Universität Regensburg w Niemczech, pod kierownictwem profesorów Waclawa Grzybkowskiego, Glenna Heftera oraz Richarda

Buchnera. Dzięki tym zdobytym doświadczeniom, miałam okazję poznać i nauczyć się wielu różnych aspektów chemii roztworów oraz zastosować rozmaite podejścia eksperymentalne w celu uzyskania szerokiej charakterystyki roztworów elektrolitów.

W pierwszej części moich studiów, zrealizowanych w Katedrze Chemii Fizycznej Politechniki Gdańskiej, skupiłam się na badaniu właściwości termodynamicznych roztworów prostych soli tetraalkiloamoniowych w popularnym rozpuszczalniku niewodnym jakim jest *N,N*-dimetyloformamid, jak również soli w skład których wchodzi jony tworzące tak zwane elektrolity odniesienia. Osiągnęłam to na drodze pomiarów gęstości oraz prędkości rozchodzenia się fal dźwiękowych dla szeregu roztworów o wzrastającym stężeniu. Gęstości roztworów zostały zmierzone w siedmiu temperaturach w zakresie od 10 do 60 °C, co umożliwiło wyznaczenie, oprócz standardowych wielkości termodynamicznych w temperaturze 25°C, pochodnych temperaturowych granicznych pozornych objętości molowych.

Na Murdoch University w Perth kontynuowałam pomiary termodynamiczne rozszerzając uzyskane do tej pory dane o wyniki pomiarów kalorymetrycznych. Za pomocą mikrokalorymetru przepływowego wyznaczyłam pojemności cieplne uzupełniając w ten sposób charakterystykę zbadanych do tej pory roztworów soli tetraalkiloamoniowych oraz soli elektrolitu odniesienia. Zajmowałam się również roztworami soli metali i otrzymałam ciekawe zależności jonowych standardowych objętości i pojemności cieplnych kationów metali od ładunku i rozmiaru jonu. Otrzymane wyniki nie dały się jednoznacznie zinterpretować, stąd decyzja o użyciu dodatkowej metody eksperymentalnej jaką jest dielektryczna spektroskopia relaksacyjna. Dzięki tej metodzie możliwe było zbadanie solwatacji i asocjacji jonów w sześciu wybranych szeregach roztworów elektrolitów wielowartościowych metali.

W celu kontynuowania pracy spektroskopowej rozpoczętej w Australii, udałam się do Regensburga, gdzie mając dostęp do dwóch interferometrów uzupełniłam otrzymane wcześniej widma dielektryczne. Mogłam więc przeprowadzić ich szczegółową analizę.

W swojej pracy doktorskiej przedstawiam więc wyniki badań nad solwatacją i asocjacją jonów w roztworach różnorodnych elektrolitów w *N,N*-dimetyloformamidzie, od prostych w interpretacji roztworów soli tetraalkiloamoniowych, poprzez sole elektrolitu wzorcowego do roztworów soli wielowartościowych.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Podstawowe pojęcia chemii roztworów

W następującym rozdziale przedstawię podstawowe definicje i teorie związane z solwatacją i jej termodynamiką. Scharakteryzuję również *N,N*-dimetyloformamid, rozpuszczalnik, którego użyłam podczas moich studiów, jego budowę oraz właściwości.

1.1 Rozpuszczalniki

Stała dielektryczna (ϵ) jest bezpośrednią miarą oddziaływań elektrostatycznych między jonami a cząsteczkami rozpuszczalnika, a tym samym określa nam zakres rozpuszczalności elektrolitów. W rozpuszczalnikach o $\epsilon > 50$, elektrolity zachowują się jak mocne elektrolity, podczas gdy ϵ jest w przedziale 12 – 50 lub niższy, całkowita dysocjacja zachodzi rzadko. Kolejnym ważnym parametrem (który właściwie determinuje w znacznym stopniu stałą dielektryczną) charakteryzującym polarność cząsteczek rozpuszczalnika jest moment dipolowy (μ).¹

Solvatacja zależy między innymi od właściwości substancji rozpuszczonej, kiedy to tworzy się wiązanie donor – akceptor (rozpuszczalnik może być kwasem lub zasadą Lewisa). Wiązanie to jest zwykle silniejsze niż siły dyspersji czy oddziaływania między dipolami.

Ponadto, solwatacja zależy również od wielkości cząsteczek rozpuszczalnika, która może być różnorodnie opisana. W najprostszym przybliżeniu podajemy średnicę cząsteczki, która równocześnie określa nam odległość między środkami mas dwóch sąsiadujących cząsteczek. Co więcej, średnica umożliwia nam oszacowanie objętości jaką cząsteczka rozpuszczalnika zajmuje w całej objętości cieczy.¹

Innym sposobem określenia rozmiaru i kształtu cząsteczki rozpuszczalnika jest obliczenie powierzchni (A_{vdW}) i objętości (V_{vdW}) van der Waalsa biorąc promień van der Waalsa oraz położenie wszystkich atomów w cząsteczce pod uwagę.

Stosunek powierzchni do objętości, A_{vdW}/V_{vdW} , pozwala, do pewnego stopnia, oszacować kształt cząsteczki rozpuszczalnika. Zgodnie z tym co proponuje Marcus:

- $A_{vdW}/V_{vdW} \leq 1.33$ - cząsteczka płaska

- $1.33 \leq A_{vdW} / V_{vdW} \leq 1.40$ - cząsteczka kulista
- $1.40 \leq A_{vdW} / V_{vdW}$ - cząsteczka o wydłużonym kształcie.¹

Oddziaływania między cząsteczkami rozpuszczalnika to główny czynnik decydujący o jego strukturze. Większość współczesnych teorii zakłada, że cząsteczki rozpuszczalnika są w mniejszym lub większym stopniu uporządkowane – często używa się określenia quasi-krystaliczność lub uporządkowanie bliskiego zasięgu. Opisuje to klatkowy model cieczy. Quasi-krystaliczność oznacza, że drgania atomów czy cząsteczek są ograniczone do pewnej objętości, tzw. „klatki”. Objętość ta, którą można utożsamić z węzłem sieci krystalicznej jest większa od objętości cząsteczki o tak zwaną swobodną objętość.^{2,3}

Frenkel i Eyring opracowali tzw. model dziurowy budowy rozpuszczalników. Opiera się on na założeniu, iż w cieczy znajdują się wolne przestrzenie (tzw. “dziury”) dostatecznie duże, żeby pomieścić cząsteczkę substancji rozpuszczonej. Całkowita energia procesu przemieszczenia cząsteczki substancji rozpuszczonej składa się z energii potrzebnej do utworzenia dziury i energii potrzebnej do przemieszczenia innej cząsteczki substancji rozpuszczonej do utworzonej przestrzeni.⁴

Kolejnym ważnym zjawiskiem decydującym o fizyko-chemicznych właściwościach rozpuszczalnika są oddziaływania donorowo-akceptorowe między cząsteczkami rozpuszczalnika. Konsekwencją tego zjawiska jest autodysocjacja, która prowadzi do utworzenia kwaśnego kationu i zasadowego anionu. Wielkością mówiącą o udziale powstających w ten sposób jonów jest stała równa iloczynowi stężeń równowagowych tworzących się jonów lub jej ujemny logarytm dziesiętny (pK), analogiczny do iloczynu jonowego wody (pK).¹

Zarówno oddziaływania elektrostatyczne jak i akceptorowo-donorowe mogą prowadzić do kolejnego zjawiska jakim jest asocjacja. I tak na przykład w polarnych rozpuszczalnikach asocjaty powstają poprzez oddziaływania dipol-dipol podczas gdy w protycznych cieczach mamy wiązania wodorowe lub inne wiązania akceptorowo-donorowe. Asocjacja prowadzi do utworzenia dimerów lub wyższych agregatów. Strukturę rozpuszczalnika można opisać, tak jak proponuje Marcus (1985), za pomocą jednego z poniższych pojęć:⁵

- rozluźnienie (z ang. *openness*)
- sztywność (z ang. *stiffness*)
- uporządkowanie (z ang. *ordering*).

Rozluźnienie opisuje udział wolnych przestrzeni w strukturze rozpuszczalnika. Jest to różnica między molową objętością rozpuszczalnika a objętością własną cząsteczek. Udział i rozmiar wolnych przestrzeni w strukturze rozpuszczalnika w znacznej mierze decyduje o właściwościach rozpuszczalnika jak i jego roztworów.

Szywność rozpuszczalnika można opisać jako opór ośrodka wykazywany w trakcie przemieszczania poszczególnych molekuł w celu utworzenia w nim dziury.

Uporządkowanie określone jest przez różnicę między rzeczywistą wartością entropii rozpuszczalnika a taką jej wartością jaką by posiadał, gdyby jego cząsteczki rozmieszczone były w sposób przypadkowy.

Ze względu na różnorodność budowy i właściwości cząsteczek rozpuszczalników organicznych koniecznością było wprowadzenie ich podziału. Systemy klasyfikacji rozpuszczalników można podzielić na dwie zasadnicze grupy: fizyczne i chemiczne.⁴

Do najważniejszych właściwości fizycznych rozpuszczalników, w istotny sposób decydujących o właściwościach roztworu, należą względna przenikalność elektryczna i współczynnik lepkości.

Podział zaproponowany przez Marcusa wraz z przykładowymi rozpuszczalnikami umieszczony został w Tabeli 1.

Tabela 1. Klasyfikacja rozpuszczalników według Marcusa.¹

Grupa	Rodzaj rozpuszczalnika	Przykład
I	Niepolarne	heksan, tetrachlorometan
II	Rozpuszczalniki, których cząsteczki obdarzone są niewielkim momentem dipolowym	toluen, chloroform
III	Aprotyczne rozpuszczalniki polarne	aceton, <i>N,N</i> -dimetyloformamid
IV	Protyczne i protogeniczne	etanol, nitrometan
V	Rozpuszczalniki zasadowe	pirydyna, 1,2-diaminoetan
VI	Rozpuszczalniki kwaśne	3-metylofenol, kwas butanowy

Istnieją również inne podziały rozpuszczalników:¹

- w oparciu o polarność cząsteczek – *klasyfikacja Kolthoffa i Reichardta*
- według zdolności do solwatacji jonów – *klasyfikacja Parkera*
- podział rozpuszczalników organicznych z uwzględnieniem możliwości utworzenia wiązań wodorowych i właściwości donorowych jak też polarności i stopnia asocjacji cząsteczek rozpuszczalnika – *klasyfikacja Chastrette'a*.

1.1.1 Struktura i właściwości fizyko-chemiczne *N,N*-dimetyloformamidu

N,N-dimetyloformamid (DMF) jest dobrze poznanym rozpuszczalnikiem, który jest szeroko stosowany w syntezach organicznych jako reagent czy też medium reakcyjne. Stosowany jest również w produkcji tworzyw sztucznych, a także jako selektywny absorber gazów i ekstraktant.

Ciekły DMF jest aprotycznym dipolarnym rozpuszczalnikiem o relatywnie wysokiej stałej dielektrycznej ($\epsilon = 36.71$ w $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) i dobrych właściwościach donorowo-akceptorowych,¹ które umożliwiają rozpuszczanie szerokiej gamy nieorganicznych i organicznych substancji.

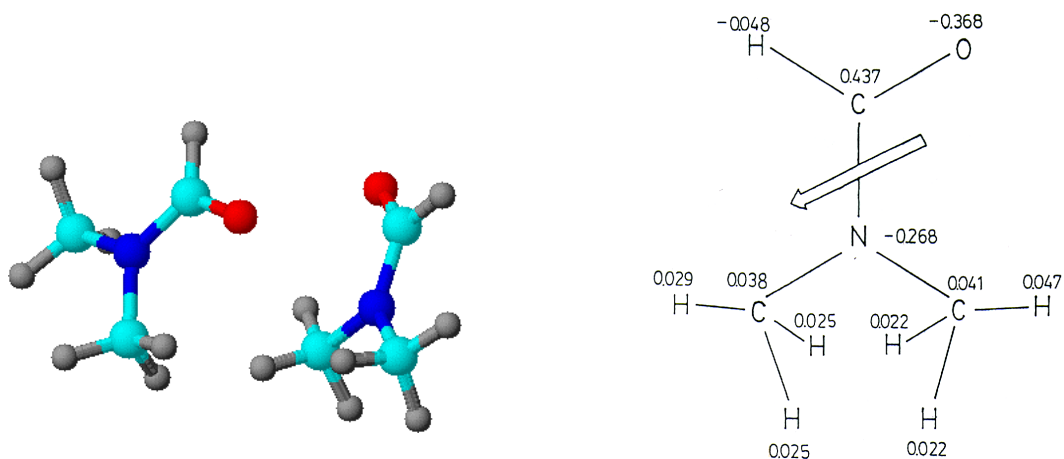
Wyniki otrzymane dla gazowego DMF metodami dyfrakcji elektronowej⁶ oraz promieniowania mikrofalowego⁷ wskazują na płaską strukturę cząsteczki tego rozpuszczalnika (wszystkie atomy oprócz wodorów z grup metylowych leżą w jednej płaszczyźnie); podobne wyniki otrzymano dla cieczy.⁸⁻¹¹

Dane otrzymane za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej pojedynczego kryształu sugerują tylko słabe wiązania wodorowe w stałym DMF podczas, gdy wyniki LAXS (*large angle X-ray scattering* – *szeroko kątowe rozproszenie rentgenowskie*) nie wykazały żadnych znaczących oddziaływań międzycząsteczkowych.¹² Brak silnej protono-donorowej grupy ogranicza możliwość występowania wiązań wodorowych przez co DMF nie tworzy łańcuchów ani sieci krystalicznych.^{1, 9} Jednakże wysoka wartość momentu dipolowego gazowej cząsteczki ($\mu = 3.86\text{ D}$; Rys. 1) implikuje silne oddziaływania dipol-dipol.^{9, 10} Fizyko-chemiczne właściwości DMF¹ zebrane są w Tabeli 2.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Tabela 2. Fizyko-chemiczne właściwości DMF.¹

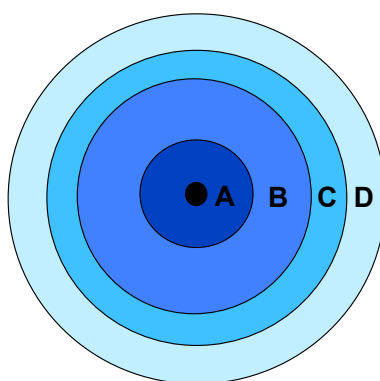
Parametr	Wartość
Molowa masa cząsteczkowa; $M / \text{g mol}^{-1}$	73.10
Temperatura topnienia; $t_c / ^\circ\text{C}$	-60.5
Temperatura wrzenia; $t_b / ^\circ\text{C}$	153.0
Rozszerzalność; $\alpha_v \cdot 10^3 / \text{K}^{-1}$	1.0
Współczynnik ściśliwości izotermicznej; $\kappa_T / \text{GPa}^{-1}$	0.642
Entalpia parowania w temperaturze wrzenia; $\Delta H_v / \text{kJ mol}^{-1}$	47.57
Molowa pojemność cieplna; $C_p / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	148.3
Stała dielektryczna; ϵ_r	36.71
Moment dipolowy; μ / D	3.86
Napięcie powierzchniowe; $\sigma / \text{mN m}^{-1}$	36.4
Współczynnik lepkości; $\eta / \text{mPa s}$	0.802
Polaryzowalność; $\alpha \cdot 10^{30} / \text{m}^3$	7.8
Liczba donorowa; DN	26.2
Liczba akceptorowa; AN	16.0
Objętość molowa; $v \cdot 10^{-6} / \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	77.4



Rysunek 1. Możliwa orientacja dwóch cząsteczek DMF w ciekłym rozpuszczalniku¹³ oraz położenie momentu dipolowego⁴ w cząsteczce DMF.

1.2 Solwatacja w roztworach elektrolitów

Znajomość składu i struktury solwatowanych jonów jest kluczowa, żeby dobrze zrozumieć i wyjaśnić procesy zachodzące w roztworach. Oddziaływania elektrolit-rozpuszczalnik są odpowiedzialne za właściwości roztworu, podczas gdy oddziaływania jon-jon je modyfikują. Ma to swoje odzwierciedlenie w wartościach entalpii solwatacji, które są rząd lub dwa rzędy wielkości wyższe od entalpii rozcieńczenia.



Rysunek 2. Schemat hydratowanego kationu.

Rysunek 2 przedstawia ogólnie przyjęty schemat hydratowanego kationu.¹⁴ Najbardziej powszechny przypadek to gdy w pierwszej strefie hydratacyjnej (A) znajduje się sześć cząsteczek wody, które są bezpośrednio związane z kationem. Cząsteczki wody z drugiej strefy hydratacyjnej (B) są związane z cząsteczkami ze strefy A za pomocą wiązań wodorowych. Objętość przestrzeni B zależy głównie od natury kationu oraz jego wielkości i jest ona większa dla małych jonów obdarzonych dużym ładunkiem, podczas gdy bywa ona pomijalnie mała dla dużych jednowartościowych kationów. Obszar C charakteryzuje się nieznacznie zaburzonym uporządkowaniem cząsteczek wody. Strefa ta odgradza wyraźnie zaznaczone strefy A i B od strefy D, a jej rozmiar zależy również od właściwości jonu. Ostatnią przestrzeń D tworzą cząsteczki rozpuszczalnika, na których energię i upakowanie nie mają już wpływu jony elektrolitu.

Powyższy schemat odnosi się jedynie do roztworów rozcieńczonych. Granice obszarów B, C i D nie zawsze są wyraźne – przejście bywa dość płynne. To samo może wystąpić między warstwą A i B, jednakże w tym przypadku czasami dochodzi do wyraźnego ich zróżnicowania.

Przedstawiony schemat odnosi się głównie do roztworów wodnych. Słuszny jest również dla rozpuszczalników o właściwościach zbliżonych do właściwości wody, takich jak metanol, etanol czy formamid. W przypadku rozpuszczalników o mniej uporządkowanej strukturze różnice ułożenia cząsteczek w poszczególnych strefach są mniejsze, np. między strefą D a warstwami A i B. Obszar C bywa wtedy niewielki i może być pomijany.

Sposób rozmieszczenia cząsteczek rozpuszczalnika wokół jonu w strefie A i B charakteryzuje się maksymalnym uporządkowaniem w danym roztworze, natomiast w obszarze C mamy sytuację odwrotną – struktura i uporządkowanie cząsteczek rozpuszczalnika zostaje zniszczona.

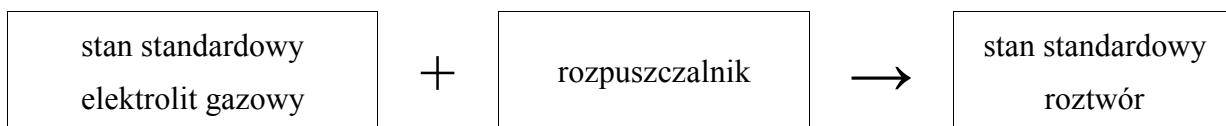
Chcąc opisać solwatowany jon należy podać liczbę solwatacyjną jonu, odległość między jonem a cząsteczkami rozpuszczalnika tworzącymi otoczkę solwatacyjną, rodzaj i moc oddziaływań jon – rozpuszczalnik oraz scharakteryzować delokalizację ładunku w kompleksie solwatacyjnym.

Badając solwatowane kationy pamiętać należy o obecnych w roztworze anionach, które również mogą oddziaływać z kationem i są w stanie przejść do pierwszej strefy solwatacyjnej kationu tworząc kompleks lub parę jonową.

W roztworach granicznie rozcieńczonych oddziaływania kation – anion są pomijalnie małe. Jednakże praktycznie nigdy nie jesteśmy w stanie bezpośrednio obliczyć czy wyznaczyć wielkości termodynamicznych dla poszczególnych jonów – obliczone wartości takie jak np. entalpia, entropia czy przewodnictwo, odnoszą się do całego elektrolitu.

1.3 Termodynamika solwatacji

Termodynamiczny opis oddziaływań elektrolit – rozpuszczalnik wymaga podania następujących wielkości solwatacji: entalpii (ΔH_s), entropii (ΔS_s) oraz energii Gibbsa (ΔG_s). Te przyrosty funkcji termodynamicznych odnoszą się do następującego procesu:¹⁵



Dobór stanów standardowych wpływa na wartości energii Gibbsa oraz na entropie, natomiast nie ma wpływu na entalpie solwatacji. Warunkiem jest jednak to, że tak stan standardowy

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

elektrolitu gazowego, jak i stan standardowy elektrolitu w roztworze są stanami hipotetycznymi, w których z założenia nie występują oddziaływania międzyjonowe.

Entalpię solwatacji można wówczas zdefiniować jako zmianę entalpii wynikającą z przemieszczenia jednego mola elektrolitu z fazy gazowej o nieskończonym rozcieńczeniu do nieskończenie rozcieńczonego roztworu w określonym rozpuszczalniku. Dla elektrolitu M^+X^- można ten proces przedstawić w następujący sposób:



gdzie L oznacza cząsteczkę rozpuszczalnika. ΔH_s nie można zmierzyć bezpośrednio, tylko z różnicy entalpii dla dwóch innych reakcji:

- (a) procesu rozpuszczania soli w nieskończenie dużej ilości rozpuszczalnika:



- (b) procesu przeprowadzenia 1 mola krystalicznej, niesolvatowanej soli w nieoddziaływujące na siebie jony znajdujące się w fazie gazowej:



Entalpię solwatacji można wówczas obliczyć za pomocą prostego wyrażenia:

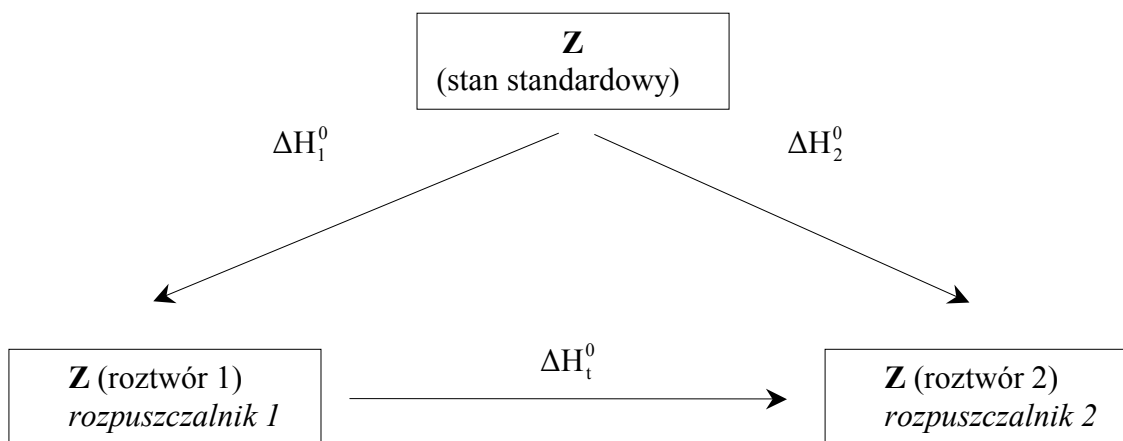
$$\Delta H_s = \Delta H_r^\infty - \Delta H_k \quad (4)$$

W równaniu tym ΔH_r^∞ oznacza tzw. pierwsze ciepło rozpuszczania soli, które można wyznaczyć kalorymetrycznie. Natomiast ΔH_k jest wielkością, która od tak zwanej energii sieci krystalicznej U_0 różni się tylko tym, że dotyczy temperatury standardowej, na ogół jednak zachodzi równość $\Delta H_k = U_0$.

Inne popularne podejście do solwatacji wykorzystuje tzw. standardowe funkcje przeniesienia.¹⁶ Głównym celem jest porównanie zachowania danej substancji w środowisku różnych rozpuszczalników.

Można to zilustrować za pomocą następującego schematu, gdzie rozważaną funkcją termodynamiczną jest entalpia:

CZĘŚĆ TEORETYCZNA



Różnica ΔH_t^0 zwana standardowym ciepłem przeniesienia odpowiada ciepłu uwolnionemu, albo pochłoniętemu, podczas procesu w wyniku którego 1 mol substancji Z zostaje przeniesiony z nieskończenie rozcieńczonego roztworu w rozpuszczalniku 1 do rozpuszczalnika 2.

1.4 Asocjacja jonów

Kolejnym ważnym zjawiskiem występującym w roztworach i wpływającym na jego właściwości jest asocjacja jonów. Ma ona miejsce szczególnie w rozpuszczalnikach o niskiej wartości stałej dielektrycznej. Marcus i Hefter¹⁷ przygotowali niedawno obszerny przegląd stanu aktualnej wiedzy na temat asocjacji, czyli tworzenia par jonowych (lub wyższych agregatów). Opisali oni i zrecenzowali teoretyczne podejścia do tematu, eksperymentalne metody badania asocjacji jak również wpływ jaki tworzenie par jonowych ma, między innymi, na współczynniki aktywności, entalpię, entropię czy objętości molowe.

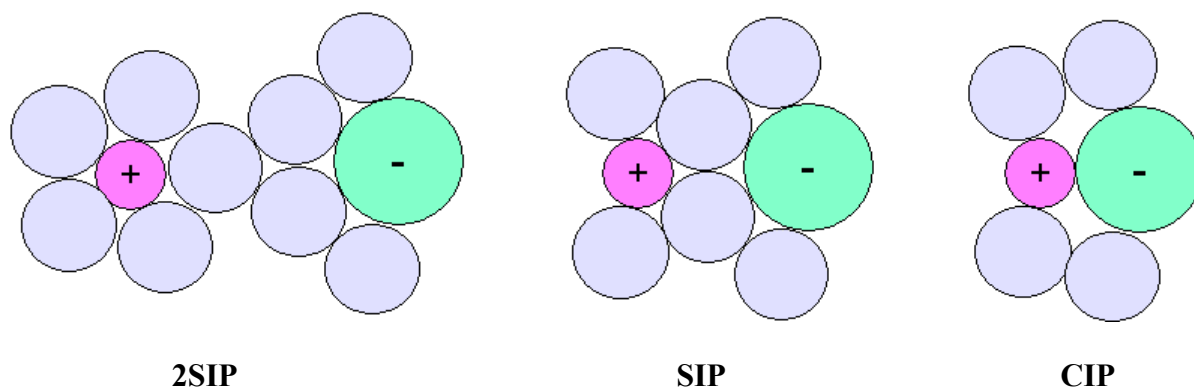
Pod pojęciem asocjacji należy rozumieć przyciąganie przeciwnie naładowanych jonów w roztworze elektrolitów z utworzeniem chemicznego indywiduum, określanego mianem pary jonowej. Jakkolwiek, najmniejsza odległość między jonami jest, w teorii, narzucona i zdefiniowana jako „odległość najbliższego dostępu” (a). Wynika to oczywiście z silnych sił odpychania powłok elektronowych jonów, nawet jeśli są one polaryzowalne. Odległość a można również powiązać z sumą jonowych promieni krystalicznych przeciwnie naładowanych jonów, ogólnie $a \geq r_+ + r_-$. Podsumowując, dwa przeciwnie naładowane jony tworzą parę jonową jeśli odległość między nimi jest większa niż a ale mniejsza niż pewna graniczna odległość R . Co więcej, czas życia takiego indywiduum musi być dłuższy niż czas potrzebny na ponowne rozproszenie się jonów.¹⁷

Ważną rolę w asocjacji jonów mają dalekosiężne elektrostatyczne siły kulombowskie, tłumione przez przenikalność elektryczną rozpuszczalnika. Tak zwany „ograniczony model podstawowy” (*restricted primitive model*) asocjacji zakłada, że rozpuszczalnik jest dielektrycznym kontinuum charakteryzowanym wyłącznie przez jego przenikalność elektryczną, $\epsilon = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r$, gdzie ϵ_0 to przenikalność próżni a ϵ_r to stała dielektryczna czystego rozpuszczalnika. Dodatkowo, jony traktowane są jako kule o średnicy a i tylko oddziaływania parami są brane pod uwagę.¹⁷

Rysunek 3 przedstawia schematycznie trzy możliwe pary jonowe. I tak, mamy do czynienia z parą jonową oddzieloną podwójną warstwą rozpuszczalnika (*double solvent-separated ion pair*, **2SIP**), gdy obie pierwsze sfery solwatacyjne jonów są zachowane bez zmian; z parą jonową, gdzie między jonami jest jedna warstwa rozpuszczalnika (*solvent-shared ion pair*; **SIP**) oraz z kontaktową parą jonową (*contact ion pair*, **CIP**), gdy między jonami nie ma cząsteczek rozpuszczalnika i pozostają one w bezpośrednim kontakcie.

Równoczesne występowanie wszystkich rodzajów par jonowych w roztworach elektrolitów nie jest typowe, jednakże ostatnie badania metodami dielektrycznej spektroskopii dielektrycznej (DRS) wykazały, że w wielu elektrolitach typu 2:2 (MgSO_4 ^{18, 19}, NiSO_4 i CoSO_4 ²⁰, CuSO_4 ²¹) jak również w roztworach elektrolitów 3:2 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ²²) wszystkie trzy typy par jonowych istnieją jednocześnie.

Pary jonowe są formalnie rozróżnialne od kompleksów (nawet takich składających się z kationu i anionu związanych wiązaniem kowalencyjnym), ponieważ dalekosiężne siły elektrostatyczne, które „trzymają” jony razem nie są ukierunkowane. Innymi słowy, pary jonowe związane są poprzez dalekosiężne nieukierunkowane siły elektrostatyczne, podczas gdy kompleksy tworzą się poprzez oddziaływania bliskiego zasięgu (budowane są kowalencyjne wiązania donorowo-akceptorowe).¹⁷



Rysunek 3. Różne rodzaje par jonowych. Kompletne sfery solwatacyjne wokół jonów nie są pokazane.⁵

Biorąc pod uwagę wielkość ładunku jonów oraz wartość stałej dielektrycznej rozpuszczalnika, pary jonowe powinny być traktowane jako prawdziwe indywidua występujące w roztworach. Jeśli zarówno kation jak i anion są jednowartościowe, względna przenikalność elektryczna musi być $\epsilon_r < 30$, aby powstała para jonowa. Przy wyższych wartościach ϵ_r , można przyjąć, że w przypadku elektrolitów 1:1 asocjacja nie ma większego wpływu na mierzone wielkości, mimo że badania potencjometryczne oraz DRS wskazują inaczej. Gdy przynajmniej jeden jon obarczony jest ładunkiem wyższym niż 1, wówczas asocjacja staje się rzeczywistością w większości rozpuszczalników.¹⁷

2 Pozorne molowe oraz standardowe cząstkowe wielkości termodynamiczne

W kolejnym rozdziale zostaną zwięźle przedstawione trzy spośród wielu termodynamicznych wielkości opisujących roztwory elektrolitów. Wielkościami tymi są objętość, ściśliwość oraz pojemność cieplna. Wyjaśniają one wiele właściwości roztworów oraz zjawisk w nich zachodzących. Szczególna uwaga zostanie zwrócona na metody ekstrapolacyjne otrzymywania granicznych (standardowych) wielkości i ich udział na udziały jonowe, ponieważ to właśnie właściwości indywidualnych jonów stanowią zasadniczy przedmiot zainteresowania badaczy.

2.1 Objętość

Podstawową termodynamiczną zależnością łączącą potencjał termodynamiczny Gibbsa czyli entalpię swobodną Gibbsa z objętością jest następujące równanie:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad (5)$$

któremu odpowiada równanie;

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_i \quad (6)$$

wiążące potencjał chemiczny z cząstkową objętością molową. Zgodnie z tym ostatnim równaniem cząstkowa objętość molowa to pochodna ciśnieniowa potencjału chemicznego składnika mieszaniny/roztworu. Jest więc rzeczą oczywistą, że badając i analizując cząstkowe

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

objętości molowe można opisać, zrozumieć i wyjaśnić wpływ ciśnienia na wielkości związane z potencjałem chemicznym, między innymi takie jak współczynniki osmotyczne oraz współczynniki aktywności.

Pozorna objętość molowa V_ϕ substancji rozpuszczonej jest zdefiniowana jako różnica między objętością roztworu i objętością rozpuszczalnika w przeliczeniu na mol substancji rozpuszczonej i jest dana następującym równaniem:

$$V_\phi = \frac{V - n_1 \cdot V_1^0}{n_2} \quad (7)$$

gdzie n_1 i n_2 to liczba moli odpowiednio rozpuszczalnika i elektrolitu, V odpowiada objętości roztworu a V_1^0 to objętość molowa rozpuszczalnika.

Pozorna objętość molowa może przyjmować zarówno negatywne jak i dodatnie wartości, ponieważ substancja rozpuszczona wpływa na strukturę rozpuszczalnika albo ją porządkując (objętość maleje) albo ją niszcząc (objętość wzrasta).

W praktyce, pozorna objętość molowa (V_ϕ , $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) może być oszacowana na podstawie pomiarów gęstości roztworu o określonym składzie i gęstości czystego rozpuszczalnika wykorzystując równanie:

$$V_\phi = \frac{M_2}{d_0} - \frac{1000 \cdot (d - d_0)}{m_s \cdot d \cdot d_0} \quad (8)$$

gdzie M_2 (g mol^{-1}) to masa molowa substancji rozpuszczonej; d i d_0 (g cm^{-3}) to odpowiednio gęstości roztworu i rozpuszczalnika, zaś m_s ($\text{mol kg}^{-1}_{\text{roztwór}}$) to skład roztworu wyrażony przez podanie liczby moli elektrolitu przypadającej na kilogram roztworu. Ta akurat forma wyrażania składu roztworu jest przez mnie stosowana za względów praktycznych. Wielkość ta, określana w literaturze mianem *molonity*, w prosty sposób może być przeliczona na stężenie molowe (c , mol dm^{-3} lub M):

$$c = m_s \cdot d \quad (9)$$

W pomiarach i obliczeniach wolumetrycznych rzeczą kluczową jest precyzja i dokładność pomiarów gęstości, na to wyjątkowo duże znaczenie w przypadku roztworów rozcieńczonych, jak również sporządzanie i określanie stężeń roztworów. Istnieje wiele sposobów pomiaru gęstości roztworów, od prostych opartych na prawie Archimedesesa areometrów, poprzez piknometry a na wygodnych i dokładnych aparatach wykorzystujących mechaniczny oscylator kończąc.

Pomiar gęstości (d) aparatem z mechanicznym oscylatorem oparty jest na ustaleniu częstotliwości drgań U-rurki wypełnionej cieczą wzorcową (ω_w) (zwykle odgazowana redestylowana woda) oraz następnie cieczą badaną (ω):

$$d = A \cdot (\omega^2 - \omega_w^2) + d_w \quad (10)$$

gdzie d_w to gęstość standardu a A to stała charakterystyczna dla oscylatora.

2.1.1 Częstkowa i jonowa objętość molowa

Standardowa cząstkowa objętość (V^0) molowa elektrolitu zdefiniowana jest jako graniczna wartość cząstkowej molowej objętości, gdy stężenie soli (c) dąży do zera, co odpowiada pozornej objętości molowej w roztworze nieskończenie rozcieńczonym

$$V^0 = V_\phi^0 = \lim_{c \rightarrow 0} V_\phi \quad (11)$$

Są dwa podejścia umożliwiające otrzymanie standardowej cząstkowej objętości danego elektrolitu – doświadczalne i teoretyczne. Jednakże, każde z nich ma swoje wady i ograniczenia. Najtrudniejsza do pokonania bariera to niska dokładność dostępnych doświadczalnie pozornych objętości molowych roztworów w zakresie najniższych stężeń.

Najprostszym, czysto empirycznym równaniem opisującym zależność stężenia od pozornej objętości molowej jest sięgające roku 1929 równanie Massona.²³

$$V_\phi = V_\phi^0 + S_V \sqrt{c} \quad (12)$$

gdzie S_V to współczynnik nachylenia zależny od właściwości roztworu, a V_ϕ^0 odpowiada V^0 .

Równanie Massona było i nadal jest stosowane przez wielu autorów, zarówno w wodnych jak i niewodnych roztworach w zakresie stężeń od 0.1 do 1.0 M, a często i wyższych.²⁴

Redlich, Rosenfeld i Meyer²⁵⁻²⁷ zaproponowali teoretyczne podejście oparte o pochodną ciśnieniową równania wynikającego z teorii Debye'a- Hückel'a opracowanej dla współczynników aktywności roztworów elektrolitów. Nie powinno więc budzić zdziwienia to, że zaproponowane przez nich równanie spełnione jest tylko dla odpowiednio niskich stężeń. Ma ono prostą postać:

$$V_\phi = V_\phi^0 + A_V \sqrt{c} \quad (13)$$

gdzie A_V to teoretyczne nachylenie wynikające z granicznego równania Debye'a – Hückel'a, które może być obliczone z następującego równania:

$$A_V = (0.5[v_+z_+^2 + v_-z_-^2])^{3/2}k, \quad (14)$$

a w którym wskaźniki + oraz – odpowiadają kationom i anionom, a v_i to liczba jonów o liczbie ładunkowej z_i . Występujący w tym ostatnim równaniu współczynnik k jest dany następującym wzorem:

$$k = N_A^2 e_0^3 (8\pi\epsilon_0^3 RT)^{-1/2} \epsilon^{-3/2} [(\partial \ln \epsilon / \partial P)_T - \kappa_T / 3] \quad (15)$$

gdzie e_0 to jednostkowy ładunek elementarny, ϵ_0 przenikalność elektryczna próżni, ϵ stała dielektryczna rozpuszczalnika; $(\partial \ln \epsilon / \partial P)_T$ jest pochodną ciśnieniową stałej dielektrycznej, a κ_T to współczynnik ściśliwości izotermicznej rozpuszczalnika. Pozostałe symbole mają swoje zwykłe, powszechnie przyjęte znaczenie, a wszystkie występujące w tym ostatnim równaniu wielkości stałe winny być podawane w jednostkach układu SI, jedynie stężenie winno być wyrażane w jednostkach tradycyjnych, to jest mol dm⁻³ (M).²⁸

Aby umożliwić stosowanie powyższego równania dla roztworów o wyższym stężeniach Redlich i Meyer²⁷ dodali liniowy człon empiryczny i ostatecznie zaproponowali następujące równanie:

$$V_\phi = V_\phi^0 + A_V \sqrt{c} + B_V c \quad (16)$$

do dzisiaj znane jako równanie RRM. Opisuje ono w sposób zadawalający satysfakcjonujący zależność pozornych molowych objętości od stężenia aż do 1M.²⁴

Niestety, równanie RRM nie może być powszechnie stosowane dla roztworów niewodnych ze względu na ciągły brak danych niezbędnych do obliczenia współczynnika A_V dla wielu rozpuszczalników. Dane te to ciśnieniowe pochodne stałej dielektrycznej wyznaczone w różnych temperaturach. Brakuje również danych dotyczących pochodnych temperaturowych stałej dielektrycznej, ale te są niezbędne w przypadku teoretycznych opracowań dotyczących pojemności cieplnych. Będzie to omówione w dalszych rozdziałach. Mimo tych przeszkód, wyniki do tej pory uzyskane i przedstawione w wielu publikacjach sugerują, że w większości przypadków wartości V_ϕ^0 otrzymane przy zastosowaniu obu wymienionych wyżej równań, to jest równania Massona i równania RRM, nie różnią się znacznie. Przyjmuje się więc, że stosowanie tego pierwszego równania jest rzeczą dopuszczalną.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Wartości graniczne pozornych objętości molowych i tym samym odpowiednie wartości standardowe ($V_{\phi}^0 = V^0$), dotyczące roztworów nieskończenie rozcieńczonych w których oddziaływania międzyjonowe praktycznie nie istnieją, są ważnym źródłem wiedzy o innych oddziaływaniach, zarówno jon-rozpuszczalnik jak i rozpuszczalnik-rozpuszczalnik. W celu lepszego ich zrozumienia i dyskusowania, wartości V^0 są często badane w zależności od ładunku, rozmiaru, temperatury czy właściwości rozpuszczalnika.²⁹

Jest rzeczą oczywistą, że cząstkowa standardowa objętość molowa elektrolitu jest wielkością addytywną składającą się z udziałów jonowych:

$$V^0 = V^0(+)+V^0(-) \quad (17)$$

Już w 1957 roku Hepler³⁰ uznała, że objętość jonu w wodzie może być przedstawiona jako suma objętości własnej (biorąc pod uwagę wielkość jonu, czyli jego promień) oraz ujemnej objętości elektrostrykcji wynikającej ze „ściśnięcia” cząsteczek rozpuszczalnika pod wpływem pola elektrostatycznego jonu co można przedstawić jako równanie:

$$V^0(\text{jon}) = V_{\text{int}}(\text{jon}) + V_{\text{el}}(\text{jon}) \quad (18)$$

w którym $V_{\text{int}}(\text{jon})$ to objętość własna (*intrinsic*) jonu, a $V_{\text{el}}(\text{jon})$ to efekt związany ze zjawiskiem elektrostrykcji, czyli objętość elektrostrykcji. Wielkość pierwszego z tych członów jest proporcjonalna do trzeciej potęgi promienia jonu, a wielkość drugiej, tej ujemnej, jest proporcjonalna do wyrażenia z_i^2/r_i . Oba efekty razem opisuje równanie zaproponowane przez Hepler:

$$V^0(\text{jon}) = Ar_i^3 - Bz_i^2/r_i \quad (19)$$

w którym r_i i z_i to odpowiednio krystalograficzny promień oraz liczba ładunkowa jonu, a współczynniki A i B to stałe empiryczne.

Drugi człon powyższego równania może być rozwinięty w równanie Drude’a-Nernsta,³¹ które przedstawia wpływ pola elektrycznego jonu na „ściśnięcie” cząsteczek rozpuszczalnika:

$$V_{\text{el}} = -(N_A e_0^2 / 8 \pi \epsilon_0) \epsilon^{-1} z_i^2 r_i^{-1} (\partial \ln \epsilon / \partial P)_T = -B(\epsilon) z_i^2 / r_i \quad (20)$$

gdzie wszystkie występujące w nim symbole zostały już zdefiniowane w równaniach (15) i (19) lub mają swoje zwykłe znaczenie.

Proste równanie Hepler zostało użyte do półilościowego opisu $V^0(\text{jon})$ w wielu rozpuszczalnikach.³²⁻³⁵

Marcus dokonał niedawno krytycznej oceny pozostałych modeli opisujących $V^0(\text{jon})$.³⁶ Najbardziej znane jest równanie Franka i Wena,³⁷ którzy zaproponowali, także w 1957 roku, żeby w przypadku roztworów wodnych stosować równanie:

$$V^0(\text{jon}) = V_{\text{int}}(\text{jon}) + V_{\text{el}}(\text{jon}) + V_{\text{dis}}(\text{jon}) + V_{\text{cag}}(\text{jon}) \quad (21)$$

gdzie dwa pierwsze człony odpowiadają równaniu Hepler, a $V_{\text{dis}}(\text{jon})$ jest zaburzeniem struktury rozpuszczalnika (*disorder*) związanym z tworzeniem w jego strukturze wolnych przestrzeni, zaś $V_{\text{cag}}(\text{jon})$ jest związane z utworzeniem tak zwanej klatki (*cage*) wokół jonu.

Dla roztworów w rozpuszczalnikach niewodnych zaproponowano prostszy model³⁶ sprowadzający się do

$$V^0(\text{jon}) = V_{\text{int}}(\text{jon}) + V_{\text{el}}(\text{jon}) + V_{\text{str}}(\text{jon}) \quad (22)$$

w którym suma: $V_{\text{dis}}(\text{jon}) + V_{\text{cag}}(\text{jon})$ z równania (21), która odzwierciedla specjalne właściwości wody jako rozpuszczalnika, została zastąpiona przez bardziej ogólny człon, $V_{\text{str}}(\text{jon})$, odzwierciedlający wszystkie zmiany w strukturze otaczającego jon rozpuszczalnika. Trudności w obliczeniu zarówno sumy $V_{\text{dis}}(\text{jon}) + V_{\text{cag}}(\text{jon})$ jak i efektu strukturalnego $V_{\text{str}}(\text{jon})$, szczególnie w roztworach niewodnych, ograniczają ilościowe stosowanie powyższych równań.

2.1.2 Otrzymywanie standardowych molowych objętości jonowych

Racjonalna interpretacja termodynamicznych właściwości substancji rozpuszczonych wymaga ich podziału na udziały jonowe. Częstkowe molowe wielkości standardowe jonów są poprzez swoją addytywność najbardziej pożądane. Niestety termodynamika nie wyjaśnia jak w sposób satysfakcjonujący wyodrębnić udziały jonowe. Należy więc przyjąć, co wzbudza czasami sporo kontrowersji, pewne założenia pozatermodynamiczne. Oprócz oczywistego powodu jakim jest łatwiejsza interpretacja wielkości jonowych istotne są również zwyczajne względy praktyczne takie jak tablicowanie danych, które staje się łatwiejsze, ponieważ mamy o wiele więcej elektrolitów niż jonów. Dzięki zasadzie addytywności udziałów jonowych, niezbędna jest znajomość jednej tylko wartości $V^0(\text{jon})$ w danym rozpuszczalniku i temperaturze, aby za pomocą odpowiedniego łańcucha sum i różnic wyznaczyć pozostałe szukane wielkości w oparciu o dostępne wartości $V^0(\text{elektrolit})$.²⁴

W jednej ze swoich prac Hefter i Marcus dokonali obszernego i szczegółowego przeglądu opisanych w literaturze metod podziału objętości na udziały jonowe.³⁸ Co więcej, przeliczyli i skorygowali oni część wcześniej opublikowanych wyników udowadniając, że ich zgodność była pozorna i prawdopodobnie przypadkowa. Porównanie wszystkich opisanych metod podziału doprowadziło ich do wniosku, że po dzień dzisiejszy metodą wzbudzającą najmniej kontrowersji jest metoda elektrolitu wzorcowego. W związku z tym, że opracowując i analizując uzyskane przeze mnie wyniki stosowałam wyłącznie tą metodę oraz, że w literaturze istnieje wiele opisów i podsumowań pozostałych metod^{24, 38-40}, w tym miejscu przedstawię wyłącznie metodę podziału standardowych cząstkowych objętości molowych elektrolitów z zastosowaniem elektrolitów wzorcowych.

Zgodnie z Marcusem i Hefterem,²⁴ idealny elektrolit odniesienia winien spełniać następujące wymagania i posiadać następujące cechy:

1. powinien składać się z jednowartościowego kationu i jednowartościowego anionu, które winny być kuliste mieć jednakowe rozmiary;
2. promienie jonów powinny być dostatecznie duże, aby pole wokół nich nie powodowało elektrostrykcji rozpuszczalnika;
3. jednocześnie jony powinny być na tyle małe, aby znacząco nie burzyły struktury rozpuszczalnika;
4. ładunek jonów powinien być zdelokalizowany, tak aby nie było różnicy w oddziaływaniu jonu z cząsteczkami rozpuszczalnika wynikającej ze znaku jonu;
5. cząstkowa molowa objętość takiego elektrolitu powinna być łatwa do oszacowania we wszystkich rozpuszczalnikach.

Jest oczywistym, że takie elektrolity nie istnieją, ponieważ niektóre z powyższych punktów wykluczają się wzajemnie. Najlepszym przybliżeniem idealnego elektrolitu odniesienia są tetrafenyloboran tetrafenylofosfoniowy (Ph_4PBPh_4 lub TPTB) oraz tetrafenyloboran tetrafenyloarsoniowy ($\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$ lub TATB), które były i są wykorzystywane do wyznaczania udziałów jonowych różnych standardowych termodynamicznych wielkości molowych.

Największą wadą tych soli jest ich znikoma rozpuszczalność w większości rozpuszczalników. Możliwość stosowania tetrafenyloboranu tetrabutylamoniumowego, który jest rozpuszczalny w większości rozpuszczalników, jako elektrolitu odniesienia zostanie przedstawiona i omówiona w dalszej części rozprawy.

Jak już wyżej wspomniałam, Marcus i Hefter, doszli do wniosku, że w chwili obecnej przybliżenie TATB oparte na równaniu:

$$V^0(\text{Ph}_4\text{As}^+) - V^0(\text{Ph}_4\text{B}^-) = 8 \pm 2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (23)$$

oraz analogiczne przybliżenie TPTB:

$$V^0(\text{Ph}_4\text{P}^+) - V^0(\text{Ph}_4\text{B}^-) = 2 \pm 2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (24)$$

są najlepszymi sposobami umożliwiającymi wyznaczenie jonowych objętości molowych.^{24, 38}

2.2 Ścisłość

Ścisłość opisuje zmiany objętości cieczy i substancji stałych pod działaniem ciśnienia. Ilościowo wyrazić ją można, w zależności od rodzaju przemiany termodynamicznej, jako izotermiczny albo adiabatyczny współczynnik ścisłości, które zdefiniowane są za pomocą następujących zależności:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (25)$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (26)$$

gdzie V to objętość, P ciśnienie, T to temperatura a S entropia. Adiabatyczny współczynnik ścisłości bywa nazywany współczynnikiem izentropowym. Oba te współczynniki łączy następujące równanie:

$$\kappa_T = \kappa_S \cdot \frac{C_p}{C_v} = \kappa_S + \frac{\alpha_V^2 \cdot T \cdot V}{C_p} \quad (27)$$

w którym α_V to współczynnik rozszerzalności objętościowej, C_p i C_v to molowe pojemności cieplne odpowiednio w warunkach w izobarycznych lub izochorycznych.

Równanie Laplace'a stanowi doskonałe powiązanie między termodynamiką i akustyką. Wykorzystując bowiem gęstość (d) oraz prędkość rozchodzenia się fal dźwiękowych (u) w cieczach i roztworach przy tego pomocy możemy obliczyć wartość adiabatycznego współczynnika ścisłości ($\kappa_S / \text{Pa}^{-1}$):

$$\kappa_S = \frac{1}{u^2 d} \quad (28)$$

2.2.1 Pozorna molowa ściśliwość adiabatyczna

W przypadku roztworów elektrolitów, znacznie częściej niż zmiany prędkości dźwięku czy współczynnika ściśliwości adiabatycznej, analizuje się stężeniowe i temperaturowe zależności pozornej molowej ściśliwości adiabatycznej, zdefiniowanej jako:

$$K_S = \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial P} \right)_S = \frac{V \cdot \kappa_S - n_1 \cdot V_1^0 \cdot \kappa_S^0}{n_2} \quad (29)$$

gdzie V_1^0 , V to odpowiednio objętości rozpuszczalnika i roztworu, κ_S^0 , κ_S to współczynniki ściśliwości adiabatycznej rozpuszczalnika i roztworu a n_1 i n_2 odnoszą się do liczby moli rozpuszczalnika i roztworu.

W praktyce, podobnie jak w przedstawionym wyżej przypadku pozornej objętości molowej, pozorne molowe ściśliwości adiabatyczne oblicza się z następującej zależności:

$$K_S = \frac{\kappa_S \cdot d_0 - \kappa_S^0 \cdot d}{m_s \cdot d \cdot d_0} + \frac{M \cdot \kappa_S^0}{d_0} \quad (30)$$

Występujące w tym równaniu symbole mają takie samo znaczenie jak w równaniach (8) i (29).

W większości przypadków wartości K_S zmieniają się liniowo ze wzrastającym pierwiastkiem ze stężenia, spełniając tym samym, analogiczne do równania Massona, równanie Guckera⁴¹

$$K_S = K_S^0 + S_K \sqrt{c} \quad (31)$$

gdzie S_K to doświadczalne nachylenie a K_S^0 jest graniczną wartością (przy nieskończonym rozcieńczeniu) pozornej molowej ściśliwości adiabatycznej. Czasami lepsze dopasowanie można uzyskać stosując tak zwane rozszerzone równanie Guckera:

$$K_S = K_S^0 + A_K \sqrt{c} + B_K c \quad (32)$$

gdzie A_K i B_K to współczynniki eksperymentalne.

Ekstrapolacja molowych ściśliwości do nieskończonego rozcieńczenia jest tak samo problematyczna jak w przypadku objętości molowych. Co więcej, w literaturze nie ma opracowań teoretycznych dla pozornych ściśliwości adiabatycznych. Jakkolwiek, większość autorów używa równania Guckera i zwyczajnie stosuje regresję liniową $K_S = f(c^{1/2})$ w celu otrzymania granicznych wartości K_S .

Wartości K_s^0 są addytywne, ale niestety nie istnieje żadna wiarygodna i opracowana teoretycznie metoda podziału tych wielkości na udziały jonowe, co oczywiście pozwoliłoby na lepszą interpretację jonowych granicznych pozornych ściśliwości adiabatycznych.

Obszerny przegląd literaturowy możliwych i stosowanych przez różnych autorów metod podziału K_s^0 na udziały jonowe przedstawiła w swojej rozprawie doktorskiej Koziel.⁴²

Ostatecznie, należy więc stwierdzić, że nie ma zgodności, jeśli chodzi o poprawne metody podziału pozornej molowej ściśliwości adiabatycznej na udziały jonowe. W literaturze opisano, między innymi, następujące próby podziału:

- Laliberte i Conway - metoda ekstrapolacyjna zastosowana w celu otrzymania jonowej molowej ściśliwości adiabatycznej jonów halogenkowych;⁴³
- Debashis i inni nie mogli zastosować tej samej metody, ponieważ zależność granicznych pozornych ściśliwości adiabatycznych od masy molowej bromków tetraalkiloamoniowych w DMA nie była liniowa;⁴⁴ założyli więc, że K_s^0 jonu bromkowego wynosi 0;
- Davidson i inni, założyli, że graniczna ściśliwość jonu tetrafenyloboranowego wynosi 0;⁴⁵ ich propozycja oparta była na przyrównaniu różnych własności jonów Ph_4P^+ oraz BPh_4^- (metoda elektrolitu wzorcowego);
- Lankford i inni użyli tej samej metody, co wyżej;⁴⁶
- Singh i inni zaproponowali podobny model, ale oparty na Bu_4NBPh_4 .⁴⁷

Dalsza dyskusja metod podziału dotyczących wszystkich wielkości termodynamicznych badanych przeze mnie przedstawiona zostanie w części „Opracowanie i dyskusja wyników”.

2.3 Pojemność cieplna

Entalpia każdej substancji w miarę wzrostu temperatury wzrasta. Dla procesu zachodzącego przy stałym ciśnieniu definiuje się izobaryczną pojemność cieplną:

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (33)$$

Pojemność cieplna roztworu może być przedstawiona jako następujące wyrażenie:

$$c_p = n_1 \left(\frac{\partial C_{p,1}}{\partial n_1} \right)_{n_2,p,T} + n_2 \left(\frac{\partial C_{p,2}}{\partial n_2} \right)_{n_1,p,T} \quad (34)$$

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

gdzie n_i to liczba moli, a $C_{p,i}$ to cząstkowa molowa pojemność cieplna składnika, a wskaźniki 1 i 2 odnoszą się odpowiednio do rozpuszczalnika i roztworu.

Dla czystego rozpuszczalnika

$$c_{p,0} = n_1 C_{p,1} \quad (35)$$

gdzie $C_{p,1}$ to molowa pojemność cieplna rozpuszczalnika.

Analogicznie do molowych pozornych objętości i ściśliwości adiabatycznych, pozorna molowa pojemność cieplna zdefiniowana jest za pomocą równania:

$$C_p = \frac{c_p - c_{p,0}}{n_2} \quad (36)$$

i może być obliczona w oparciu o pomiary c_p i $c_{p,0}$.

Jednostką pojemności cieplnej pisanej małą literą "c_p" w równaniach 33-36 jest JK⁻¹. Jednakże, aby uniknąć pomyłki przy wprowadzeniu ciepła właściwego (w JK⁻¹g⁻¹), dla którego będę używała tego samego symbolu, za każdym razem zaznaczę stosowaną jednostkę. Symbol C_p pisany wielką literą oznacza pozorną pojemność cieplną (w JK⁻¹mol⁻¹).

W praktyce, pozorne molowe pojemności cieplne oblicza się z następującej zależności:

$$C_p = M_2 c_p + [1000(c_p - c_{p,0})/m] \quad (37)$$

gdzie c_p to ciepło właściwe w JK⁻¹g⁻¹, indeks 0 odnosi się do czystego rozpuszczalnika, M_2 to masa molowa substancji rozpuszczonej (g mol⁻¹), a m to molalność (mol kg⁻¹_{rozpuszczalnika}) roztworu.

Aby otrzymać standardowe cząstkowe molowe pojemności cieplne, podobnie jak w przypadku wcześniej opisanych wielkości termodynamicznych, należy zastosować ekstrapolację pozornych molowych pojemności cieplnych do nieskończonego rozcieńczenia. Kolejny raz, wydaje się, że na chwilę obecną, najlepszym rozwiązaniem równanie analogiczne do równania Massona, to jest,:

$$C_p = C_p^0 + S_C \sqrt{c} \quad (38)$$

gdzie S_C to doświadczalny współczynnik kierunkowy.

W przypadku rozpuszczalników dla których wyznaczone są zależności temperaturowe stałej dielektrycznej, można stosować odpowiednią pochodną równania Debye'a-Hückle'a i wykorzystać równanie

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

$$C_p = C_p^0 + A_C \sqrt{c} \quad (39)$$

gdzie A_C to teoretyczne nachylenie wynikające z granicznego równania Debye'a-Hückle'a dane równaniem:⁴⁸⁻⁵⁰

$$A_C = w^{3/2} R A_\gamma f \quad (40)$$

w którym

$$w = 1/2 \sum_i v_i z_i^2 \quad (41)$$

to znany z poprzednich równań współczynnik wartościowości elektrolitu, zaś

$$A_\gamma = \frac{e_0^2 N_A}{RT(8\pi\epsilon_0\epsilon)} \left(\frac{2 \cdot 10^3 N_A^2 e_0^2 d_0}{\epsilon_0 \epsilon RT} \right)^{1/2} \quad (42)$$

jest stałą występującą w granicznym równaniu Debye'a-Hückle'a. Symbol d_0 oznacza gęstość czystego rozpuszczalnika, reszta symboli została wyjaśniona w równaniu (15).

Wielkość oznaczona symbolem f została wprowadzona przez La Mer'a i Cowperthwaite'a i jest zdefiniowana jako:^{33, 49}

$$f = 1 + 2 \frac{T}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} + 5 \left(\frac{T}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)^2 - 2 \frac{T^2}{\epsilon} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial T^2} + 2 \frac{T^2}{V\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial T} + \frac{2}{3} \frac{T}{V} \frac{\partial V}{\partial T} + \left(\frac{T}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)^2 - \frac{2}{3} \frac{T^2}{V} \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \quad (43)$$

gdzie V to objętość molowa rozpuszczalnika.

Ze względu na to, że zakres stężeń dla którego spełnione jest graniczne prawo Debye'a-Hückle'a (DHLL) w przypadku pomiarów kalorymetrycznych jest niedostępny eksperymentalnie, dlatego proste równanie (39) należy zastąpić rozszerzonym równaniem :

$$C_p = C_p^0 + A_C \sqrt{c} + B_C c \quad (44)$$

w którym występuje stała doświadczalna B_C zależna od rodzaju elektrolitu w danej temperaturze.

2.3.1 Otrzymywanie standardowych jonowych pojemności cieplnych

Tak jak w przypadku cząstkowych molowych objętości, V^0 , oraz ściśliwości, K_S^0 , wartości C_p^0 (jon) dostarczają cennych informacji o oddziaływaniach jonów na strukturę i właściwości roztworu. Niestety, tak jak w przypadku ściśliwości, ciągle jeszcze nie istnieją

dostatecznie wiarygodne, mające oparcie w teorii, metody podziału C_p^0 na udziały jonowe. Oprócz prac Abrahama i Marcusa,^{51, 52} którzy zastosowali metodę elektrolitu wzorcowego oraz Frencha i Crissa,⁵³ którzy włączyli wpływ ładunku do tej samej metody, nie istnieją praktycznie żadne podstawy teoretyczne stosowanych metod.

Większość autorów dla wygody dostosowało metody podziału stosowane dla V^0 i w literaturze spotkać można następujące podejścia:

1. Metoda Conway'a i innych polegająca na ekstrapolacji zależności $C_p^0(R_4NX)$ od masy molowej kationów R_4N^+ .³²
2. Metoda elektrolitu odniesienia uwzględniając wpływ ładunku lub go pomijając.⁵¹⁻⁵⁷
3. Metoda odpowiedniości Crissa i Cobble'a.⁵⁸
4. Metoda Jolicoeur'a i innych⁵⁹ polegająca na porównaniu $C_p^0(Ph_4P^+)$ oraz $C_p^0(BPh_4^-)$ do $4/3 C_p^0(Ph_3CH)$.^{54, 56}
5. Metoda Noyesa oparta na założeniu, że $C_p^0(K^+) = C_p^0(F^-)$.⁶⁰

Niektórzy autorzy przyjmowali obliczoną za pomocą różnych metod średnią wartość $C_p^0(jon)$,^{54, 56} podczas gdy inni zakładali wartość $C_p^0(jon)$ dla danego jonu i obliczali pozostałe wartości $C_p^0(jon)$ w oparciu o zasadę addytywności.⁶¹

Wydaje się, że metodą podziału wzbudzającą najmniej kontrowersji jest, i to po raz kolejny, metoda podziału oparta o elektrolit wzorcowy wykorzystująca dwa znane już równania:

$$\begin{cases} C_p^0(\text{kation})/C_p^0(\text{anion}) = 1 \\ C_p^0(\text{kation}) + C_p^0(\text{anion}) = C_p^0(\text{elektrolit}) \end{cases} \quad (45)$$

i właśnie ta metoda jest stosowana w niniejszej pracy.

2.3.2 Teoretyczna interpretacja $C_p^0(jon)$

Na poziomie molekularnym pojemność cieplna jest postrzegana jako miara wkładu wszystkich obecnych wiązań do magazynowania energii. Jest oczywistym, że w roztworze, w którym liczba wiązań jest bardzo duża, taka interpretacja jest skomplikowana i zdecydowanie niejednoznaczna.⁶²

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Jak wcześniej wspomniałam, c_p^0 jest zdefiniowana jako pochodna temperaturowa entalpii. Może być również przedstawiona jako pochodna temperaturowa entropii:

$$c_p^0 = \left(\frac{\partial H^0}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S^0}{\partial T} \right)_p \quad (46)$$

Z tego, że entropia jest miarą uporządkowania wynika zaś, że wartości c_p^0 ($J K^{-1}$) są bardzo czułe na zmiany struktury roztworów, a to, że entropia sama w sobie jest pochodną potencjału chemicznego czyni interpretację c_p^0 bardzo trudną i złożoną. Biorąc powyższe rozważania pod uwagę, można zrozumieć, dlaczego na chwilę obecną jest tak mało opracowań teoretycznych dla tej niezwykle ważnej wielkości termodynamicznej.

Model Franka i Wena³⁷ dotyczy cząstkowej molowej pojemności cieplnej jonu w wodnych roztworach i może być przedstawiony następująco:

$$C_p^0(\text{jon}) = C_p^0(\text{int}) + C_p^0(\text{str}) \quad (47)$$

gdzie $C_p^0(\text{int})$ to tak zwana wewnętrzna pojemność cieplna jonu a $C_p^0(\text{str})$ to udział uwzględniający strukturę roztworu.

Abraham i inni^{51, 52} próbowali wyjaśnić pojemności cieplne solwatacji w wodzie i metanolu biorąc pod uwagę pojemność cieplną obojętnej substancji rozpuszczonej (o wielkości takiej samej jak jon), człon związany z elektrostrycją i człon konfiguracyjny.

Frank i Wen użyli współsferycznego modelu Gurney'a⁶³ aby wyodrębnić warstwy hydratacyjne wokół jonu i podzielić je na trzy sfery, warstwę A, która jest najbliższej jonu i w której cząsteczki wody są zorientowane i unieruchomione przez jon; warstwę B, gdzie struktura wody jest zaburzona oraz warstwę C, która składa się z normalnych wolnych cząsteczek wody. Trzeba zauważyć, że w porównaniu ze schematem hydratowanego kationu przedstawionym w rozdziale 1.2, sfery B i C są połączone w jedną a mianowicie B. Wyróżnić więc można jony budujące lub burzące strukturę rozpuszczalnika w zależności od tego czy dominuje sfera A czy B, a to w konsekwencji będzie decydować o udziale czynnika strukturalnego, $C_p^0(\text{str})$, w wartości $C_p^0(\text{jon})$. Udział ten będzie dodatni dla jonu budującego strukturę, a ujemny dla jonu burzącego strukturę rozpuszczalnika. W oparciu o tą zasadę jony Li^+ , Mg^{2+} oraz F^- zostały sklasyfikowane jako budujące, podczas gdy K^+ , Cs^+ , Rb^+ i pozostałe jony halogenkowe jako jony burzące strukturę.

Powyższy model zastosowali Choi i Criss³² oraz Shin i Criss⁶⁴ aby wyjaśnić C_p^0 (jon) w metanolu i DMF. De Visser i Somsen^{65, 66} również użyli tego modelu aby zinterpretować uzyskane przez nich wartości C_p^0 (jon) w DMF, formamidzie i NMA.

3 Badania spektroskopowe metodą Dielektrycznej Spektroskopii Relaksacyjnej

W poprzednich rozdziałach omówiłam pokrótce podstawowe wielkości termodynamiczne będące źródłem informacji o solwatacji i asocjacji jonów w roztworach. Interpretacja tych wielkości nie jest jednak jednoznaczna i prosta. Aby ją umożliwić lub przynajmniej ułatwić, dodatkowe techniki doświadczalne powinny być stosowane, aby zweryfikować poprawność wniosków wyciągniętych z wyników otrzymanych na drodze termodynamicznej.

Szczególnie dobrą, czułą i uniwersalną metodą badania właściwości jonów w roztworach jest dielektryczna spektroskopia relaksacyjna (DRS). Spektroskopia dielektryczna polega na badaniu odpowiedzi substancji na przyłożone pole elektryczne. Prawidłowa analiza i interpretacja wyników otrzymanych za pomocą DRS umożliwia uzyskanie charakterystyki strukturalnej różnorodnych układów.

3.1 Zasady Dielektrycznej Spektroskopii Relaksacyjnej

DRS polega na badaniu, zapisie i analizie reakcji substancji, a ściślej zmian jej polaryzacji, $\vec{P}(t)$, na zewnętrzne zmienne pole elektryczne o natężeniu $\vec{E}(t)$. Pomiary takie realizuje się w dwóch dziedzinach, to jest jako funkcję czasu (t) lub częstotliwości (ν) przykładanego pola harmonicznego. Technika ta pozwala badać procesy dynamiczne w bardzo szerokiej skali czasowej, od dziesiątek femtosekund do godzin, co w skali częstotliwości odpowiada przedziałowi od dalekiej podczerwieni (THz) do mHz. Jest to więc uniwersalna technika badawcza znajdująca zastosowanie w wielu różnych dziedzinach nauki.

Przedstawione niżej wprowadzenie do tematu dielektrycznej spektroskopii relaksacyjnej jest oparte na znakomitej pracy profesora Buchnera z Regensburga.⁶⁷

Polaryzację niemagnetycznej próbki możemy rozdzielić na trzy składowe:

1. W przypadku każdej próbki, niezależnie od rodzaju cząsteczek, występuje polaryzacja indukowana będąca skutkiem wewnątrzcząsteczkowych deformacji zaburzeń ładunków pod wpływem pola elektrycznego, tak lokalnego jak i zewnętrznego. Ze względu na jej związek z ruchem cząsteczek składowa ta ulega szybkim fluktuacjom. Z tego więc względu w większości zastosowań DRS można przyjąć, że pozostaje ona w równowadze z zewnętrznym polem. Można wykazać, że między polaryzacją indukowaną a względną przenikalnością elektryczną substancji ($\epsilon_\infty = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \epsilon$), istnieje związek:

$$\vec{P}_a = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)\vec{E} \quad (48)$$

2. Cząsteczki posiadające trwały moment dipolowy, μ_k , ulegają orientacji w polu elektrycznym o natężeniu \vec{E} , a przeciwdziałają temu ruchy cieplne. W stanie równowagi składowa ta, to jest polaryzacja orientacyjna, \vec{P}_μ , dana jest równaniem:

$$\vec{P}_\mu = \epsilon_0(\epsilon - \epsilon_\infty)\vec{E} \quad (49)$$

w którym ϵ oznacza względną przenikalność dielektryczną próbki. Jest oczywistym, że dla substancji niepolarnych $\epsilon = \epsilon_\infty$. Równowaga między \vec{P} i \vec{E} jest osiągana tylko dla wolno zmieniających się pól. W miarę wzrostu częstotliwości dipole molekularne nie są w stanie nadążyć za polem bez opóźnienia wynikającego z międzycząsteczkowych sił tarcia. Formalnie jest to wyrażone funkcją odpowiedzi, $\epsilon'(\nu)$, która w dziedzinie częstotliwości może być przedstawiona jako krzywa dyspersji przenikalności dielektrycznej od pewnej wartości statycznej ϵ do ϵ_∞ przy $\nu \rightarrow \infty$. Towarzyszy temu rozproszenie energii w całym szerokim zakresie częstotliwości. Zjawisko to jest przedstawiane jako widmo stratności dielektrycznej, $\epsilon''(\nu)$. Obie wyżej wymienione wielkości, to jest ϵ' oraz ϵ'' , stanowią tak zwane widmo zespolonej przenikalności próbki (z ang. *complex permittivity spectrum*):

$$\hat{\epsilon}(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu) \quad (50)$$

które zawiera całą informację o oddziaływaniach promieniowania elektromagnetycznego na niemagnetyczną, nieprzewodzącą próbką.

3. Trzecia składowa polaryzacji próbki to udział związany z migracją nośników ładunku, takich jak jony, pod wpływem pola elektrycznego. Jest to składowa typowa dla próbek przewodzących. Formalnie, udział ten może być wyrażony przez złożone przewodnictwo elektryczne, $\hat{\kappa}(\nu)$. Z równania Maxwella wynika, że tylko uogólniona przenikalność:

$$\hat{\eta}(\nu) = \hat{\epsilon}(\nu) + \frac{\hat{\kappa}(\nu)}{i2\pi\nu\epsilon_0} \quad (51)$$

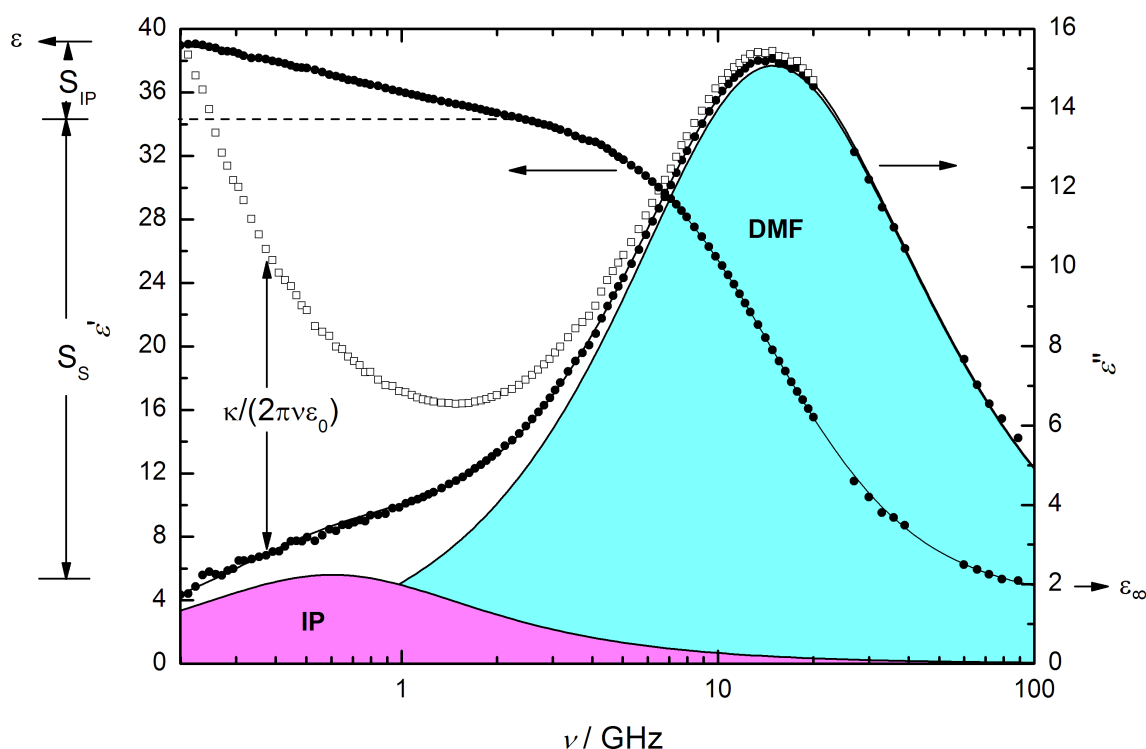
może być wyznaczona za pomocą DRS.^{68, 69} Jakkolwiek, dane eksperymentalne wskazują na to, że dla roztworów elektrolitów dyspersja $\hat{\kappa}$ jest na tyle mała, że możemy przyjąć:

$$\eta'(\nu) = \epsilon'(\nu) \quad (52)$$

$$\eta''(\nu) = \epsilon''(\nu) + \frac{\kappa}{i2\pi\nu\epsilon_0} \quad (53)$$

gdzie $\kappa = \lim_{\nu \rightarrow 0} \kappa'(\nu)$ to przewodnictwo elektryczne wyznaczone w quasi-statycznych warunkach.^{70, 71}

Rysunek 4 przedstawia typowe złożone widmo dla roztworu elektrolitu (wyniki własne). Ogólnie patrząc, widmo jest zdominowane przez udział rozpuszczalnika w rejonie kilkudziesięciu gigaherców (DMF na Rys. 4), na który wpływ wywierają oddziaływania jon-rozpuszczalnik. Dodatkowo, udział substancji rozpuszczonej wynikający z istnienia par jonowych, może się uwidocznić w okolicy kilkuset megaherców. Na rysunku przedstawiony jest również wpływ przewodnictwa elektrycznego na η'' . Z ostatniego równania wynika dość oczywisty wniosek, że κ dominuje przy niskich częstotliwościach, a skoro $\lim_{\nu \rightarrow 0} \epsilon''(\nu) = 0$, to określa minimalną wartość częstotliwości, przy której $\hat{\epsilon}(\nu)$ może być jeszcze w wiarygodny sposób wyznaczona. Należy dodać, że w przypadku stężonych roztworów wpływ κ jest na tyle duży, że może utrudniać, a nawet i uniemożliwiać, wykrywanie i analizowanie innych procesów relaksacyjnych.⁶⁷



Rysunek 4. Dielektryczne widmo złożone z części prawdziwej, $\epsilon'(\nu)$, oraz urojonej, $\epsilon''(\nu)$, dla roztworu $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ w DMF w 25 °C o stężeniu $0.0511 \text{ mol dm}^{-3}$. Wyniki eksperymentalne są dopasowane za pomocą superpozycji jednego procesu relaksacyjnego Debye'a i jednego procesu opisanego równaniem Cole-Davidson (wyniki własne).

3.2 Empiryczne modele relaksacyjne i ich dopasowanie do danych eksperymentalnych

Otrzymane widmo dielektryczne zespolonej przenikalności $\hat{\epsilon}(\nu)$ w dziedzinie częstotliwości jest poddawane szczegółowej analizie w celu znalezienia dopasowania odpowiedniego modelu lub, znacznie częściej, superpozycji kilku modeli relaksacyjnych opisujących różne zachodzące w roztworze procesy. Empiryczne modele relaksacyjne zostaną omówione w następnych podrozdziałach. Procedura prowadząca do wyboru poprawnego modelu powinna spełniać kilka logicznych i podstawowych zasad. Nade wszystko, używane parametry relaksacji, czas i amplituda, muszą mieć sens fizyczny, muszą odpowiadać zachodzącym w roztworach procesom. Podstawowe kryterium dopasowania jest proste. Wariancja dopasowania, χ^2 , określona wzorem:

$$\chi_r^2 = \frac{1}{2m-n} \sum \left[(\varepsilon'_i - \varepsilon'_{i,\text{calc}})^2 + (\varepsilon''_i - \varepsilon''_{i,\text{calc}})^2 \right] \quad (54)$$

powinna być jak najmniejsza. W równaniu (54) m oznacza liczbę trójek takich samych wartości obliczonego parametru, n to liczba parametrów dopasowania, symbole ε'_i oraz $\varepsilon'_{i,\text{calc}}$ to doświadczalne i obliczone wartości przenikalności elektrycznej.

Co więcej, liczba procesów relaksacyjnych powinna być w granicach rozsądku niewielka a model nie powinien ulegać zasadniczym zmianom związanym ze zmianami stężenia albo temperatury, chyba że istnieją ku temu racjonalne powody.

Do opisu zachowania wielu układów można zastosować więcej niż jeden proces relaksacyjny otrzymując zbliżone wielkości wartości wariancji χ_r^2 . Model relaksacyjny zależy również od zakresu częstotliwości i precyzji otrzymanych wyników, gęstości punktów oraz, jak wcześniej zaznaczone, od doświadczalnej poprawki na przewodnictwo elektryczne, które nie jest zawsze identyczne ze zmierzonym κ .

Analizę uzyskanych wyników przeprowadzano za pomocą programu MWFIT opartego na metodzie Levenberga i Marquardta.⁷²

3.2.1 Model Debye'a

Równanie Debye'a⁷³ jest najprostszą próbą opisu widma dielektrycznego cieczy. Opiera się ono na założeniu, że obniżenie wartości polaryzacji przy braku zewnętrznego pola elektrycznego jest proporcjonalny do samej polaryzacji.⁷⁴ Równanie to dane jest wzorem:

$$\hat{\varepsilon}(\nu) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1 + i\nu\tau} \quad (55)$$

w którym można wyodrębnić część rzeczywistą

$$\varepsilon'(\nu) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1 + \nu^2\tau^2} \quad (56)$$

i urojoną

$$\varepsilon''(\nu) = \nu\tau \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1 + \nu^2\tau^2} \quad (57)$$

Krzywa dyspersji, to jest zależność $\varepsilon' = \varepsilon'(\ln(\nu))$, jest monotonicznie malejącą funkcją, podczas gdy krzywa absorpcji, $\varepsilon'' = \varepsilon''(\ln(\nu))$, jest symetrycznym pasmem osiągającym maksimum dla $\nu = 1/2\pi\tau$.

3.2.2 Rozszerzenia równania Debye'a

Dla wielu złożonych układów użycie równania Debye'a opartego na założeniu jednego tylko procesu i jednego czasu relaksacji nie pozwala na uzyskanie zadawalającego opisu widma. Zaproponowano więc ciągły rozkład czasów relaksacji $g(\tau)$,^{68, 69} a ze względów praktycznych używa się skali logarytmicznej $G(\ln\tau)$. Zakłada się, że jeden krok dyspersyjny odpowiada tylko jednemu procesowi relaksacji. Złożona przenikalność może być wówczas wyrażona jako:

$$\hat{\varepsilon}(\nu) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{G(\ln \tau')}{(1 + i\nu\tau')} d \ln \tau' \quad (58)$$

z normalizacją

$$\int_0^{\infty} G(\ln \tau') d \ln \tau' = 1 \quad (59)$$

Niestety, $G(\ln\tau)$ nie może być wyznaczony z wyników w bezpośredni sposób. Wprowadzono więc pewne empiryczne parametry uwzględniające szerokość i kształt rozkładu. Najpopularniejsze równania zostaną przedstawione w dalszej części pracy.

Równanie Cole-Cole

Wprowadzenie do równania Debye'a empirycznego parametru $\alpha \in <0;1>$ przekształca to równanie w równanie Cole-Cole.^{75, 76}

$$\hat{\varepsilon}(\nu) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\nu\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (60)$$

Jest ono oparte na symetrycznym rozkładzie czasu relaksacji wokół środka ciężkości τ_0 i opisuje symetryczne krzywe dyspersji i absorpcji. W porównaniu do modelu Debye'a, krzywe dyspersji są spłaszczone, a krzywe absorpcji spłaszczone oraz rozszerzone. Nie trzeba uzasadniać tego, że gdy $\alpha = 0$ równanie Cole-Cole staje się równaniem Debye'a.

Równanie Cole-Davidson

W przypadku, gdy rozkład czasu relaksacji jest asymetryczny, wykorzystuje się model opisany równaniem Cole-Davidson z parametrem $\beta \in < 0; 1 >$

$$\hat{\epsilon}(\nu) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{(1 + i\nu\tau_0)^{\beta}} \quad (61)$$

Dla $\beta = 1$, równanie to staje się równaniem Debye'a.

Równanie Havriliak-Negami

Równanie Havriliak-Negami pozwala opisać widma rozkładu czasu relaksacji, które są szerokie oraz asymetryczne. Można to osiągnąć poprzez wprowadzenie parametrów α i β do zależności Debye'a:⁷⁷

$$\hat{\epsilon}(\nu) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{(1 + (i\nu\tau_0)^{1-\alpha})^{\beta}} \quad (62)$$

W przypadku gdy $\alpha = 0$ oraz $\beta = 1$, równanie Havriliak-Negami przybiera znaną już postać i staje się równaniem Debye'a.

3.2.3 Superpozycja kilku procesów relaksacyjnych

Chcąc uzyskać zadawalający opis i tym samym wyjaśnienie zjawisk zachodzących w roztworze w przypadku gdy zachodzi więcej procesów relaksacyjnych, należy zastosować kilka z powyższych równań jednocześnie. Złożoną przenikalność można wówczas przedstawić jako superpozycję n pojedynczych procesów:⁷⁸

$$\hat{\epsilon}(\nu) = \sum_{k=1}^n \frac{S_k}{(1 - (i2\pi\nu\tau_k)^{1-\alpha_k})^{\beta_k}} + \epsilon_{\infty} \quad (63)$$

biorąc przy tym pod uwagę, że:

$$\epsilon - \epsilon_{\infty} = \sum_{k=1}^n (\epsilon_k - \epsilon_{\infty,k}) = \sum_{k=1}^n S_k \quad (64)$$

$$\epsilon_{\infty,k} = \epsilon_{k+1} \quad (65)$$

Poszczególne procesy traktujemy jako liniowo niezależne od siebie. Każdy proces charakteryzowany jest przez rozkład czasu relaksacji oraz amplitudę dyspersji S_k .

3.3 Mikroskopowe modele relaksacyjne

W rozdziale tym przedstawione zostaną związki między opisem na poziomie mikroskopowym a opisem na poziomie makroskopowym poprzez dyskusję modeli relaksacyjnych na skalę mikroskopową bez rozważania molekularnej struktury cieczy.

Równanie Onsagera

Model Onsagera^{68, 69, 79} opisuje polaryzację dielektryczną mieszaniny dipoli. Oparty jest na opisie traktującym środowisko w którym możliwa jest reorientacja dipoli jako kontinuum dielektryczne. W równaniu

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)\varepsilon_0}{3\varepsilon} = \sum_k \frac{\rho_k}{1 - \alpha_k f_k} \left(\alpha_k + \frac{1}{3k_B T} \cdot \frac{\mu_{\text{eff},k}^2}{1 - \alpha_k f_k} \right) \quad (66)$$

ρ_k to gęstość cząstki, α_k polaryzowalność kontinuum, f_k to współczynnik pola oddziaływania (z ang. *reaction field factor*), a $\mu_{\text{eff},k}$ to efektywny moment dipolowy indywiduów k.

W przypadku jednoskładnikowej dipolarnej cieczy, wykazującej jeden tylko stopień dyspersji w widmie dielektrycznym, powyższa zależność jest uproszczona do:

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon(\varepsilon_\infty + 2)^2} = \frac{\rho \mu_{\text{eff}}^2}{9\varepsilon_0 k_B T} \quad (67)$$

Równanie Cavella

Równanie Cavella jest rozszerzeniem zależności Onsagera na układy w których zachodzi więcej procesów relaksacyjnych. Dla układu sferycznych cząstek w którym zachodzi k procesów równanie (66) przybiera postać:⁸⁰

$$\frac{2\varepsilon + 1}{\varepsilon} \cdot (\varepsilon_k - \varepsilon_{\infty,k}) = \frac{N_A c_k}{k_B T \varepsilon_0} \cdot \frac{\mu_{\text{eff},k}^2}{(1 - f_k \alpha_k)^2} \quad (68)$$

Tutaj f_k definiuje współczynnik oddziaływania pola dla kulistej wolnej przestrzeni o promieniu a_k .^{68, 69}

$$f_k = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 a_k^3} \cdot \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \quad (69)$$

Założenie o sferyczności cząsteczek jest często grubym przybliżeniem. Dla wielu cząsteczek, znacznie lepszy opis uzyskuje się zakładając, że są one elipsoidami o półosiach $a_k > b_k > c_k$. W tym przypadku spełnione jest następujące równanie:^{68, 69, 81}

$$\frac{\varepsilon + A_k(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \cdot S_k = \frac{N_A c_k}{3k_B T \varepsilon_0} \cdot \frac{\mu_{\text{eff},k}^2}{(1 - f_k \alpha_k)^2} \quad (70)$$

Powyższe równanie przedstawia powiązanie pomiędzy amplitudą dyspersji S_k , stężeniem c_k oraz efektywnym momentem dipolowym $\mu_{\text{eff},k}$ ulegających relaksacji cząsteczek k . W tym przypadku α_k odzwierciedla polaryzowalność, f_k współczynnik oddziaływania pola, podczas gdy A_k to parametr opisujący odchylenie od sferycznego kształtu. Dla cząsteczek elipsoidalnych słuszne są następujące zależności:⁸²

$$f_k = \frac{3}{4\pi\varepsilon_0 a_k b_k c_k} \cdot \frac{A_k(1 - A_k)(\varepsilon - 1)}{\varepsilon + (1 - \varepsilon)A_k} \quad (71)$$

oraz

$$A_k = \frac{a_k b_k c_k}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a_k^2)^{3/2} (s + b_k^2)^{1/2} (s + c_k^2)^{1/2}} \quad (72)$$

W szczególnym przypadku wydłużonej elipsoidy obrotowej o półosiach a_k oraz $b_k = c_k$, który może być zastosowany do opisu par jonowych, Scholte⁸² zaproponował rozwiązanie w postaci następującego równania:

$$A_k = -\frac{1}{p_k^2 - 1} + \frac{p_k}{(p_k^2 - 1)^{3/2}} \ln(p_k + \sqrt{p_k^2 - 1}), \quad p_k = \frac{a_k}{b_k} \quad (73)$$

Równanie Kirkwooda-Fröhlicha

Mechanika statystyczna umożliwia rozważanie wpływu specyficznych oddziaływań międzycząsteczkowych. W ten sposób charakterystyka molekularna może być interpretowana na poziomie właściwości makroskopowych. Teoria ta oparta jest na modelu dipola, którego orientacja skorelowana jest z orientacją dipoli tworzących jego otoczenie. Model ten prowadzi do równania Kirkwooda-Fröhlicha:

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon(\varepsilon_\infty + 2)^2} = \frac{\rho \mu_{\text{eff}}^2}{9\varepsilon_0 k_B T} \cdot g \quad (74)$$

gdzie g to współczynnik Kirkwooda odzwierciedlający oddziaływania między cząsteczkami. Wartości $g > 1$ odpowiadają równoległej wypadkowej orientacji dipoli, podczas gdy $g < 1$ wskazują na wypadkową orientację o charakterze antyrównoległym.^{83, 84}

Model rozproszenia obrotowego Debye'a

W modelu rozproszenia obrotowego Debye'a układ jest postrzegany jako zbiór sztywnych, sferycznych dipoli wolno obracających się w przestrzeni. To prowadzi do częstych nieskorelowanych kolizji zmieniających orientację oddziaływujących dipoli. Zjawisko takie bywa określane jako rozproszenie orientacji dipoli.⁷³

Zastosowanie tego modelu umożliwiło Debye'owi zinterpretowanie ruchów Browna z jednoczesnym uwzględnieniem obrotu cząsteczek. Wymagało to kilku poważnych uproszczeń i przybliżeń, między innymi dotyczących oddziaływań między dipolami.

W interesującym nas przypadku model powyższy prowadzi do wzoru opisującego związek między funkcją korelacji dipoli $\gamma(t)$ a mikroskopowym czasem relaksacji τ_s , który ma postać:

$$\gamma(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \quad (75)$$

Czas relaksacji jest zaś funkcją współczynnika tarcia ζ :

$$\tau_s = \frac{\zeta}{2k_B T} \quad (76)$$

Z prawa hydrodynamiki opisujących obrót kuli w lepkim ośrodku, kolejne przybliżenie, wynika równanie Stokesa-Debye'a-Einsteina

$$\tau_s = \frac{3V\eta'}{k_B T} \quad (77)$$

gdzie V to objętość kuli, a η' oznacza współczynniki lepkości dynamicznej medium, w tym przypadku jest to lepkość mikroskopowa. Należy pamiętać, że w większości przypadków wielkości te, to jest lepkość mikroskopowa i lepkość makroskopowa, różnią się od siebie. Innymi słowy, lepkość wody w sferze koordynacyjnej hydratowanych cząsteczek różni się od wartości lepkości wody w jej masie (*bulk solvent*). Aby te różnice uwzględnić do powyższego równania wprowadzono trzy dodatkowe parametry:⁸⁵

$$\tau_s = \frac{3V\eta'}{k_B T} f_{stick} C + \tau_s^0 \quad (78)$$

Współczynnik kształtu, f_{stick} , uwzględnia odchylenie kształtu cząsteczki od kształtu kulistego. W przypadku cząsteczki kulistej gdy otoczka solwatacyjna wokół cząsteczki ma taką samą prędkość jak sama cząsteczka, to jest gdy nie ma zjawiska określanego jako poślizg (*perfect stick*) współczynnik kształtu $f_{stick} = 1$. Lepkość mikroskopowa jest zaś skorygowana przy pomocy parametru tarcia C , przyjmującego wartości w zakresie od 1, gdy nie poślizgu, do $C = 1 - f_{stick}^{-2/3}$, gdy otoczka solwatacyjna ma inną prędkość niż cząsteczka, to jest gdy występuje poślizg (*slip*). Parametr τ_s^0 jest empiryczną wielkością, która może być rozumiana jako korelacyjny czas swobodnej rotacji.

Mikroskopowy i makroskopowy czas relaksacji

Zależność między dostępnym eksperymentalnie czasem relaksacji, τ , a mikroskopowym czasem relaksacji, τ_s , odgrywa podstawową rolę w interpretacji widm DRS. Zaproponowano wiele teoretycznych rozwiązań tego problemu. Debye zaproponował następujące wyrażenie:⁷³

$$\tau = \frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \cdot \tau_s \quad (79)$$

oparte na założeniu o polu Lorentza jako wewnętrznym polu. Podejście to nie jest właściwe dla polarnych dielektryków i może być użyte tylko dla układów niepolarnych.

Dla przypadku czystej dyfuzji rotacyjnej Powles⁸⁶ i Glarum⁸⁷ zaproponowali związek między makroskopowym i mikroskopowym czasem relaksacji mający następującą postać:

$$\tau = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_\infty} \cdot \tau_s \quad (80)$$

Zastosowanie powstałych na gruncie mechaniki statystycznej zasad korelacji między stanami makro-mikro (z ang. *corresponding macro-micro correlation theorem*)⁸⁸⁻⁹⁰ doprowadziło do bardziej ogólnego równania mającego postać:

$$\tau = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_\infty} \cdot \frac{g}{\dot{g}} \cdot \tau_s \quad (81)$$

gdzie g to współczynnik korelacji Kirkwood'a, a symbol \dot{g} oznacza współczynnik korelacji dynamicznej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Następująca część rozprawy dotyczy warunków, technik doświadczalnych jak i materiałów używanych w trzech laboratoriach, w których wszystkie eksperymenty były zrealizowane. Część dotycząca materiałów obejmuje wszystkie badane sole i rozpuszczalnik, bez wyszczególnienia miejsca, ponieważ albo używane materiały były tego samego pochodzenia (producent, czystość), albo sporządzano i oczyszczano je w taki sam sposób. Część dotycząca samych eksperymentów opisana jest w sposób chronologiczny, tzn. zaczynając od opisu doświadczeń wykonanych kolejno w Katedrze Chemii Fizycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej (gęstość, prędkość rozchodzenia się fal dźwiękowych w roztworach), w laboratorium Uniwersytetu Murdoch w Perth (gęstość, pojemność cieplna, pomiary dielektryczne za pomocą VNA) i w laboratorium Uniwersytetu w Regensburgu (gęstość, przewodnictwo elektryczne, pomiary dielektryczne za pomocą interferometrów).

4 Badane elektrolity i rozpuszczalnik

4.1 Sole tetraalkiloamoniowe oraz sole elektrolitu wzorcowego

Większość z soli tetraalkiloamoniowych oraz elektrolitów odniesienia jest komercyjnie dostępna i została zakupiona w kilku renomowanych firmach takich jak między innymi Sigma-Aldrich czy Fluka. Wszystkie sole z wymienionej grupy, ich nazwy, wzory chemiczne lub potoczne, czystość lub sposób oczyszczania oraz warunki suszenia są zestawione w Tabeli 3. Wszystkie sole po wysuszeniu a przed użyciem były przechowywane w ekzykatorach, zwykłych lub próżniowych, nad P_2O_5 .

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Tabela 3. Sposoby i warunki oczyszczania oraz osuszania soli tetraalkiloamoniowych i soli elektrolitu wzorcowego.

nazwa	wzór	pochodzenie i czystość	suszenie	Uwagi	
nadchloran amonu	NH_4ClO_4	BDH, analityczny stopień czystości	próżnia, temp. pokojowa	-	
nadchloran tetrametyloamoniowy	$(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$ Me_4NClO_4	Fluka, elektrochemiczny stopień czystości	próżnia, 40 °C	-	
nadchloran tetraetyloamoniowy	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ Et_4NClO_4			-	
nadchloran tetrapropyloamoniowy	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NClO}_4$ Pr_4NClO_4			-	
nadchloran tetrabutylamoniowy	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ Bu_4NClO_4			-	
bromek tetrapentyloamoniowy	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{NBr}$ Pe_4NBr			-	
bromek tetraheksyloamoniowy	$(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{NBr}$ Hx_4NBr			-	
bromek tetraheptyloamoniowy	$(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{NBr}$ Hp_4NBr			-	
bromek tetrafenylofosfoniowy	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PBr}$ Ph_4PBr lub TPBr			próżnia, 35 °C	-
tetrafenyloboran sodu	$\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ NaBPh_4 lub NaTB				-
tetrafenyloboran tetrabutylamoniowy	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ Bu_4NBPh_4			Fluka, analityczny stopień czystości	próżnia, 30 °C
trifluorometanosulfonian tetrafenylofosfoniowy	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCF}_3\text{SO}_3$ $\text{Ph}_4\text{PCF}_3\text{SO}_3$	otrzymywany przez strącenie za pomocą Ph_4PBr i HCF_3SO_3	próżnia, 35 °C	Oczyszczanie produktu poprzez krystalizację z acetonu.	
tetrafenyloboran tetraetyloamoniowy	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ Et_4NBPh_4	otrzymywany przez strącenie za pomocą Et_4PBr i NaBPh_4		Oczyszczanie produktu poprzez krystalizację z etanolu.	

4.2 Sole metali

Następujące elektrolity: NaBr, NaClO₄, LiCl, Ba(ClO₄)₂ oraz Al(CF₃SO₃)₃ to komercyjne produkty (Sigma-Aldrich) o najwyższej dostępnej czystości. Były one wysuszone pod próżnią bezpośrednio przed użyciem jak już wcześniej opisano.^{33, 91, 92}

Trifluorometanosulfoniany sodu, potasu, magnezu, skandu(III) oraz lantanu(III) zostały otrzymane przez rozpuszczenie odpowiedniego węglanu lub tlenku w kwasie trifluorometanosulfonowym. Polegało to na dodawaniu kropli kwasu trifluorometanosulfonowego (3M, A.R. grade) do zawiesiny, odpowiednio Na₂CO₃, K₂CO₃, MgO, Sc₂O₃ lub La₂O₃, w metanolu. Powstawały w ten sposób roztwory odpowiednich trifluorometanosulfonianów w metanolu. Około 50% metanolu oddestylowano pod próżnią, a sole były wytrącane przez oziębienie i następnie sączone pod próżnią. Tak otrzymane produkty były poddawane kolejnej krystalizacji z etanolu o analitycznej czystości i suszone przez kilka dni pod próżnią w temperaturze 50 °C.

Hydratowane nadchloran litu i nadchloran wapnia były przygotowane przez neutralizację wodnych zawiesin odpowiednio Li₂CO₃ i CaCO₃ za pomocą kwasu nadchloranowego (UNIVAR, A.R. grade, 72%). Otrzymany w ten sposób LiClO₄·3H₂O był dwukrotnie rekrytalizowany z wody i po wstępnym odwodnieniu w eksykatorze próżniowym nad P₂O₅, suszony pod próżnią w temperaturze 150 °C przez 48 h. Wysuszony wstępnie pod próżnią Ca(ClO₄)₂ był dwukrotnie rekrytalizowany z suchego DMF. Tak otrzymany preparat, (solwat) został rozpuszczony w suchym DMF. Sporządzony w ten sposób roztwór był suszony za pomocą świeżo aktywowanego (320 °C, 15 h) sita molekularnego 3 Å przez dwa tygodnie przed wykonaniem pomiarów. Zawartość wody w roztworach LiClO₄ i Ca(ClO₄)₂ oszacowana metodą Karla Fischera (miareczkowanie kulometryczne) była niższa od 300 ppm.

4.3 *N,N*-dimetyloformamid

N,N-dimetyloformamid (Fluka, A.R. grade, zawartość H₂O < 1·10⁻⁴ masowo) używany na Politechnice Gdańskiej był suszony i przechowywany nad sitami molekularnymi 4 Å. Na uniwersytetach w Murdoch i Regensburgu używano DMF (Merck, A.R. grade, 99.5%), który suszono za pomocą świeżo aktywowanych sit molekularnych (3 Å). Zawartość wody nigdy nie przekraczała 200 ppm, a najczęściej była niższa od 100 ppm. Zawartość wody

w rozpuszczalniku i w roztworach była kontrolowana, o ile było to było możliwe, na drodze miareczkowania metodą Karla-Fishera.

4.4 Przygotowanie roztworów

Większość roztworów przygotowana była wagowo. Wszystkie przygotowania i manipulacje związane z bezwodnymi materiałami przeprowadzane były w osuszanych komorach rękawicowych. Wyjściowe roztwory $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ i $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ w DMF po przesączeniu były oznaczone na drodze miareczkowania standardowym roztworem EDTA (BDH, 0.1 M) przy $\text{pH} = 4$ wobec oranżu ksylenolowego jako wskaźnika. Podobnie oznaczono stężenie wyjściowego roztworu $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ w DMF miareczkując przy $\text{pH} = 10$ wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika.

5 Pomiary

5.1 Politechnika Gdańska

Gęstości roztworów zmierzono za pomocą gęstościomierza Anton Paar DMA 5000 z precyzją $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$ i dokładnością $5.0 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$. Instrument był termostatowany za pomocą wbudowanego układu Peltiera. Zgodnie z oświadczeniem producenta zastosowany system zapewnia utrzymanie stałej temperatury z dokładnością do 0.001 K.

Należy zaznaczyć, że w toku badań pojawiły się różnice w gęstości rozpuszczalnika dla różnych porcji przewyższające oczekiwaną dokładność.

Prędkość rozchodzenia się fal dźwiękowych w roztworach została zmierzona za pomocą analizatora dźwięku OPTIME 1.0 firmy Optel (Wrocław) z nieoznaczonością 0.05 m s^{-1} . Zasada pomiaru polegała na pomiarze czasu jaki jest niezbędny, aby fala dźwiękowa przebyła drogę od jednego przetwornika do innego (*pitch-catch*) lub żeby wróciła ona do tego samego przetwornika (*pulse-echo*). Kwarcowa celka pomiarowa była termostatowana w $25.00 \pm 0.005 \text{ }^\circ\text{C}$ i została wykalibrowana przy zastosowaniu podwójnie destylowanej i odgazowanej wody jako wzorca. Do kalibracji wykorzystano podaną przez Del Grosso⁹³ wartość prędkości rozchodzenia się dźwięku w czystej wodzie w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$ wynoszącą 1496.69 m s^{-1} .

5.2 Uniwersytet Murdoch

Gęstości roztworów i izobaryczne objętościowe pojemności cieplne (σ , J K⁻¹ cm⁻³) mierzono wykorzystując kolejno ten sam roztwór przy pomocy połączonych szeregowo działającego na zasadzie oscylatora mechanicznego gęstościomierza (SODEV, Model 03-D) oraz przepływowego mikrokalorymetru Pickera (SODEV, Model CP-C). Temperatura obu instrumentów była utrzymywana z dokładnością do ± 0.001 °C przy pomocy niezależnego termostatu cyrkulacyjnego (SODEV Model CT-L). Gęstościomierz był kalibrowany za pomocą odgazowanej redestylowanej wody ($d = 0.997047$ g cm⁻³)⁹⁴ i suchego powietrza, którego gęstość obliczano, przy aktualnym ciśnieniu, za pomocą standardowego równania.⁹⁵ Ciecze były przepuszczane przez układ kalorymetr/gęstościomierz za pomocą automatycznej biurety Metrohm Dosimat 665 PTFE-piston (50 cm³) w trybie napełniania z prędkością ~ 0.95 cm³/min co dawało około 1 h ciągłej pracy. Okres drgań U-rurki gęstościomierza oraz napięcie wyjściowe kalorymetru były zbierane przez podłączony komputer. Następnie wyniki były przedstawione w funkcji czasu i analizowane używając komercyjnego oprogramowania Origin v6.0 (gęstości) i TableCurve 2D v5.0 (pojemności cieplne).

Pomiary dielektryczne zostały wykonane za pomocą dielektrycznego systemu z próbnikiem firmy Hewlett-Packard model HP 85070M (*Dielectric Probe System*), składającego się z analizatora sieci wektorowej (*vector network analyzer*, VNA - HP 8720D, nominalna szerokość pasma częstotliwości 50 MHz to 20 GHz) oraz zestawu próbników dielektrycznych HP 85070 (zalecana szerokość pasma częstotliwości 200 MHz to 20 GHz).

Do sterowania aparaturą pomiarową oraz do obliczania przenikalności dielektrycznej, tak $\epsilon'(v)$ jak i całkowitej stratności, $\eta''(v) = \epsilon''(v) + \kappa/(2\pi v \epsilon_0)$, używano odpowiedniego standardowego oprogramowania HP 85070. Do obliczeń wykorzystywano wyznaczone doświadczalnie względne wartości zespolonego współczynnika odbicia próbnik/próbka przy danej częstotliwości (v).

Głowica próbniaka była zamocowana w specjalnie skonstruowanej celce z nierdzewnej stali, a ta była hermetycznie połączona szklaną celką pomiarową o objętości 30 cm³. Celka zaopatrzona była ponadto w rurki stalowe (kapilary), które umożliwiały przedmuchiwanie układu suchym azotem podczas napełniania i pomiaru. Celka była zaopatrzona w termostatujący płaszcz, a stałość temperatury była utrzymywana z dokładnością do ± 0.02 °C przy pomocy zewnętrznego termostatu (Hetofrig).

Dla każdej serii pomiarowej, zwykle składającej się z 6 do 12 próbek, VNA było kalibrowane za pomocą trzech standardów, powietrza, rtęci i *N,N*-dimetyloacetamidu. Każdy roztwór był mierzony przynajmniej dwa razy w różnych seriach pomiarowych i $\varepsilon'(v)$ oraz $\varepsilon''(v)$ były rejestrowane przy 101 wartościach częstotliwości równomiernie rozłożonych na logarytmicznej skali między wartością minimalną częstotliwości (v_{\min}) a wartością maksymalną wynoszącą $v_{\max} = 20.05$ GHz. Wartość $v_{\min} \geq 0.2$ GHz była każdorazowo dobierana biorąc pod uwagę przewodnictwo próbek.

5.3 Uniwersytet w Regensburgu

Gęstości wszystkich badanych roztworów elektrolitów były wyznaczone przy pomocy gęstościomierza Anton Paar model DMA, o zasadzie działania takiej samej jak instrumenty używane w Gdańsku i Perth, który był kalibrowany za pomocą wody ($d = 0.997043$ g cm⁻³)⁹⁶ i azotu, którego gęstość ($d = 1.1456 \cdot 10^{-3}$ g cm⁻³) obliczano ze współczynników van der Waals'a.⁹⁶

Przewodnictwo elektryczne, κ , próbek mierzono z dokładnością ± 0.5 % używając mostka prądu zmiennego. Zestaw pomiarowy składał się z ręcznie równoważonego precyzyjnego mostka konduktometrycznym wyposażonego w zestawu pięciu dwuelektrodowych kapilarnych naczynek konduktometrycznych, takich jak opisane przez Barthela i Buchnera.^{97, 98} Stałe naczyniek konduktometrycznych, mieszczące się w zakresie od 25 do 360 cm⁻¹, wyznaczono w oparciu o pomiar przewodnictwa roztworów KCl o odpowiednim stężeniu.⁹⁹ Układ wyposażony był w precyzyjny termostat, który w połączeniu ze źródłem zimna (Lauda Kryomat, K 90 SW) umożliwiał utrzymywanie stałej temperatury z dokładnością do 0.003 K. Pomiaru przewodnictwa wykonywano w temperaturze 25 ± 0.01 °C rejestrując wartość oporu naczynia pomiarowego jako funkcję częstotliwości, v , w zakresie między 120 Hz a 10 kHz. Aby wyeliminować efekt polaryzacji elektrod przewodnictwo właściwe próbki, κ , obliczano jako $\kappa = C/R_{\infty}$, gdzie R_{∞} to wartość oporu wyznaczona z ekstrapolacji $R_{\infty} = \lim_{v \rightarrow \infty} R(v)$ wykonanej przy pomocy empirycznej funkcji $R(v) = R_{\infty} + A/v^a$, w której A to wielkość stała charakterystyczna dla naczynia pomiarowego, a wykładnik $a = 0.5$.¹⁰⁰

Pomiary dielektryczne przeprowadzone były za pomocą dwóch interferometrów (A-band $27 \leq v \leq 39$ i E-band $60 \leq v \leq 89$), które działają na zasadzie przekazywania (*transmission principle*) poprzez superpozycję dwóch fal, z których jedna przechodzi przez

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

próbki a druga przez ścieżkę odniesienia. Powstaje sygnał, którego moc jest mierzona. Źródło sygnału o stabilizowanej częstotliwości dostarcza sygnału do obu gałęzi. Gałąź pomiarowa zawiera zmiennik faz i celkę pomiarową, podczas gdy gałąź odniesienia składa się z kilku precyzyjnych tłumików. Funkcję naczynie pomiarowego pełni falowód wypełniony badaną cieczą. W cieczy zanurzony jest próbnik, którego położenie wzdłuż osi falowodu jest zmienne i może być wyznaczone za pomocą precyzyjnego miernika. Temperatura 25 ± 0.01 °C była utrzymywana przy pomocy termostatu cyrkulacyjnego Lauda RK 20.

Szczegółowe opisy konstrukcji i zasady działania instrumentu są przedstawione w publikacjach Barthela i Buchnera.^{71, 101} Maksymalny błąd ε'' i η'' wynosi 2% względem statycznej przenikalności elektrycznej próbki ε .

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Po krótkim wprowadzeniu teoretycznym oraz przedstawieniu warunków i metod eksperymentalnych mogę przejść do prezentacji i dyskusji otrzymanych przeze mnie wyników pomiarów wolumetrycznych, kalorymetrycznych i strukturalnych. Dyskusja podzielona została na dwie części. Pierwsza z nich dotyczy wyników badań termodynamicznych, podczas gdy w drugiej części analizowane są wyniki właściwości elektrycznych. W ostatnim rozdziale niniejszej części zostaną przedstawione próby wyciągnięcia wspólnych wniosków z wyników otrzymanych tymi dwoma tak różnymi metodami badania oraz opisu solwatacji i asocjacji w roztworach elektrolitów.

Chciałabym również zaznaczyć, że większość wyników termodynamicznych została już przedstawiona w trzech współautorskich (lista publikacji na końcu pracy) artykułach opublikowana w czasopiśmie z tak zwanej listy filadelfijskiej ISI. Przedstawione w nich wyniki zostały uzyskane i opracowane samodzielnie przeze mnie, zaś wkład współautorów sprowadzał się do przedstawionej w nich dyskusji, jak również redakcji publikacji. W artykule, którego współautorką jest Hanna Koziol przedstawione są wyniki uzyskane przez nią dla roztworów w DMA.⁹²

6 Termodynamiczny punkt widzenia

W następującym rozdziale przedstawię wyniki podstawowych pomiarów termodynamicznych takich jak pomiary gęstości, prędkości rozchodzenia się fal dźwiękowych oraz pomiary kalorymetryczne, w oparciu o które obliczyłam molowe objętości, ściśliwości i pojemności cieplne licznych elektrolitów w DMF. Interesujące jest to, iż mimo niezwyklej prostoty pomiarów i rozwoju technologicznego, który czyni je jeszcze wygodniejszymi i dokładniejszymi, bazy danych termodynamicznych mają nadal wiele luk jeśli chodzi o roztwory elektrolitów. Niektóre z tych luk postarałam się wypełnić podczas czterech lat moich studiów.

6.1 Zastosowanie metody elektrolitu odniesienia

Podstawy teoretyczne, znaczenie i szerokie zastosowania metody podziału znanej jako metoda elektrolitu wzorcowego, albo metoda elektrolitu odniesienia, zostały już przedstawione w Części Teoretycznej. Chciałabym jeszcze raz zaznaczyć, że na chwilę obecną jest to najbardziej wiarygodna i najprostsza w zastosowaniu metoda podziału objętości i pojemności cieplnych na udziały jonowe i jest ona powszechnie stosowana przez wielu badaczy. Istnieje jednak wiele problemów i pytań dotyczących tej metody na które należy znaleźć odpowiedź. Jednym z nich jest kwestia wyboru odpowiedniego elektrolitu odniesienia, lub biorąc pod uwagę ograniczoną rozpuszczalność tego typu soli w większości rozpuszczalników, wybór kilku elektrolitów. Innym problemem jest zastosowanie tej metody do podziału różnych wielkości termodynamicznych. Co więcej, należy wziąć pod uwagę zróżnicowanie w solwatacji kationu i anionu, ponieważ tak aktualne jak i wcześniejsze badania wskazują na to, że różnica ta jest znacząca i nie powinna być ignorowana. W następującym rozdziale postaram się wykazać, że o ile metoda ta sprawdza się bardzo dobrze w odniesieniu do standardowych cząstkowych objętości molowych oraz pojemności cieplnych, tak w przypadku granicznych molowych ściśliwości adiabatycznych otrzymane wyniki są w znacznym stopniu nierealistyczne.

6.1.1 Bu_4NBPh_4 a Ph_4PBPh_4 jako elektrolity odniesienia przy podziale standardowych cząstkowych objętości molowych na udziały jonowe

Jak już wspomniałam ograniczona rozpuszczalność większości elektrolitów wzorcowych nie pozwala na ich powszechne i bezpośrednie użycie. Jednym z wyjątków jest wykazujący rozpuszczalność w wielu rozpuszczalnikach - tetrafenyloboran tetrabutylamonowy (Bu_4NBPh_4). W początkowym etapie moich studiów mających na celu wyznaczenie granicznej pozornej objętości molowej jonu nadchloranowego (ClO_4^-), niezbędnej do dalszych obliczeń, stosowałam właśnie ten elektrolit.

Chcąc wyznaczyć objętości molowe kationu i anionu wchodzących w skład tetrafenyloboranu tetrabutylamonowego w *N,N*-dimetyloformamidzie, należy rozwiązać następujący układ równań:

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

$$\begin{cases} V^0(\text{Bu}_4\text{N}^+) + V^0(\text{BPh}_4^-) = V^0(\text{Bu}_4\text{NBPh}_4) \\ V^0(\text{Bu}_4\text{N}^+)/V^0(\text{BPh}_4^-) = 1 \end{cases} \quad (82)$$

Objętość ClO_4^- można wówczas wyznaczyć z prostej zależności wynikającej bezpośrednio z zasady addytywności:

$$V^0(\text{ClO}_4^-) = V^0(\text{Bu}_4\text{NClO}_4) - V^0(\text{Bu}_4\text{N}^+) \quad (83)$$

W przypadku tetrafenyloboranu tetrafenylofosfoniowego (Ph_4PBPh_4 , TPTB), ze względu na to, że nie można bezpośrednio wyznaczyć objętości tej soli, obliczenia należy oprzeć na odpowiednich wartościach wyznaczonych dla czterech elektrolitów, to jest dla Ph_4PBr , NaBPh_4 , NaBr , NaClO_4 oraz na zasadzie addytywności. Wyznaczenie objętości anionu nadchloranowego sprowadza się więc do wykorzystania równań.

$$V^0(\text{TPTB}) = V^0(\text{TPBr}) + V^0(\text{NaTB}) - V^0(\text{NaBr}) \quad (84)$$

$$\begin{cases} V^0(\text{TP}^+) + V^0(\text{TB}^-) = V^0(\text{TPTB}) \\ V^0(\text{TP}^+) - V^0(\text{TB}^-) = 2 \end{cases} \quad (85)$$

$$V^0(\text{ClO}_4^-) = V^0(\text{NaClO}_4) - V^0(\text{NaTB}) + V^0(\text{TB}^-) \quad (86)$$

Wyniki pomiarów gęstości i odpowiadające im pozome objętości molowe dla roztworów tetrafenyloboranu tetrabutylamoniowego, nadchloranu tetrabutylamoniowego, bromku tetrafenylofosfoniowego, tetrafenyloboranu sodu, bromku sodu i nadchloranu sodu w *N,N*-dimetyloformamidzie przedstawione są w Tabelach I i II w Załączniku do niniejszej pracy.

Dla wszystkich roztworów elektrolitów zależności V_ϕ od $c^{1/2}$ były liniowe w całym zakresie badanych stężeń i temperatur. Pozwoliło to na wykorzystanie do wyznaczania granicznych wartości pozornych objętości molowych omówionego w Części Teoretycznej równania Massona (r-nie (12)). Współczynniki tego równania oraz odpowiednie odchylenia standardowe dla wszystkich wyżej wymienionych roztworów i wszystkich temperatur umieszczone są w Tabeli 4.

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Tabela 4. Współczynniki równania Massona wraz z odchyleniami standardowymi.

elektrolit	t / °C	$V^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$S_V / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{M}^{-1/2}$	$\sigma / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Bu ₄ NBPh ₄	10	557.64 ± 0.02	2.05 ± 0.05	0.012
	20	560.17 ± 0.03	3.2 ± 0.1	0.018
	25	561.70 ± 0.02	2.97 ± 0.08	0.019
	30	563.04 ± 0.03	3.35 ± 0.08	0.019
	40	565.74 ± 0.04	3.7 ± 0.1	0.027
	50	568.26 ± 0.03	4.4 ± 0.1	0.026
	60	570.48 ± 0.05	5.6 ± 0.2	0.044
Bu ₄ NClO ₄	10	314.79 ± 0.04	5.15 ± 0.08	0.023
	20	315.97 ± 0.04	5.7 ± 0.1	0.025
	25	316.46 ± 0.06	6.3 ± 0.2	0.040
	30	317.01 ± 0.05	6.6 ± 0.1	0.032
	40	317.94 ± 0.04	7.43 ± 0.08	0.022
	50	318.51 ± 0.09	9.0 ± 0.3	0.069
	60	319.61 ± 0.07	9.3 ± 0.2	0.049
NaBPh ₄	10	278.34 ± 0.03	2.77 ± 0.07	0.016
	20	278.38 ± 0.03	4.46 ± 0.07	0.014
	25	278.66 ± 0.03	4.56 ± 0.08	0.018
	30	279.33 ± 0.03	3.66 ± 0.09	0.019
	40	279.37 ± 0.03	4.86 ± 0.07	0.015
	50	279.58 ± 0.03	5.25 ± 0.09	0.020
	60	280.00 ± 0.04	4.9 ± 0.1	0.022
Ph ₄ PBr	10	290.47 ± 0.05	8.2 ± 0.2	0.033
	20	290.72 ± 0.04	8.5 ± 0.2	0.029
	25	290.66 ± 0.04	9.1 ± 0.2	0.022
	30	290.46 ± 0.04	10.1 ± 0.2	0.023
	40	290.27 ± 0.05	11.1 ± 0.2	0.032
	50	289.78 ± 0.06	12.7 ± 0.2	0.039
	60	289.54 ± 0.08	13.1 ± 0.3	0.059
NaBr	10	9.1 ± 0.1	9.6 ± 0.2	0.080
	20	7.8 ± 0.1	11.0 ± 0.3	0.099
	25	7.2 ± 0.1	11.7 ± 0.3	0.10
	30	6.4 ± 0.2	12.6 ± 0.3	0.13
	40	4.9 ± 0.2	14.2 ± 0.4	0.16
	50	3.4 ± 0.2	15.7 ± 0.5	0.19
	60	1.8 ± 0.2	17.1 ± 0.5	0.20
NaClO ₄	10	35.30 ± 0.03	4.1 ± 0.1	0.023
	20	33.82 ± 0.04	5.4 ± 0.1	0.034
	25	33.24 ± 0.04	5.7 ± 0.1	0.032
	30	33.13 ± 0.04	5.13 ± 0.08	0.029
	40	31.61 ± 0.04	6.17 ± 0.08	0.027
	50	29.87 ± 0.04	7.40 ± 0.09	0.032
	60	28.01 ± 0.04	8.61 ± 0.09	0.033

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Dla „dużych” soli tetrabutylamoniumowych graniczne pozorne objętości molowe rosną w miarę wzrostu temperatury podczas gdy odpowiednie wartości dla elektrolitów „tetrafenylowych” są praktycznie niezależne od temperatury a wartości dla NaBr i NaClO₄ maleją ze wzrastającą temperaturą. Bardziej szczegółowe wyjaśnienie zostanie przedstawione po podziale odpowiednich wartości granicznych V^0 na udziały jonowe.

Wybór równania Massona do przeprowadzenia wszystkich ekstrapolacji może być dodatkowo uzasadniony brakiem odpowiednich danych niezbędnych do obliczenia teoretycznego nachylenia wynikającego z granicznego prawa Debye'a-Hückel'a dla DMF. W literaturze można znaleźć oszacowaną wartość tego współczynnika, ale tylko dla 25 °C, podczas gdy moje wyniki obejmują zakres temperatur od 10 °C do 60 °C. Co więcej, jest to tylko oszacowanie, które może wprowadzić tylko większy błąd do ekstrapolowanych wartości granicznych pozornych objętości molowych.

Standardowe objętości jonu nadchloranowego wyznaczone przy pomocy obu przedstawionych wyżej metod dla całego zakresu temperatur przedstawione są w Tabeli 5. Jak widać, wzrost temperatury prowadzi do spadku wartości $V^0(\text{ClO}_4^-)$. Wartości 35.6 i 34.6 cm³mol⁻¹ wyznaczone dla 25 °C są niższe niż wyznaczona wcześniej wartość 38.2 cm³mol⁻¹ oszacowana w oparciu o zaproponowaną przez Mukerjee zasadę odpowiedniości.¹⁰² Wartość 16.4 cm³mol⁻¹ wyznaczona przez Zhao i innych¹⁰³ została otrzymana za pomocą metody ekstrapolacyjnej opracowanej przez Conway'a.¹⁰⁴ Wyraźne różnice między wartościami objętości jonowych otrzymanych metodami ekstrapolacyjnymi a wartościami otrzymanymi innymi metodami to fakt znany z literatury, na który zwracali już uwagę Marcus i Hefter.²⁴ Ci sami autorzy zalecają stosowanie do podziału na udziały jonowe przybliżenia TPTB lub TATB.³⁸ Ograniczona rozpuszczalność odpowiednich soli zmuszająca do korzystania z zasady addytywności i do stosowania kombinacji wyników wyznaczonych dla kilku elektrolitów jest znaczną niedogodnością, która prowadzi do stopniowego nagromadzenia błędów i tym samym do obniżenia dokładności końcowego wyniku. Stąd stosowanie Bu₄NBPh₄ jako alternatywnego elektrolitu wydaje się być poprawniejsze (otrzymujemy i wykorzystujemy bezpośredni wynik) pod względem doświadczalnym, przynajmniej w przypadku objętości. Z drugiej strony, warto zauważyć, że różnice między jonowymi objętościami anionu nadchloranowego wyznaczonymi za pomocą dwóch przedstawionych elektrolitów wzorcowych wzrastają w miarę wzrostu temperatury - różnice sięgają 10% dla 60 °C. Tak wysokie różnice nie mogą wynikać z samej niepewności eksperymentalnej. Wartości $V^0(\text{ClO}_4^-)$ wyznaczone w oparciu o wyniki uzyskane dla Bu₄NBPh₄ nie wydają się

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

być zależne w znaczący sposób od temperatury, podczas gdy wartości objętości anionu nadchloranowego otrzymane za pomocą przybliżenia TPTB wyraźnie spadają ze wzrastającą temperaturą. Może to być odzwierciedleniem tego, że założenie o równości różnych wielkości termodynamicznych kationu i anionu nie jest do końca poprawne i spełnione we wszystkich temperaturach. Bardziej szczegółowa dyskusja wpływu temperatury będzie przedstawiona w dalszych rozdziałach. Podsumowując, analiza wyników umieszczonych w Tabeli 5 prowadzi do wniosku, że w przypadku podziału granicznych objętości molowych na udziały jonowe oba elektrolity, to jest Bu_4NBPh_4 i Ph_4PBPh_4 , mogą być używane zamiennie przynajmniej w zakresie temperatur zbliżonym do temperatury standardowej. Podobne wyniki otrzymano dla tych elektrolitów w DMA.^{92, 105}

Tabela 5 Wartości $V^0(\text{ClO}_4^-)$ otrzymane wykorzystując dwa różne elektrolity wzorcowe.

t / °C		10	20	25	30	40	50	60
$V^0(\text{ClO}_4^-)/$	Bu_4NBPh_4	36.0	35.9	35.6	35.5	35.1	34.4	34.4
$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Ph_4PBPh_4	35.8	35.1	34.6	34.5	33.6	32.3	30.9

6.1.2 Rozszerzalności objętościowe elektrolitów TPTB

Analiza parametrów równania Massona przedstawionych w Tabeli 4 prowadzi do spostrzeżenia, że graniczne wartości pozornych objętości molowych bromku sodu i nadchloranu sodu w DMF wyraźnie zależą od temperatury, podczas gdy zmiany objętości wywołane wzrostem temperatury w przypadku roztworów bromku tetrafenylofosfoniowego i tetrafenyloboranu sodu są nieznaczne i nie przekraczają $1 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

Izobaryczna rozszerzalność objętościowa dla standardowych cząstkowych objętości molowych, V^0 , definiowana jest jako:

$$\alpha_V^0 = \frac{1}{V^0} \cdot \left(\frac{\partial V^0}{\partial T} \right)_p \quad (87)$$

Jej wartości zostały wyznaczone dla temperatury 25°C . Występująca w równaniu (87) pochodna cząstkowa została obliczona na podstawie wielomianu:

$$V^0 = A_T + B_T \cdot (t - 25) + C_T \cdot (t - 25)^2 \quad (88)$$

OPRACOWANIE I DyskusJA WynIKÓw

opisującego zależność granicznych objętości molowych od temperatury. Współczynniki równania (88), obliczone wartości izobarycznych rozszerzalności objętościowych oraz odpowiednie odchylenia standardowe są umieszczone w Tabeli 6.

Tabela 6. Parametry równania (88) i rozszerzalności objętościowe, α_V^0 , dla roztworów Ph_4PBr , $NaBPh_4$, $NaBr$ i $NaClO_4$ w DMF. Współczynnik A_T równa się V_{25}^0 .

elektrolit	$A_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$B_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$C_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$	$\sigma / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$10^3 \alpha_V^0 / \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
NaBPh ₄	278.66 ± 0.03	0.035 ± 0.01	0.0001 ± 0.0003	0.25	0.13 ± 0.04
Ph ₄ PBr	290.66 ± 0.04	-0.008 ± 0.006	-0.0008 ± 0.0002	0.14	-0.028 ± 0.020
NaBr	7.2 ± 0.1	-0.138 ± 0.004	-0.0005 ± 0.0002	0.007	-19.2 ± 0.8
NaClO ₄	33.24 ± 0.04	-0.13 ± 0.02	-0.0005 ± 0.0005	0.33	-3.8 ± 0.5

Wyraźnie widać, że wartości izobarycznej rozszerzalności objętości dla Ph₄PBr oraz NaBPh₄ w DMF są stosunkowo niewielkie. Upoważnia to do przyjęcia, że graniczne wartości pozornych objętości molowych obu omawianych elektrolitów w DMF są praktycznie niezależne od temperatury. To samo zauważyła już Koziel w przypadku roztworów w DMA.⁹² Nie znaczy to bynajmniej, że objętości graniczne poszczególnych jonów wchodzących w skład tych soli nie zmieniają się z temperaturą. Dla dużych “tetrafenyłowych” jonów, takich jak kation tetrafenylofosfoniowy czy anion tetrafenyloboranowy, graniczne objętości molowe z temperaturą rosną, podczas gdy dla małych jonów Na⁺ i Br⁻ wartości V^0 w miarę wzrostu temperatury maleją - patrz Tabela 7. Z obserwacji tych wynika, że efekty te się wzajemnie się znoszą, a rezultatem tego są niskie wartości α_V^0 .

Obok przedyskutowanej w poprzednim rozdziale objętości jonu nadchloranowego, warto się zatrzymać na chwilę przy pozostałych jonach elektrolitu wzorcowego, to jest Ph₄P⁺, BPh₄⁻, Na⁺ i Br⁻. Dyskusja dotycząca jonów tetraalkiloamoniumowych zostanie przedstawiona w dalszych rozdziałach. Odpowiednie wartości $V^0(\text{jon})$ dla badanego zakresu temperatur umieszczone są w Tabeli 7. Rysunek 5 przedstawia zaś wykresy zależności różnicy $V_t^0(\text{jon}) - V_{10}^0(\text{jon})$ od temperatury. Przedstawienie wpływu temperatury na omawiane wielkości, tym razem $V^0(\text{jon})$, w tej akurat formie umożliwia i ułatwia porównanie wpływu

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

temperatury na wielkości znacznie różniące się od siebie. Dla porównania umieściłam obok analogiczny wykres dla DMA uzyskany przez Koziel.^{42, 92}

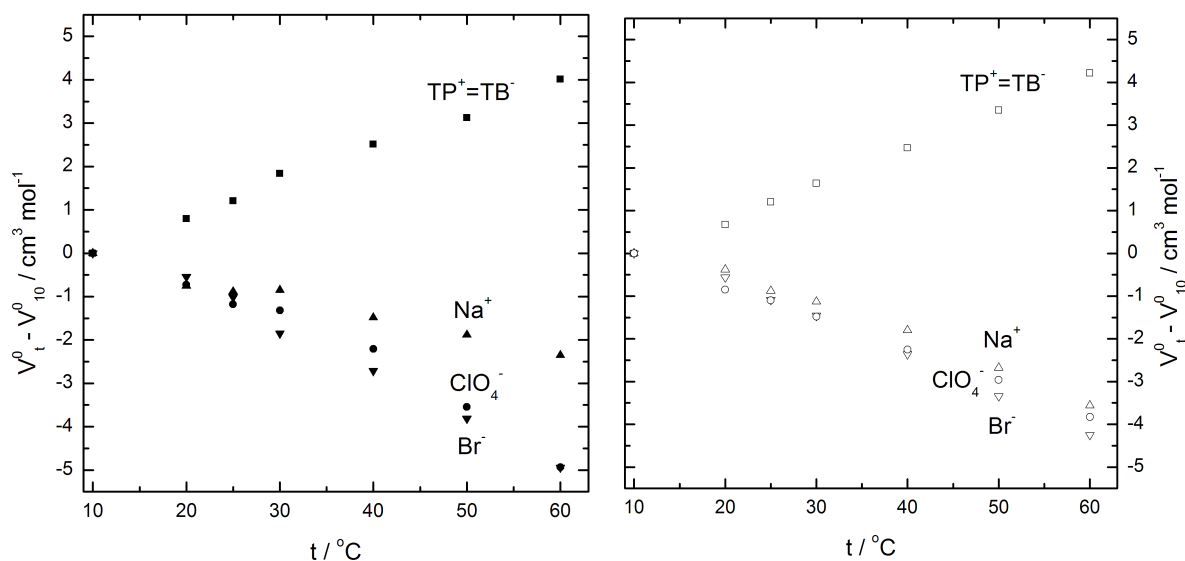
Wykresy te ilustrują to co zostało już powiedziane wyżej, a mianowicie, że cząstkowe objętości molowe obu jonów tetrafenylowych, to jest Ph_4P^+ oraz BPh_4^- , rosną wraz z temperaturą. Wydaje się, że obserwowany efekt jest następstwem osłabienia solwatacji oraz wzrostu objętości własnej tych jonów. W przypadku jonów sodowego, bromkowego i nadchloranowego obserwowany jest wywołany wzrostem temperatury spadek wartości cząstkowych objętości molowych z temperaturą. Efekt ten jest większy dla anionów niż dla kationu sodowego. Ze względu na lepszą solwatację kationów zjawisko to wydaje się niezrozumiałe i trudne do wytłumaczenia.

Tabela 7. Jonowe objętości w siedmiu temperaturach dla jonów wchodzących w skład elektrolitu odniesienia.

$t / ^\circ\text{C}$		10	20	25	30	40	50	60
	Ph_4P^+	280.9	281.7	282.1	282.7	283.4	284.0	284.9
	BPh_4^-	278.9	279.7	280.1	280.7	281.4	282.0	282.9
$V^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Na^+	-0.52	-1.3	-1.4	-1.4	-2.0	-2.4	-2.9
	Br^-	9.6	9.1	8.6	7.8	6.9	5.8	4.7

Uzasadnienie tej tendencji może znajdować się w założeniu, że $V^0(\text{Ph}_4\text{P}^+) - V^0(\text{Ph}_4\text{B}^-) = 2$ jest spełnione w całym zakresie temperatur. Analiza wyników wskazuje jednak na to, że aby otrzymać poprawną gradację $V_t^0(\text{jon}) - V_{10}^0(\text{jon})$, należałoby przyjąć stopniowy spadek w wartościach różnicy między objętościami jonów Ph_4P^+ i BPh_4^- ze wzrastającą temperaturą. Zmiany w wartościach jonowych objętości powinny być wyznaczone za pomocą technik ekstrapolacyjnych, które nie narzucają z góry zdefiniowanych zależności między objętościami kationu i anionu.

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW



Rysunek 5. Wykresy różnicy $V_t^0 - V_{10}^0$ dla następujących jonów: TP^+ , TB^- , Na^+ , Br^- , ClO_4^- w DMA i DMF od temperatury t (otwarte symbole dla DMA).

6.1.3 Molowe ściśliwości adiabatyczne elektrolitów TPTB

Wyniki pomiarów prędkości rozchodzenia się fal dźwiękowych w roztworach, u , w 25 °C wraz z odpowiadającymi im wartościami współczynników ściśliwości adiabatycznej, κ_S , oraz pozornych molowych ściśliwości izentropowych wszystkich soli tworzących kombinację TPTB (TPBr, NaTB, NaBr) i nadchloranu sodu zgromadzone są w Tabeli II w Załączniku.

Stwierdzono, że zależność współczynników ściśliwości adiabatycznej od stężenia najlepiej opisuje wielomian postaci:

$$\kappa_S = \kappa_S^0 + A_1 c^{1/2} + A_2 c \quad (89)$$

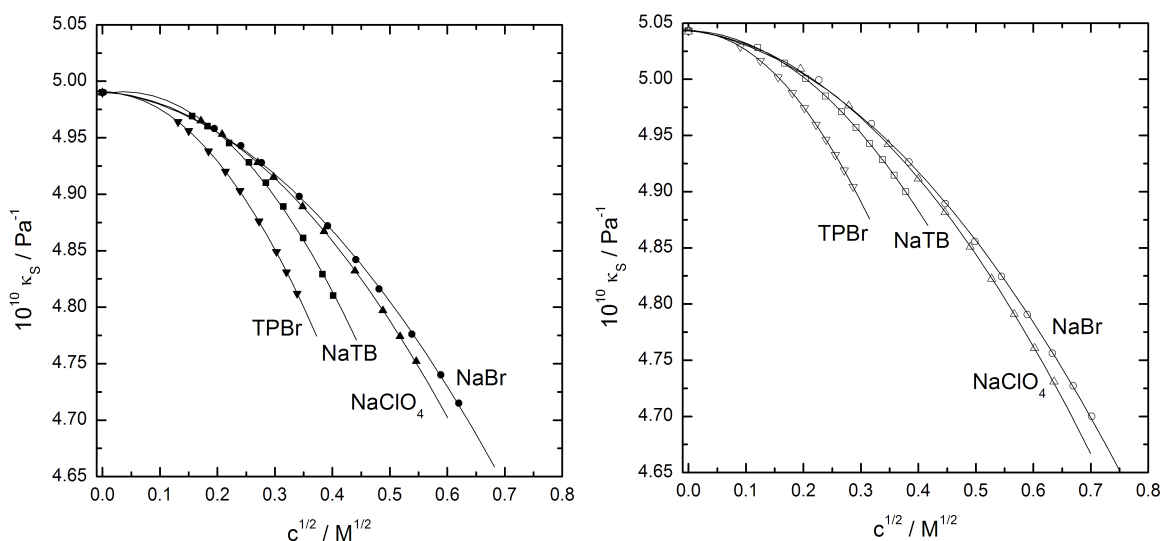
gdzie κ_S^0 w Pa^{-1} to współczynnik ściśliwości adiabatycznej czystego rozpuszczalnika w 25°C. Wartości współczynników A_1 i A_2 oraz odpowiadające im odchylenia standardowe są umieszczone w Tabeli 8.

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Tabela 8. Współczynniki równania (89) dla zależności κ_S od $c^{1/2}$ dla roztworów TPBr, NaTB, NaClO₄ and NaBr w DMF, gdzie $\kappa_S^0 = 4.990 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$.

	TPBr	NaTB	NaClO ₄	NaBr
$10^{10} A_1 / \text{Pa}^{-1} \text{M}^{-1/2}$	0.011 ± 0.002	0.088 ± 0.010	-0.028 ± 0.004	-0.051 ± 0.007
$10^{10} A_2 / \text{Pa}^{-1} \text{M}^{-1}$	-1.586 ± 0.004	-1.32 ± 0.03	-0.754 ± 0.009	-0.64 ± 0.02
$10^{10} \sigma / \text{Pa}^{-1}$	0.0002	0.0018	0.0011	0.0020

Uzyskane wyniki oraz wynikające z równania (89) krzywe przedstawione są na Rys. 6. Dla porównania na tym samym rysunku przedstawione są wyniki uzyskane dla tych samych elektrolitów w DMA.^{42, 92} Z przedstawionych zależności wyraźnie widać, że w obu rozpuszczalnikach największy wpływ na ściśliwość roztworów wykazują obie sole „tetrafenyłowe”, to jest bromek tetrafenylofosfoniowy i tetrafenyloboran sodu. Ich wpływ na ściśliwość roztworu jest tak znaczący, że mimo słabych oddziaływań z rozpuszczalnikiem, silnie zaburzają jego strukturę. Wynika to z tego, że oba jony „tetrafenyłowe”, TP⁺ oraz TB⁻, mają duże objętości własne i złożoną strukturę składającą się z czterech sztywnych pierścieni fenyłowych.



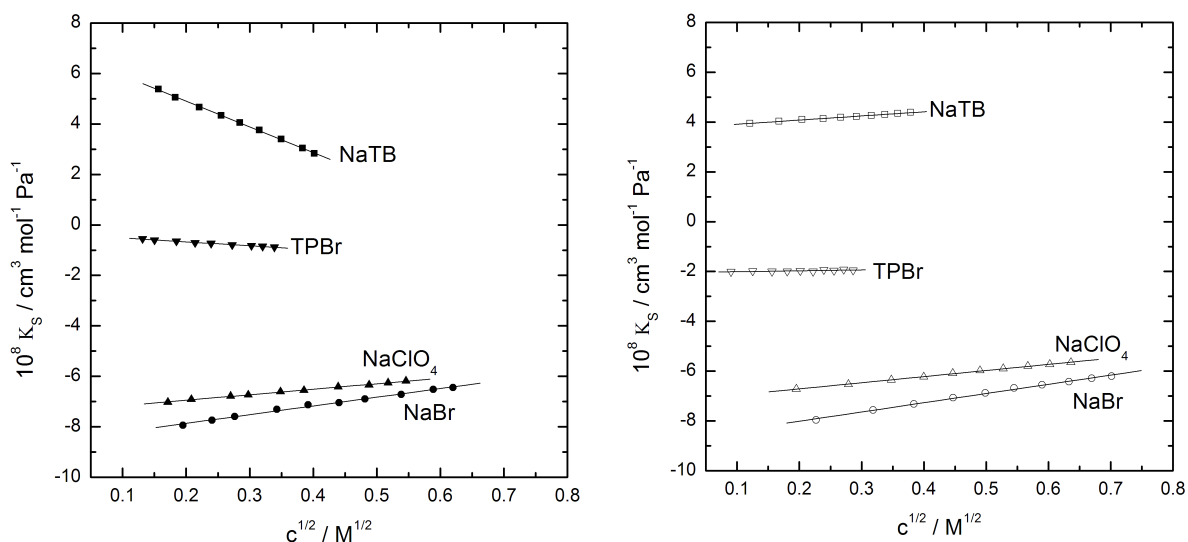
Rysunek 6. Wykresy zależności współczynnika ściśliwości adiabatycznej κ_S roztworów Ph₄PBr, NaBPh₄, NaClO₄ i NaBr DMF i DMA od pierwiastka ze stężenia c (otwarte symbole dla DMA).

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Rysunek 7 przedstawia zależność pozornych molowych ściśliwości adiabatycznych roztworów Ph_4PBr , NaBPh_4 , NaBr oraz NaClO_4 w DMF od pierwiastka ze stężenia. Dla porównania przedstawione są wyniki uzyskane dla roztworów w DMA.^{42, 92} Wyraźnie widać, że w każdym przypadku wyznaczone punkty leżą na prostych, które opisać można za pomocą wspomnianego w Części Teoretycznej równania Guckera - równanie (31). Współczynniki tego równania, czyli wartości granicznych pozornych ściśliwości adiabatycznych, K_S^0 oraz współczynniki kierunkowe, S_K oraz odpowiednie odchylenia standardowe, σ są zebrane w Tabeli 9.

Wszystkie badane sole mają niewielki tylko wpływ na ściśliwość rozpuszczalnika. Dodatkowo wartości pozornych molowych ściśliwości adiabatycznych zaobserwowane dla tetrafenyloboranu sodu wskazują na to, że obecność tej soli zaburza strukturę rozpuszczalnika. Jak już wspomniałam, ten efekt można przypisać obecności dużego anionu BPh_4^- . Zostało bowiem ustalone na podstawie analizy wyników pomiarów NMR¹⁰⁶ oraz DRS,¹⁰⁷ że efektem obecności jonu Na^+ jest uporządkowanie struktury rozpuszczalnika. Stwierdzenie to znajduje również potwierdzenie w ujemnych wartościach granicznych pozornych objętości molowych tego jonu w DMF. W przypadku bromku tetrafenylofosfoniowego, TPBr wartości pozornych ściśliwości adiabatycznych są niewielkie, ale zdecydowanie ujemne. Sugeruje to, że jon tetrafenylofosfoniowy jest lepiej solwatowany od anionu tetrafenyloboranowego. Podsumowując, wyraźnie widać, że założenie o równości ściśliwości jonów „tetrafenylowych”, wchodzących w skład elektrolitu odniesienia, jest zbyt dużym uproszczeniem. Oczywiście staje się więc stwierdzenie, że zastosowanie Bu_4NBPh_4 jako elektrolitu odniesienia do podziału ściśliwości na udziały jonowe nie jest właściwym rozwiązaniem problemu.

OPRACOWANIE I DISKUSJA WYNIKÓW



Rysunek 7. Wykresy zależności K_S od $c^{1/2}$ dla roztworów Ph_4PBr , $NaBPh_4$, $NaClO_4$ i $NaBr$ w DMF i DMA (otwarte symbole dla DMA).

Tabela 9. Współczynniki równania Guckera (r -nie (31)) dla roztworów Ph_4PBr , $NaBPh_4$, $NaClO_4$ i $NaBr$ w DMF.

	TPBr	NaTB	NaClO ₄	NaBr
$\frac{10^8 \cdot K_S^0}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}}$	-0.36 ± 0.02	6.93 ± 0.03	-7.38 ± 0.02	-8.55 ± 0.05
$\frac{10^8 \cdot S_K}{(\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{Pa}^{-2} \text{M}^{-1})^{1/2}}$	-1.54 ± 0.05	-10.2 ± 0.1	2.17 ± 0.04	3.5 ± 0.1
$\frac{10^8 \cdot \sigma}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}}$	0.011	0.023	0.016	0.041

Założenie równości wartości dla obu jonów tetrafenylowych, $K_S^0(\text{TP}^+) = K_S^0(\text{TB}^-)$, prowadzi do ujemnych wartości granicznych dla obu anionów, $K_S^0(\text{Br}^-) = -7.92 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ oraz $K_S^0(\text{ClO}_4^-) = -6.75 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}$, oraz ujemnej wartości dla jonu sodowego wynoszącej $K_S^0(\text{Na}^+) = -0.63 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}$. Podobne wyniki otrzymano w DMA.⁹² Wyniki powyższe sugerują, że oba wymienione aniony zmniejszają ściślność rozpuszczalnika w stopniu większym niż kation sodowy. Jest w oczywistej sprzeczności z wynikami innych badań z których wynika, że kationy są lepiej solwatowane w DMF.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹

Wielokrotnie już zaznaczyłam, że metoda elektrolitu wzorcowego jest najlepszą metodą podziału standardowych cząstkowych objętości molowych na udziały jonowe. Marcus

i Hefter oszacowali, że objętość własna jonów TP^+ oraz TB^- sięga 95% ich całkowitej objętości. Oznacza to, że różnice w solwatacji tych jonów mają mały wpływ na wartość $V^0(\text{jon})$. Z drugiej strony, wewnętrzna ściśliwość jonów jest niewielka i metoda elektrolitu odniesienia nie sprawdza się w przypadku podziału granicznych pozornych molowych ściśliwości izentropowych na udziały jonowe.

6.1.4 Zastosowanie przybliżenia TPTB do podziału granicznych molowych pojemności cieplnych na udziały jonowe

Do tej pory powstało tylko niewiele opracowań teoretycznych dotyczących metod podziału standardowych cząstkowych pojemności cieplnych na udziały jonowe. Kilku jednak autorów przyjęło najprostsze rozwiązanie i chcąc otrzymać $C_p^0(\text{jon})$ w roztworach wodnych,⁵¹ mieszanych¹¹⁰ i niewodnych^{33, 54} zastosowało metodę elektrolitu wzorcowego opartą na równaniu:

$$C_p^0(\text{Ph}_4\text{As}^+) = C_p^0(\text{Ph}_4\text{P}^+) = C_p^0(\text{BPh}_4^-) \quad (90)$$

Założenie to było stosowane przeze mnie w dalszej części opracowania wyników. Podczas stażu w laboratorium profesora Heftera w Murdoch University wykonałam między innymi pomiary dla kombinacji różnych elektrolitów wchodzących w skład elektrolitu odniesienia. Mogłam więc przeprowadzić test addytywności, który w pewnym stopniu jest sprawdzeniem poprawności przybliżenia TPTB. Jak już zaznaczyłam wyżej, fakt, że należy użyć trzech elektrolitów zamiast jednego, niewątpliwie obniża dokładność wyznaczonych wielkości jonowych. Wyniki tego testu umieszczone są w Tabeli 10. Jak widać wyniki te są zadawalające. Poszczególne wielkości pozostają w dobrej zgodności ze sobą, a odchylenia standardowe są realistycznym odzwierciedleniem możliwych błędów.

Tabela 10. Wyznaczenie V^0 oraz C_p^0 dla TPTB w DMF w 25 °C.

Kombinacja elektrolitów	$V^0 / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$C_p^0 / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{Ph}_4\text{PBr} + \text{NaBPh}_4 - \text{NaBr}$	566.2	1003
$\text{Ph}_4\text{PCF}_3\text{SO}_3 + \text{NaBPh}_4 - \text{NaCF}_3\text{SO}_3$	564.0	1016
$\text{Ph}_4\text{PBr} + \text{Et}_4\text{NBPh}_4 - \text{Et}_4\text{NBr}$	570.8	1009
Średnia	567.0 ± 2.8	1009 ± 5

Próbując podsumować powyższe rozważania oraz wnioski wypływające z wyników doświadczeń należy stwierdzić, że w odniesieniu do molowych objętości metoda elektrolitu wzorcowego jest dobrze poznana i ma logiczne podstawy teoretyczne. W przypadku molowych ściśliwości i pojemności cieplnych istnieje potrzeba dalszych opracowań teoretycznych, jak również zgromadzenia większej ilości danych eksperymentalnych, na podstawie których będzie można oprzeć ewentualne nowe propozycje oraz modyfikacje dotychczasowych przybliżeń. Należy również rozważyć możliwości nowego podejścia do problemu podziału cząstkowych molowych wielkości na udziały jonowe oraz „odświeżenia” metod przedstawionych w publikacji Heftera i Marcusa.³⁸ Ta ostatnia możliwość jest szczególnie ważna w świetle ciągłego rozwoju technologicznego.

6.2 Pozorne objętości molowe i pozorne ściśliwości molowe kationów tetra-*n*-alkiloamoniowych.

Wyniki otrzymane na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej.

W kolejnych kilku podrozdziałach zostaną przedstawione wyniki pomiarów gęstości oraz wyniki pomiarów prędkości rozchodzenia się fal dźwiękowych otrzymane dla roztworów szeregu soli tetra-*n*-alkiloamoniowych w *N,N*-dimetylformamidzie. Pomiary gęstości wykonano w siedmiu temperaturach w zakresie od 10 do 60 °C. Umożliwiło to wyznaczenie interesującej charakterystyki temperaturowej zarówno tych soli jak i samych kationów. Możliwe było również obliczenie izobarycznych rozszerzalności objętościowych. Pomiary prędkości dźwięku wykonałam tylko w jednej temperaturze 25°C. Wyniki te wykorzystałam do wyznaczenia współczynników ściśliwości adiabatycznej oraz pozornych molowych ściśliwości adiabatycznych/izentropowych.

Jako podsumowanie, przedstawiłam dość oczywisty związek między objętościami i ściśliwościami badanych soli w *N,N*-dimetylformamidzie.

6.2.1 Pozorne, standardowe i jonowe molowe objętości soli tetraalkiloamoniowych

Wyniki pomiarów gęstości roztworów soli typu R_4NClO_4 oraz R_4NBr w DMF wykonanych w zakresie temperatur od 10 do 60°C oraz odpowiadające im wartości pozornych objętości molowych zebrane są w Załączniku w Tabelach I i II. W Tabeli 11 podane są nazwy wszystkich elektrolitów, ich wzory chemiczne oraz uproszczone, potoczne

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

wzory używane przez różnych autorów. W dalszej części opracowania wyników będą tych wzorów używała zamiennie.

Tabela 11. Nazwy i wzory chemiczne szeregu elektrolitów tetra-n-alkiloamoniowych.

Nazwa	wzór chemiczny	wzór potoczny
nadchloran amonu	NH_4ClO_4	-
nadchloran tetrametyloamoniowy	$(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$	Me_4NClO_4
nadchloran tetraetyloamoniowy	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$	Et_4NClO_4
nadchloran tetrapropyloamoniowy	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NClO}_4$	Pr_4NClO_4
nadchloran tetrabutuloamoniowy	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$	Bu_4NClO_4
tetrafenyloboran tetrabutuloamoniowy	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	Bu_4NBPh_4 lub Bu_4NTB
bromek tetrapentyloamoniowy	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{NBr}$	Pe_4NBr
bromek tetraheksyloamoniowy	$(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{NBr}$	Hx_4NBr
bromek tetraheptyloamoniowy	$(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{NBr}$	Hp_4NBr

Ustaliłam, że dla wszystkich badanych soli, niezależnie od temperatury, wykresy zależności pozornych objętości molowych od pierwiastka kwadratowego ze stężenia są liniowe w całym zakresie badanych stężeń. Spełnione tym samym jest równanie Massona (równanie (13)). Współczynniki tego równania wraz z odpowiadającymi im odchyleniami standardowymi, otrzymane dla wszystkich badanych roztworów i temperatur umieszczone są w Tabeli 12. W tej samej tabeli znajdują się wyniki otrzymane dla Bu_4NClO_4 i Bu_4NBPh_4 , które były już przedstawione w Tabeli 4. Ma to na celu ułatwienie dalszej dyskusji.

Z danych zebranych w Tabeli 12 widać, że wartości nachyleń, S_V są dodatnie, co świadczy o decydującej roli oddziaływań międzyjonowych w badanych układach. Co więcej, w miarę wzrostu temperatury nachylenia wzrastają. Najwyższe ich wartości zaobserwowałam w przypadku roztworów Me_4NClO_4 , najniższe zaś dla roztworów Bu_4NClO_4 .

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Tabela 12. Współczynniki równania Massona dla roztworów soli typu R_4NX ($R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}$; $X = ClO_4^-, Br^-$) w DMF w temperaturach od 10 °C do 60 °C.

elektrolit	t / °C	$V^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$S_V / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{M}^{-1/2}$	$\sigma / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
NH ₄ ClO ₄	10	49.04 ± 0.02	5.85 ± 0.04	0.014
	20	47.64 ± 0.04	6.89 ± 0.08	0.031
	25	46.87 ± 0.05	7.5 ± 0.2	0.045
	30	46.26 ± 0.03	7.72 ± 0.07	0.024
	40	44.71 ± 0.04	8.70 ± 0.09	0.034
	50	42.95 ± 0.06	9.9 ± 0.2	0.054
	60	41.21 ± 0.06	10.9 ± 0.2	0.054
Me ₄ NClO ₄	10	117.69 ± 0.04	10.0 ± 0.2	0.032
	20	116.95 ± 0.03	11.4 ± 0.2	0.022
	25	116.72 ± 0.04	11.7 ± 0.2	0.033
	30	116.30 ± 0.05	12.5 ± 0.2	0.036
	40	115.38 ± 0.04	13.8 ± 0.2	0.027
	50	114.24 ± 0.03	15.6 ± 0.2	0.022
	60	113.64 ± 0.03	15.4 ± 0.2	0.019
Et ₄ NClO ₄	10	177.09 ± 0.04	6.9 ± 0.2	0.036
	20	176.80 ± 0.06	8.1 ± 0.2	0.045
	25	176.61 ± 0.07	8.8 ± 0.3	0.060
	30	176.56 ± 0.06	9.1 ± 0.2	0.044
	40	176.01 ± 0.07	10.6 ± 0.3	0.056
	50	175.51 ± 0.08	11.7 ± 0.3	0.062
	60	175.38 ± 0.06	11.8 ± 0.2	0.052
Pr ₄ NClO ₄	10	246.34 ± 0.05	8.0 ± 0.2	0.041
	20	246.75 ± 0.06	9.0 ± 0.2	0.052
	25	247.12 ± 0.06	9.1 ± 0.2	0.053
	30	247.26 ± 0.05	9.7 ± 0.2	0.047
	40	247.50 ± 0.07	10.8 ± 0.3	0.062
	50	247.47 ± 0.08	12.4 ± 0.3	0.076
	60	248.29 ± 0.03	11.55 ± 0.08	0.022
Bu ₄ NClO ₄	10	314.79 ± 0.04	5.15 ± 0.08	0.023
	20	315.97 ± 0.04	5.7 ± 0.1	0.025
	25	316.46 ± 0.06	6.3 ± 0.2	0.040
	30	317.01 ± 0.05	6.6 ± 0.1	0.032
	40	317.94 ± 0.04	7.43 ± 0.08	0.022
	50	318.51 ± 0.09	9.0 ± 0.3	0.069
	60	319.61 ± 0.07	9.3 ± 0.2	0.049

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Tabela 12. ciąg dalszy

elektrolit	t / °C	$V^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$S_V / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{M}^{-1/2}$	$\sigma / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Bu ₄ NBPh ₄	10	557.64 ± 0.02	2.05 ± 0.05	0.012
	20	560.17 ± 0.03	3.2 ± 0.1	0.018
	25	561.70 ± 0.02	2.97 ± 0.08	0.019
	30	563.04 ± 0.03	3.35 ± 0.08	0.019
	40	565.74 ± 0.04	3.7 ± 0.1	0.027
	50	568.26 ± 0.03	4.4 ± 0.1	0.026
	60	570.48 ± 0.05	5.6 ± 0.2	0.044
Pe ₄ NBr	10	356.64 ± 0.02	8.2 ± 0.1	0.013
	20	358.21 ± 0.02	8.95 ± 0.05	0.013
	25	358.80 ± 0.07	9.8 ± 0.3	0.063
	30	359.68 ± 0.02	9.86 ± 0.06	0.016
	40	360.88 ± 0.03	11.27 ± 0.08	0.021
	50	362.21 ± 0.02	12.22 ± 0.06	0.015
	60	363.19 ± 0.03	13.88 ± 0.09	0.022
Hx ₄ NBr	10	424.01 ± 0.02	7.78 ± 0.04	0.009
	20	426.15 ± 0.03	8.53 ± 0.08	0.018
	25	426.90 ± 0.08	9.6 ± 0.3	0.058
	30	427.99 ± 0.03	9.84 ± 0.09	0.020
	40	429.86 ± 0.03	10.95 ± 0.07	0.016
	50	431.63 ± 0.02	12.24 ± 0.06	0.014
	60	433.41 ± 0.03	13.3 ± 0.08	0.018
Hp ₄ NBr	10	491.60 ± 0.03	7.50 ± 0.07	0.014
	20	494.21 ± 0.02	8.40 ± 0.06	0.011
	25	495.33 ± 0.03	9.29 ± 0.08	0.015
	30	496.64 ± 0.03	9.70 ± 0.09	0.017
	40	499.13 ± 0.03	10.65 ± 0.07	0.015
	50	501.37 ± 0.02	12.19 ± 0.06	0.011
	60	503.79 ± 0.03	13.17 ± 0.08	0.015

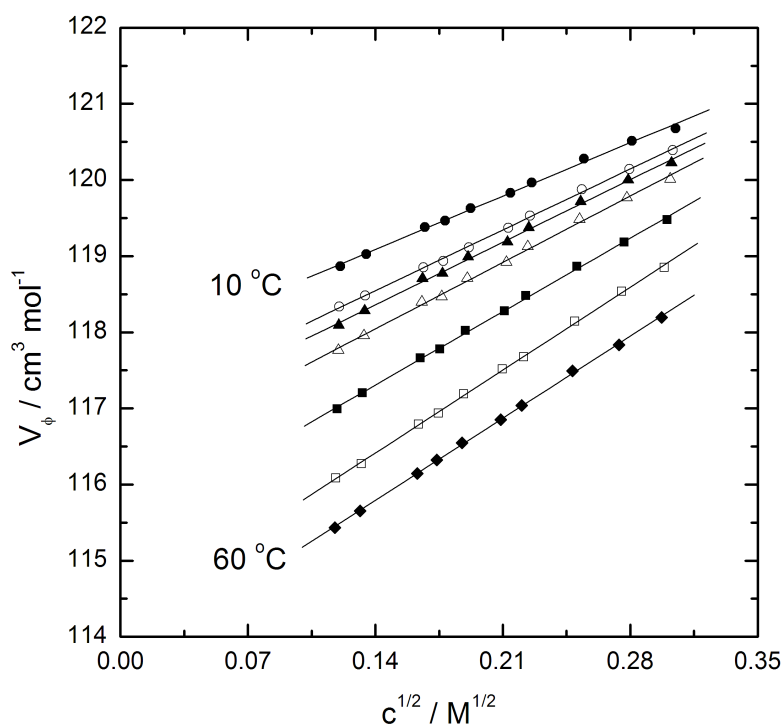
Zróznicowanie to jest związane ze wzrastającym rozmiarem kationu R₄N⁺, który jest zasadniczym czynnikiem determinującym oddziaływania jon-jon. Nie jest więc rzeczą zaskakującą, że nachylenia zaobserwowane w przypadku tetrafenyloboranu tetrabutylamoniumowego są zdecydowanie niższe od nachyleń dla nadchloranu tetrabutylamoniumowego.

Nachylenia obserwowane dla trzech bromków tetraalkilamoniumowych, to jest dla Pe₄NBr, Hx₄NBr oraz Hp₄NBr, są do siebie bardzo zbliżone. Zachowana jest jednak zmienność odpowiadająca wzrostowi rozmiaru kationu: najwyższe wartości nachylenia zaobserwowano w przypadku roztworów (C₅H₁₁)₄NBr, a najniższe dla roztworów

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

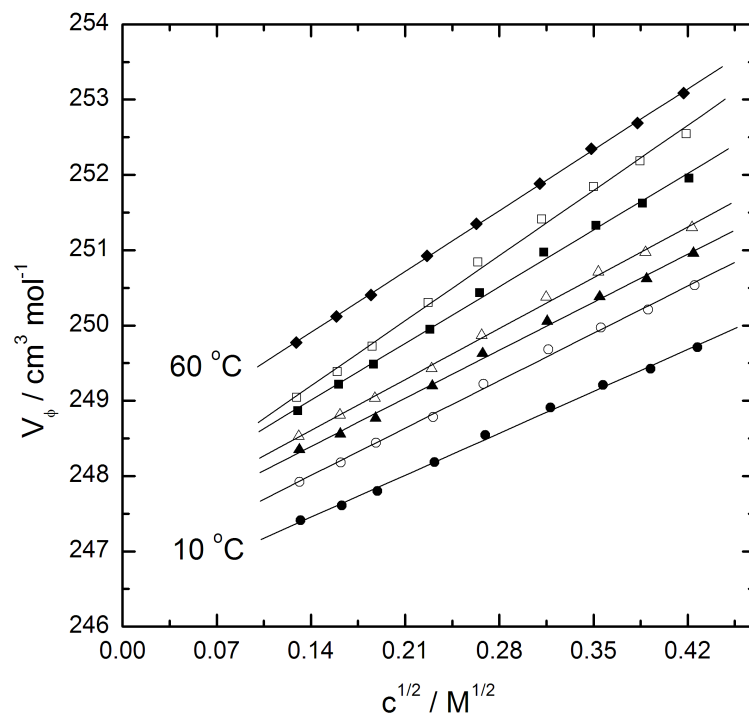
$(C_7H_{15})_4NBr$. Zróżnicowanie to, choć niewielkie pozostaje w zgodności z tym co przedstawiono wyżej w odniesieniu do roztworów czterech nadchloranów tetra-n-alkiloamoniowych, a to, że w tym przypadku wzrost długości łańcuchów n-alkilowych w niewielkim tylko stopniu odbija się w spadku nachylenia wynika z możliwości swobodnych rotacji elementów łańcuchów. Efektywne wymiary kationów R_4N^+ różnią się więc od siebie nieznacznie i zbliżona jest odległość środków ciężkości ładunków elektrycznych. Wynika z tego niewielkie zróżnicowanie nachyleń, które można traktować jako miarę siły oddziaływań międzyjonowych.

Najbardziej charakterystyczną właściwością badanych układów są zmiany w wartościach pozornych objętości molowych związane ze wzrostem temperatury. Na Rysunkach 8-10 przedstawiłam zależności pozornych molowych objętości od pierwiastka ze stężenia we wszystkich badanych temperaturach dla trzech soli: Me_4NClO_4 (Rys. 8), Pr_4NClO_4 (Rys. 9) i Et_4NClO_4 (Rys. 10).

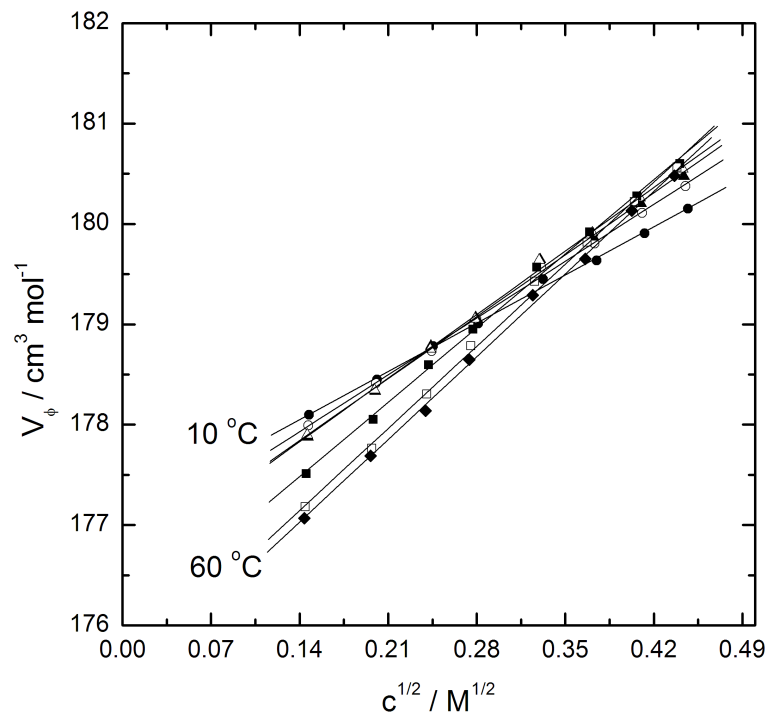


Rysunek 8. Pozorne objętości molowe V_ϕ jako funkcja pierwiastka ze stężenia c dla roztworów $(CH_3)_4NClO_4$ w DMF od 10 do 60 °C.

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników



Rysunek 9. Pozorne objętości molowe V_ϕ jako funkcja pierwiastka ze stężenia c dla roztworów $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NClO}_4$ w DMF od 10 do 60°C .



Rysunek 10. Pozorne objętości molowe V_ϕ jako funkcja pierwiastka ze stężenia c dla roztworów $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ w DMF od 10 do 60°C .

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Z zależności przedstawionych na Rys. 8 wynika, że wzrost temperatury powoduje spadek pozornych objętości molowych $(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$. Taki sam efekt jest obserwowany dla nadchloranu amonowego. Rys. 9 przedstawia wpływ temperatury na pozorne objętości molowe $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NClO}_4$. Jak widać, tutaj obserwujemy przeciwny efekt – pozorna objętość molowa soli ze wzrastającą temperaturą wzrasta. Podobnie zachowują się roztwory nadchloranu i tetrafenyloboranu tetrabutylamoniumowego oraz roztwory bromków. Zmiany pozornej objętości molowej zaobserwowane w przypadku $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ przedstawione są na Rys. 10. Jak widać, liniowe zależności tworzą pewien nieregularny węzeł przeplatających się wzajemnie prostych. Jest to następstwem tego, że w przypadku tej soli obserwuje się złożenie dwóch efektów związanych ze wzrostem temperatury. Zmienia się mianowicie pozorna objętość soli, a towarzyszy temu wzrost nachylenia. Efektem jest to, że w zakresie niskich stężeń obserwuje się, tak w przypadku $(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$ wywołany wzrostem temperatury spadek wartości pozornych objętości molowych. Dla bardziej stężonych roztworów widoczny jest przeciwny efekt, to jest związany z temperaturą wzrost wartości pozornej objętości molowej, tak jak to ma miejsce w przypadku $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NClO}_4$.

Ustaliłam również, że zależność granicznych wartości pozornych objętości molowych wszystkich badanych soli od temperatury da się w zadawalający sposób opisać przedstawionymi uprzednio jako równanie (88) wielomianami drugiego stopnia. Występujące w tych równaniach parametry zebrane są w przedstawionej dalej Tabeli 14.

Jak już wspomniałam wielkość kationów tetraalkilamoniumowych jest czynnikiem decydującym o oddziaływaniach kation-anion. Odzwierciedleniem tego jest omówiony wyżej wpływ długości łańcuchów alkilowych na wartościach współczynników kierunkowych zależności pozornych molowych objętości od pierwiastka kwadratowego ze stężenia.

Z drugiej strony wartości graniczne pozornych objętości molowych, V^0 są postrzegane jako miara oddziaływań elektrolit-rozpuszczalnik, a ściślej oddziaływań rozpuszczalnika z jonami. I w tym przypadku rozmiar kationu R_4N^+ jest podstawowym czynnikiem determinującym o tych oddziaływaniach.

Dalsza dyskusja otrzymanych wyników możliwa będzie po podziale standardowych cząstkowych objętości molowych na udziały jonowe. Podział dokonany został na podstawie omówionej w poprzednim rozdziale metody elektrolitu wzorcowego. Do obliczeń wykorzystałam uśrednione wartości $V^0(\text{ClO}_4^-)$ otrzymane z dwóch kombinacji elektrolitów: $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4/\text{Bu}_4\text{ClO}_4$ oraz $\text{Ph}_4\text{PBr}/\text{NaBPh}_4/\text{NaBr}/\text{NaClO}_4$. Wartości V^0 dla ClO_4^- oraz Br^- są podane odpowiednio w Tabelach 5 i 7, a obliczone wartości standardowych cząstkowych

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

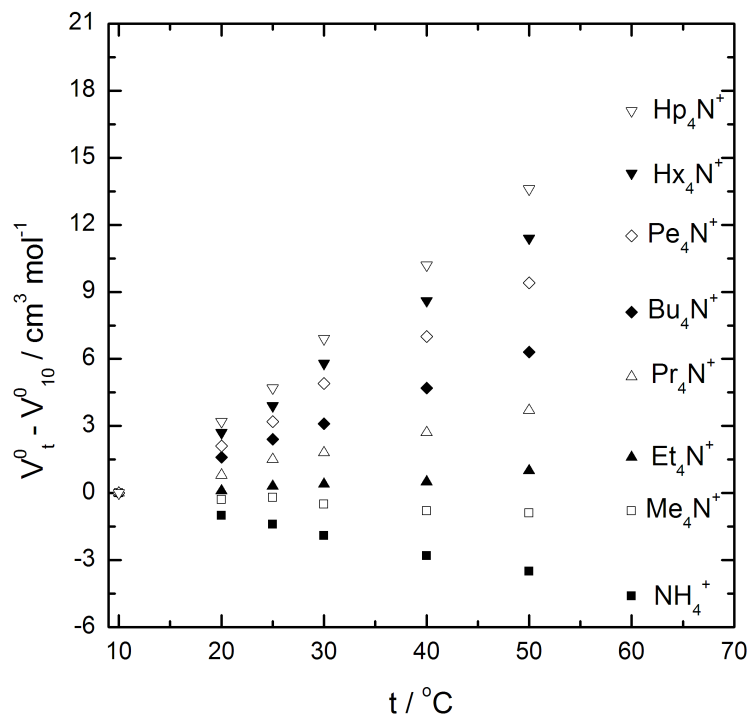
objętości jonowych dla kationów tetraalkiloamoniowych i amonowego w zakresie temperatur od 10 do 60 °C przedstawione są w Tabeli 13 oraz na Rys. 11.

Rysunek 11 przedstawia wpływ temperatury na standardowe cząstkowe objętości wartości kationów, $V^0(\text{R}_4\text{N}^+)$. Dla lepszego zobrazowania tych zależności wykresy przedstawiają zależność różnic $V_t^0(\text{R}_4\text{N}^+) - V_{10}^0(\text{R}_4\text{N}^+)$ od temperatury. Występująca w tych różnicach wielkość $V_{10}^0(\text{R}_4\text{N}^+)$ oznacza cząstkową molową objętość kationu R_4N^+ wyznaczoną dla najniższej w badanym zakresie temperatury 10 °C. Z wykresu widać więc wyraźnie wpływ temperatury na objętości cząstkowe wszystkich kationów. Widać mianowicie, że wartości V^0 dla NH_4^+ i $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ z rosnącą temperaturą maleją. Przeciwnie zachowanie, to jest wzrost objętości wywołany wzrostem temperatury, jest obserwowane dla wszystkich pozostałych kationów tetra-n-alkiloamoniowych, od $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ do $(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{N}^+$. Należy zwrócić uwagę na to, że cząstkowa objętość molowa kationu tetraetyloamoniowego, jest najmniej czuła na zmiany temperatury. W miarę wzrostu długości łańcucha alkilowego wartości $V^0(\text{R}_4\text{N}^+)$ wzrastają.

Tabela 13. Jonowe objętości kationów R_4N^+ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Pe}, \text{Hx}, \text{Hp}$) w DMF w zakresie temperatur od 10 do 60 °C.

$t / ^\circ\text{C}$	10	20	25	30	40	50	60
NH_4^+	13.1	12.2	11.7	11.3	10.4	9.6	8.6
Me_4N^+	81.8	81.5	81.6	81.3	81.0	80.9	81.0
Et_4N^+	141.2	141.3	141.5	141.6	141.7	142.2	142.8
Pr_4N^+	210.4	211.3	212.0	212.3	213.2	214.1	215.7
Bu_4N^+	278.9	280.5	281.3	282.0	283.6	285.2	287.0
Pe_4N^+	347.0	349.1	350.2	351.9	354.0	356.4	358.5
Hx_4N^+	414.4	417.1	418.3	420.2	423.0	425.8	428.7
Hp_4N^+	482.0	485.1	486.7	488.9	492.2	495.6	499.1

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW



Rysunek 11. Zależności $V_t^0(R_4N^+) - V_{10}^0(R_4N^+)$ ($R = H, Me, Et, Pr, Bu, Pe, Hx, Hp$) od temperatury.

Dla wszystkich soli tetraalkiloamoniowych oraz nadchloranu amonu obliczyłam zdefiniowane wcześniej – równanie (87), rozszerzalności objętościowe. Wykorzystałam w tym celu dwa pierwsze współczynniki opisującego zależność $V^0(R_4N^+)$ od temperatury równania (88). Współczynniki tego równania, rozszerzalności objętościowe oraz wartości odpowiednich odchyłeń standardowych zebrane są w Tabeli 14. Pierwszy z trzech współczynników równania (88) równy jest wartości cząstkowej objętości molowej soli w temperaturze 25 °C, a drugi jest identyczny z pochodną temperaturową tej wartości akurat w temperaturze 25 °C.

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Tabela 14. Parametry równania (88) oraz rozszerzalności objętościowe dla elektrolitów R_4NX ($R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}$; $X = ClO_4^-, Br^-, BPh_4^-$) w DMF. Współczynnik A_T równa się V_{25}^0 .

Sól	$A_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$B_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$C_T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$	$\sigma / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$10^3 \alpha_V^0 / \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
NH_4ClO_4	46.87 ± 0.05	-0.146 ± 0.004	-0.0004 ± 0.0002	0.091	-3.13 ± 0.08
Me_4NClO_4	116.72 ± 0.04	-0.077 ± 0.007	-0.0005 ± 0.0003	0.17	-0.66 ± 0.06
Et_4NClO_4	176.61 ± 0.07	-0.036 ± 0.005	-0.00005 ± 0.0002	0.11	-0.20 ± 0.03
Pr_4NClO_4	247.12 ± 0.06	0.038 ± 0.009	-0.0003 ± 0.0004	0.24	0.15 ± 0.04
Bu_4NClO_4	316.46 ± 0.06	0.102 ± 0.005	-0.0004 ± 0.0002	0.12	0.32 ± 0.02
Bu_4NBPh_4	561.70 ± 0.02	0.271 ± 0.005	-0.0005 ± 0.0002	0.12	0.482 ± 0.009
Pe_4NBr	358.80 ± 0.07	0.142 ± 0.005	-0.0004 ± 0.0002	0.13	0.40 ± 0.02
Hx_4NBr	426.90 ± 0.08	0.192 ± 0.005	-0.0001 ± 0.0002	0.13	0.45 ± 0.02
Hp_4NBr	495.33 ± 0.03	0.247 ± 0.004	-0.0002 ± 0.0002	0.088	0.500 ± 0.008

Z wyników przedstawionych w Tabeli 14 widać, że obliczone w opisany wyżej sposób wartości współczynników rozszerzalności dla nadchloranów amonowego, tetrametyloamoniowego oraz tetraetyloamoniowego są ujemne, a dla pozostałych soli, niezależnie od rodzaju anionu, są dodatnie. Porównując to z przedstawionym w Tabeli 13 oraz na Rys. 11 wpływem temperatury na cząstkowe molowe objętości kationów R_4N^+ łatwo wyciągnąć wniosek, że obserwowany efekt jest konsekwencją wpływu temperatury na indywidualne udziały jonowe, a zwłaszcza kationy.

Różnice w wartościach α_V^0 mogą być wyjaśnione w oparciu o przedstawione w Części Teoretycznej równanie zaproponowane przez Marcusa (równanie (22)), które dla wygody przytaczam:

$$V^0(\text{jon}) = V_{\text{int}}(\text{jon}) + V_{\text{el}}(\text{jon}) + V_{\text{str}}(\text{jon})$$

Pierwszy człon tego to objętość własna lub wewnętrzna jonu, drugi wynika z elektrostrykcji rozpuszczalnika pod wpływem pola elektrycznego jonu, a trzeci człon, określony jako człon strukturalny, może być opisany jako zmiana objętości związana z przegrupowaniem cząsteczek rozpuszczalnika.³⁶

Objętość elektrostrykcji dominuje w przypadku małych kationów, podczas gdy udział strukturalny to czynnik decydujący o wielkości zmian cząstkowych objętości molowych pod

wpływem temperatury dla większych kationów. Co więcej, wzrost temperatury powoduje rozluźnienie struktury rozpuszczalnika i zwiększenie "ruchliwości" łańcuchów n-alkilowych. Umożliwia to penetrację rozpuszczalnika przez łańcuchy n-alkilowe kationów tetra-n-alkiloamoniowych i odwrotnie.

6.2.2 Współczynniki ściśliwości adiabatycznej oraz pozorne molowe ściśliwości soli tetraalkiloamoniowych

Prędkości rozchodzenia się fal dźwiękowych w roztworach soli typu R_4NX ($R = H, Me, Et, Pr, Bu, Pe, Hx, Hp$; $X = ClO_4^-, Br^-, BPh_4^-$) w DMF w temperaturze 25 °C oraz obliczone na ich podstawie współczynniki ściśliwości adiabatycznej i wartości pozornych ściśliwości izentropowych są zebrane w Tabeli II w Załączniku.

Podobnie jak w przypadku soli elektrolitu odniesienia, zależność współczynników ściśliwości adiabatycznej od stężenia najlepiej opisuje wielomian stopnia drugiego taki jak przedstawiony w poprzednim rozdziale - równanie (89). Współczynniki A_1 oraz A_2 tego równania razem z ich oszacowanymi niepewnościami i odchyleniami standardowymi dopasowań podane są w Tabeli 15. Symbol κ_s^0 oznacza współczynnik ściśliwości adiabatycznej czystego rozpuszczalnika w 25 °C. Stosowne wykresy obrazujące przedstawioną zależność znajdują się na Rysunku 12. Jak widać, największy wpływ na ściśliwość roztworu mają najmniejsze sole o najmniejszych kationach, to jest takie jak nadchloran amonowy oraz nadchlorany tetrametyloamoniowy i tetraetyloamoniowy, a oprócz nich "duża" sól czyli tetrafenyloboran tetrabutylamoniowy. Niezwykłe zachowanie tego ostatniego elektrolitu związane jest z jego skomplikowaną strukturą i, co zostało już przedyskutowane w poprzednim rozdziale, duże „tetrafenyłowe” jony, mimo, że z racji swojego rozmiaru są słabo solwatowane, znacząco wpływają na ściśliwość rozpuszczalnika.

Pozostałe elektrolity: Pr_4NClO_4 , Bu_4NClO_4 , Pe_4NBr , Hx_4NBr and Hp_4NBr mają mniejszy wpływ na ściśliwość rozpuszczalnika, który jest tym mniejszy im dłuższy jest łańcuch alifatyczny. Najmniejszy więc wpływ zaobserwowano w przypadku Hp_4NBr .

Tak jak w przypadku soli elektrolitu wzorcowego, to jest bromku tetrafenylofosfoniowego (TPBr), tetrafenyloboranu sodu ($NaTB_4$), NaBr oraz $NaClO_4$, najlepszy opis zależności pozornych molowych ściśliwości adiabatycznych od pierwiastka ze stężenia dla soli tetraalkiloamoniowych uzyskałam wykorzystując równanie Guckera - równanie (31). Odpowiednie wartości granicznych pozornych ściśliwości adiabatycznych, K_s^0 oraz

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

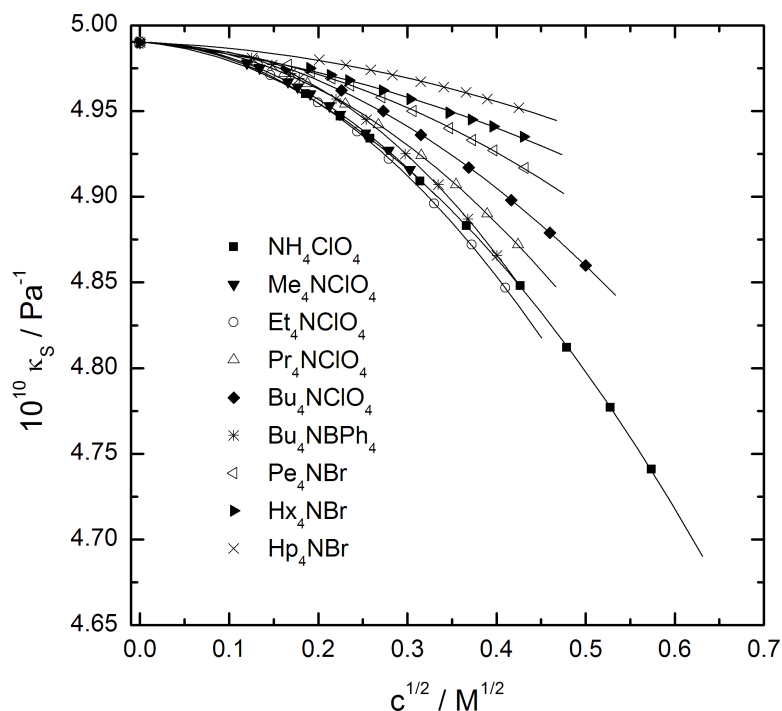
współczynniki kierunkowe czyli nachylenia, S_K wraz z oszacowanymi niepewnościami tych parametrów zestawione są w Tabeli 16, a odpowiednie wykresy przedstawione są na Rysunku 13.

Tabela 15. Współczynniki równania (89) opisującego zależność współczynników ściśliwości adiabatycznej od stężenia dla soli tetra-n-alkiloamoniowych w DMF w temperaturze 25 °C, gdzie $\kappa_S^0 = 4.990 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$

sól	$10^{10} A_1 / \text{Pa}^{-1} \text{ M}^{-1/2}$	$10^{10} A_2 / \text{Pa}^{-1} \text{ M}^{-1}$	$10^{10} \sigma / \text{Pa}^{-1}$
NH ₄ ClO ₄	-0.040 ± 0.003	-0.691 ± 0.006	0.0007
Me ₄ NClO ₄	-0.013 ± 0.002	-0.771 ± 0.006	0.0002
Et ₄ NClO ₄	-0.017 ± 0.003	-0.808 ± 0.008	0.0006
Pr ₄ NClO ₄	-0.008 ± 0.001	-0.641 ± 0.003	0.0002
Bu ₄ NClO ₄	-0.013 ± 0.002	-0.498 ± 0.004	0.0004
Bu ₄ NBPh ₄	0.040 ± 0.003	-0.87 ± 0.01	0.0006
Pe ₄ NBr	-0.026 ± 0.003	-0.338 ± 0.007	0.0005
Hx ₄ NBr	-0.054 ± 0.005	-0.18 ± 0.02	0.0008
Hp ₄ NBr	-0.020 ± 0.002	-0.167 ± 0.006	0.0003

Analizując wyniki przedstawione na Rysunku 13 i zebrane w Tabeli 16 łatwo zauważyć logiczną i zrozumiałą sekwencję wartości. Graniczne pozorne ściśliwości adiabatyczne rosną z wielkością kationu albo, co jest równoznaczne, z wzrostem długości łańcucha alifatycznego. Ujemne wartości K_S^0 obserwuje się dla roztworów trzech soli, to jest dla nadchloranu amonu oraz nadchloranów tetrametyloamoniowego i tetraetyloamoniowego. Obserwowaną tendencję można wytłumaczyć rozmiarem kationu i jego zdolnością do “porządkowania” struktury rozpuszczalnika. Dodatkowo i wysokie wartości K_S^0 dla pozostałych elektrolitów świadczą o niszczeniu struktury rozpuszczalnika. Im większy kation, tym ten efekt jest większy. Co więcej, duże kationy tetraalkiloamoniowe mają dużą ściśliwość własną, która oczywiście znacząco wpływa na całkowitą ściśliwość roztworu.

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW



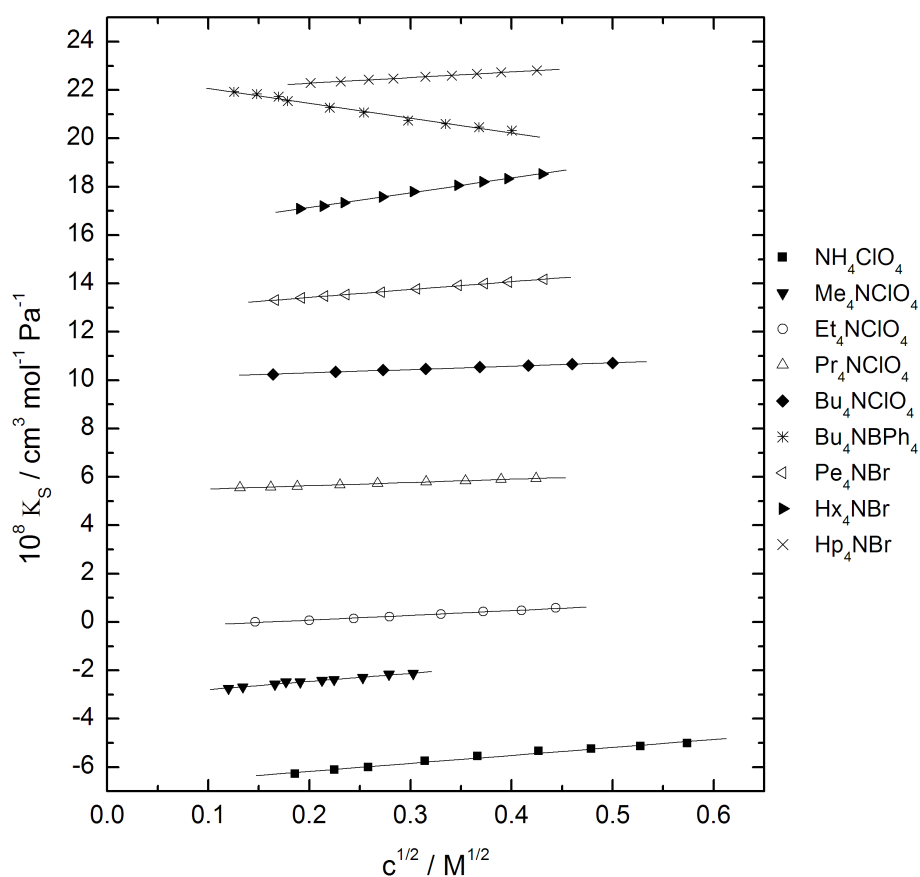
Rysunek 12. Wykresy zależności współczynnika ściśliwości adiabatycznej od pierwiastka kwadratowego ze stężenia dla roztworów soli typu R_4NX w DMF w temperaturze 25°C .

Dla wszystkich soli oprócz jednej wartości pozornych ściśliwości adiabatycznych rosną w miarę wzrostu stężenia. Tym wyjątkiem jest Bu_4NBPh_4 (patrz Rys. 13). Efekt ten, który występował również w przypadku NaBPh_4 jak i Ph_4PBr (patrz Rys. 7), można przypisać obecności anionu. Należy również zauważyć, że wartości K_S dla Bu_4NClO_4 w miarę wzrostu stężenia soli rosną, co sugeruje, że efekt obserwowany dla Bu_4NBPh_4 nie jest związany z obecnością kationu tetrabutylamoniumowego.

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Tabela 16. Współczynniki równania Guckera dla roztworów nadchloranu amonu oraz soli tetraalkiloamoniowych w DMF w temperaturze 25 °C.

sól	$10^8 K_S^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}$	$10^8 S_K / (\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{Pa}^{-2} \text{M}^{-1})^{1/2}$	$10^8 \sigma / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
NH ₄ ClO ₄	-6.83 ± 0.07	3.3 ± 0.2	0.063
Me ₄ NClO ₄	-3.13 ± 0.04	3.4 ± 0.2	0.027
Et ₄ NClO ₄	-0.31 ± 0.03	1.97 ± 0.09	0.025
Pr ₄ NClO ₄	5.37 ± 0.01	1.35 ± 0.03	0.008
Bu ₄ NClO ₄	10.02 ± 0.02	1.41 ± 0.04	0.010
Bu ₄ NBPh ₄	22.68 ± 0.07	-6.1 ± 0.3	0.076
Pe ₄ NBr	12.77 ± 0.02	3.28 ± 0.04	0.011
Hx ₄ NBr	15.92 ± 0.03	6.10 ± 0.09	0.021
Hp ₄ NBr	21.81 ± 0.02	2.35 ± 0.04	0.008

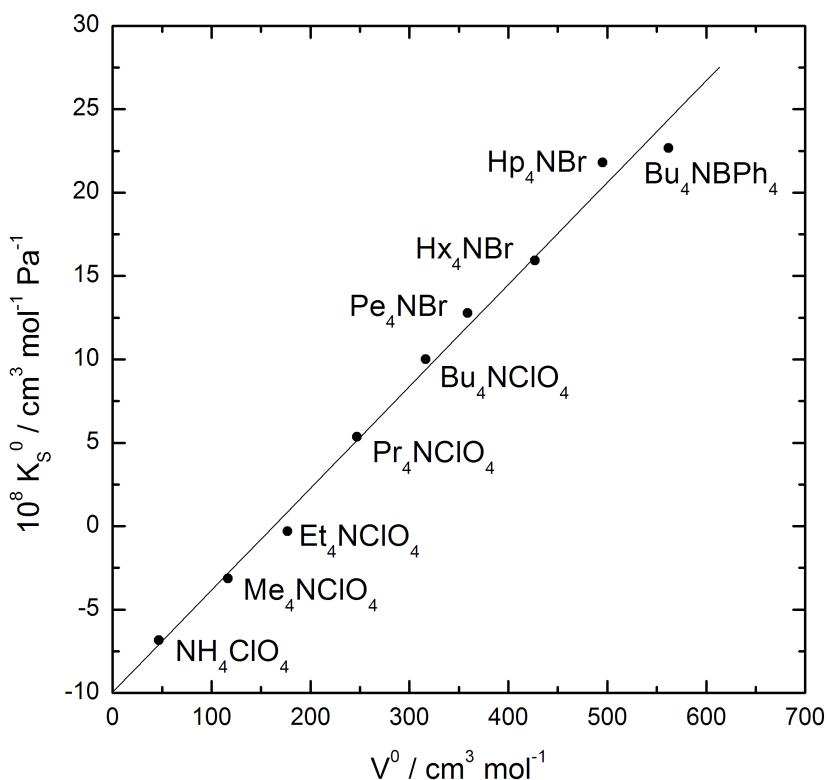


Rysunek 13. Zależności pozornej ściśliwości adiabatycznej od pierwiastka ze stężenia dla roztworów soli typu R₄NX w DMF w temperaturze 25 °C.

6.2.3 Elektrolity tetraalkiloamoniowe – krótkie podsumowanie

Sole tetra-n-alkiloamoniowe, mimo, że są elektrolitami o przewidywalnych i prostych w interpretacji właściwościach ciągle stanowią przedmiot zainteresowania wielu badaczy, co znajduje odzwierciedlenie w regularnie publikowanych artykułach.¹¹¹⁻¹¹⁵

Otrzymane przeze mnie wyniki wykazują tą samą tendencję dla wszystkich badanych właściwości termodynamicznych. Standardowe cząstkowe objętości molowe elektrolitów, tak jak i samych jonów, graniczne pozorne molowe ściśliwości adiabatyczne oraz rozszerzalności objętościowe rosną ze wzrastającą długością łańcucha alifatycznego kationu. Analizując zależności V^0 i K_S^0 od długości łańcucha alkilowego, to jest od liczby atomów węgla w kationie, n_C , lub molowej masy kationu, $M_{R_4N^+}$ z łatwością można zauważyć, że są to zależności liniowe ze współczynnikiem korelacji wyższym niż 0.99. Nie powinno być więc niespodzianką, że taka sama idealna korelacja jest obserwowana w przypadku zależności standardowych objętości molowych od granicznych molowych ściśliwości adiabatycznych przedstawionej na Rysunku 14.



Rysunek 14. Graniczne pozorne objętości molowe elektrolitów typu R_4NX w funkcji granicznych pozornych ściśliwości izentropowych w DMF w temperaturze 25 °C.

6.3 Wolometryczne i kalorymetryczne właściwości elektrolitów w DMF. Wyniki otrzymane na Uniwersytecie Murdoch.

W następującym rozdziale przedstawię wyniki otrzymane podczas rocznego stażu na Murdoch University w Perth (Australia). Wyniki te obejmują pozorne objętości molowe i pojemności cieplne wyznaczone dla szeregu soli tetraalkiloamoniowych i soli elektrolitu odniesienia oraz dla wybranych soli metali jedno-, dwu- oraz trójwartościowych. Badania dotyczące soli tetraalkiloamoniowych i soli elektrolitu odniesienia były kontynuacją i miały na celu uzupełnienie danych otrzymanych w Gdańsku. Głównym celem realizowanego w Perth projektu było uzupełnienie wielu luk występujących w bazach danych na tyle aby ułatwić interpretację tych niezwykle ciekawych wielkości fizykochemicznych. W dostępnych bazach brakuje głównie danych dotyczących elektrolitów wielowartościowych. Wszystkie otrzymane wyniki zostały opublikowane we współautorskiej publikacji.¹¹⁶

Wyznaczone dla wszystkich badanych soli gęstości (d), masowe pojemności cieplne (c_p), wraz z odpowiadającymi wartościami pozornych molowych objętości (V_ϕ) i pojemności cieplnych (C_p), przedstawione są w Załączniku w Tabeli III.

Analizując uzyskane dane kolejny już raz ustaliłam, że zależności V_ϕ oraz C_p od pierwiastka kwadratowego ze stężenia soli mają charakter liniowy a wartości współczynników determinacji są odpowiednio wysokie, $R^2 > 0.97$. Upoważnia to do zastosowanie równania Massona do wyznaczenia odpowiednich wartości granicznych pozornych objętości molowych i pojemności cieplnych. Wyznaczone współczynniki równania Massona, ich nieoznaczoności oraz odpowiednie wartości odchyłeń standardowych przedstawione są w Tabeli 17.

Opublikowane do roku 2003 dane wolometryczne dla roztworów elektrolitów w rozpuszczalnikach niewodnych, w tym i dla DMF, zostały zebrane i krytycznie ocenione przez Marcusa i Heftera.²⁴ Stwierdzili oni, że wiele z otrzymanych przez różnych autorów wyników ma wątpliwą jakość. Między innymi ze względu na to, że jedna trzecia wartości V^0 otrzymano za pomocą mało precyzyjnej metody piknometrycznej. Ponadto, jedna czwarta opublikowanych wartości V^0 nie została wyznaczona doświadczalnie a jedynie oszacowana w oparciu o zasadę addytywności. W ich opinii tylko 12 wartości V^0 , z danych przedstawionych dla 64 soli, jest na tyle wystarczająco dobrze opisanych i udokumentowanych, by zasługiwały na miano *zalecane*. W cytowanej wyżej publikacji oznaczone zostały jako *recommended*.²⁴ W czwartej kolumnie Tabeli 17 podane są dane literaturowe zaczerpnięte z tej właśnie publikacji Marcusa i Heftera, a wartości przez nich **zalecane** są oznaczone wytłuszczonym drukiem. W

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

tabeli tej podane są również wartości opublikowane już po ukazaniu się artykułu Marcusa i Heftera,^{91, 92, 114, 117} w tym również wyniki uzyskane przy moim udziale.^{91, 92} Zgodność między otrzymanymi przeze mnie wartościami V^0 a wartościami literaturowymi jest bardzo dobra, różnice nie przekraczają zwykle $2 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ i mieszczą się w przedziale obserwowanym dla niezależnych metod otrzymywania objętości elektrolitów w niewodnych rozpuszczalnikach.²⁴ Jedynym znaczącym wyjątkiem jest $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, dla którego w oparciu o wyniki pomiarów piknometrycznych wyznaczona została wartość $48 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$. Jest ona zapewne mniej dokładna wyznaczona przeze mnie wartość $59 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$.

Jeszcze mniej danych literaturowych istnieje dla molowych pojemności cieplnych. Trudno więc o jakiegokolwiek porównania. Oprócz danych przedstawionych w publikacji Choi'a i Crissa,³² dostępne są tylko niepublikowane wyniki Panga.⁶² Biorąc pod uwagę błędy pomiarowe, niepewność wynikającą z ekstrapolacji oraz problemy związane z pomiarami wykonywanymi dla roztworów w czystych i suchych rozpuszczalnikach niewodnych, zgodność między wartościami literaturowymi C_p^0 i wartościami przedstawionymi w mojej pracy $\pm 10 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ można uważać za dość dobrą. Spójność otrzymanych wyników, przy założeniu znikomej asocjacji, została sprawdzona za pomocą testu addytywności. Odpowiednie różnice zostały przedstawione w Tabeli 18. Z kilkoma tylko wyjątkami, różnice w wartościach V^0 i C_p^0 dla poszczególnych jonów mieszczą się odpowiednio w granicach $\pm 2 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ i $\pm 10 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. To samo stwierdzono uprzednio w przypadku innych rozpuszczalników.^{24, 118}

Tabela 17. Otrzymane i literaturowe ("lit") wartości V^0 oraz C_p^0 dla elektrolitów w DMF w 25 °C oraz odpowiednie wartości nachylenia, S_V i S_C równań typu Massona. Również podane są wartości odchylenia standardowych odpowiednich dopasowań.

Elektrolit	$V^0 /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$S_V /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{M}^{-1/2}$	$\sigma /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V^0(\text{lit}) /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$C_p^0 /$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$S_C /$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{M}^{-1/2}$	$\sigma /$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p^0(\text{lit}) /$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Me ₄ NClO ₄	116.2 ± 0.2	12.2 ± 0.7	0.043	116.72 ^a	228.4 ± 0.8	61 ± 4	0.21	
Et ₄ NClO ₄	174.8 ± 0.1	13.0 ± 0.3	0.062	176.51 ^a	378.7 ± 0.4	13 ± 1	0.21	
Et ₄ NBr	151.0 ± 0.2	8.6 ± 0.6	0.14	150.29 ^d , 150.5^f	353 ± 1	17 ± 4	0.88	340.8 ^e
Et ₄ NBPh ₄	429.2 ± 0.1	8.4 ± 0.3	0.012		772 ± 3	52 ± 9	0.38	
Pr ₄ NClO ₄	247.2 ± 0.1	8.8 ± 0.2	0.027	246.74 ^a	496.8 ± 0.9	22 ± 3	0.42	
Pr ₄ NBr	220.1 ± 0.3	12.4 ± 0.7	0.23	221.2 ^c , 220 ^f	473 ± 1	22 ± 3	0.76	470.2 ^e
Bu ₄ NClO ₄	315.5 ± 0.2	8.6 ± 0.4	0.13	316.43 ^a	624.6 ± 0.7	15 ± 2	0.53	
Bu ₄ NBr	¹ 292.0 ± 0.1	5.8 ± 0.1	0.031	289.8 ^c , 290.4^f	609.4 ± 0.5	6 ± 2	0.39	602.0 ^e
Pe ₄ NBr	358.7 ± 0.2	10.1 ± 0.4	0.12	360 ^f	726.1 ± 0.6	15 ± 2	0.52	
Hx ₄ NBr	426.4 ± 0.2	11.4 ± 0.5	0.11	425.2 ^c , 427.20 ^d , 429 ^f	841.2 ± 0.5	36 ± 2	0.35	
Hp ₄ NBr	495.8 ± 0.3	9.2 ± 0.6	0.13	492.1 ^c , 498 ^f	973.8 ± 0.7	11 ± 2	0.40	
Ph ₄ PBr	292.6 ± 0.3	11.0 ± 0.7	0.19	290.71 ^b , 292.7 ^f	590.0 ± 0.4	12 ± 2	0.34	599.7 ^g
Ph ₄ PCF ₃ SO ₃	353.3 ± 0.2	6.4 ± 0.5	0.069		664.8 ± 0.5	23 ± 2	0.18	
NaBPh ₄	281.0 ± 0.1	1.4 ± 0.1	0.037	278.64 ^b , 280.5^f	536.4 ± 0.7	15 ± 2	0.58	553.3 ^g

Elektrolit	$V^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$S_V / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{M}^{-1/2}$	$\sigma / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V^0(\text{lit}) / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$C_p^0 / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$S_C / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{M}^{-1/2}$	$\sigma / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p^0(\text{lit}) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
NaBr	6.6 ± 0.8	13 ± 2	0.71	$6.37^b, 7.3^f$	124 ± 2	80 ± 3	1.22	$116.1^e, 115.9^s$
NaClO ₄	31.9 ± 0.4	8.7 ± 0.7	0.26	$33.24^b, 33.3^f$	124 ± 2	64 ± 3	1.16	
NaCF ₃ SO ₃	70.8 ± 0.6	4.5 ± 1.2	0.46		186 ± 2	66 ± 4	1.44	
KCF ₃ SO ₃	77.4 ± 0.2	7.1 ± 0.4	0.11		188.8 ± 0.4	56 ± 2	0.91	
LiCl	-3.7 ± 0.3	8.8 ± 0.4	0.15	-3.8^f	113 ± 2	32 ± 2	0.69	94.2^e
LiClO ₄	26.9 ± 0.2	4.5 ± 0.3	0.067	25.97^d	102.0 ± 0.7	24 ± 2	0.40	
Mg(CF ₃ SO ₃) ₂	112.9 ± 0.3	14.5 ± 0.8	0.27		340.8 ± 0.8	39 ± 3	0.79	
Ca(ClO ₄) ₂	46.9 ± 0.6	25 ± 2	0.52	46^f	175 ± 1.0	53 ± 3	0.95	
Ba(ClO ₄) ₂	58.9 ± 0.3	17.8 ± 0.6	0.19	48^f	218 ± 2	88 ± 4	1.16	
Al(CF ₃ SO ₃) ₃	179.6 ± 0.4	26 ± 1	0.38		620.3 ± 0.4	41 ± 2	0.47	
Sc(CF ₃ SO ₃) ₃	167 ± 2	31 ± 4	0.79		410 ± 3	69 ± 7	1.45	
La(CF ₃ SO ₃) ₃	142.5 ± 0.9	48 ± 3	0.95		521 ± 3	200 ± 8	2.72	

^a Odn.91. ^b Odn. 92. ^c Odn. 114. ^d Odn. 117. ^e Odn. 32. ^f ‘Wybrane’ (lub ‘zalecane’) wartości z Odn. 24. ^s Odn 62

Tabela 17. Kontynuacja.

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

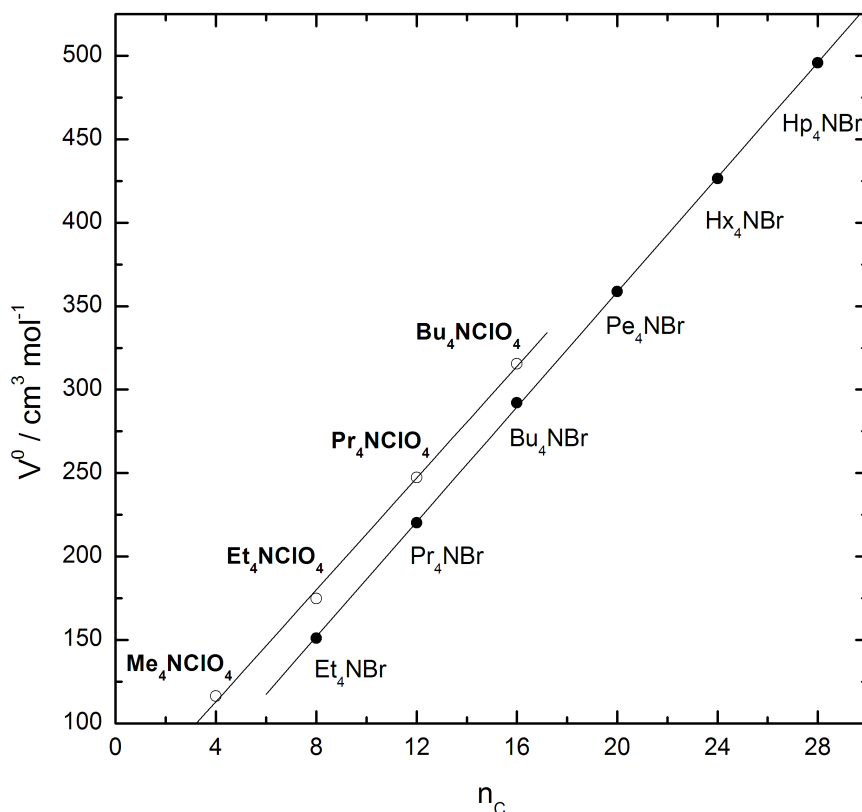
Omówienie otrzymanych wyników zacznę od soli tetraalkiloamoniowych, dla których dane z Gdańska uzupełniłam o dane kalorymetryczne wyznaczone w temperaturze 25 °C. To, że przyrząd pomiarowy (mikrokalorymetr przepływowy) połączony był szeregowo z gęstościomierzem umożliwiło równoczesny pomiar gęstości, a tym samym obliczenie wartości pozornych objętości molowych badanych soli. Można było więc wyznaczyć standardowe wartości V^0 dla wszystkich badanych elektrolitów, wliczając sole tetraalkiloamoniowe i sole elektrolitu odniesienia. Stwierdziłam, że zgodność wartości V^0 wyznaczonych wcześniej w Gdańsku z odpowiadającymi wartościami V^0 wyznaczonymi w Perth jest zadowalająca.

Tak jak to już obserwowano w innych rozpuszczalnikach,^{24, 29, 118} przedstawione na Rysunku 15 wykresy zależności standardowych objętości $V^0(R_4NX)$ soli tetraalkiloamoniowych od liczby atomów węgla w kationach, n_C , wykazują doskonałą liniowość, a współczynniki determinacji wynoszą 0.9982 dla $X^- = ClO_4^-$ oraz 0.9990 dla Br^- . Podobne wykresy otrzymałam dla $C_p^0(R_4NX)$ w DMF z wartościami współczynników determinacji $R^2 = 0.9973$ ($X^- = ClO_4^-$) i 0.9994 ($X^- = Br^-$).

Tabela 18. Addytywności wartości V^0 i C_p^0 w DMF dla kombinacji elektrolitów o wspólnym kationie lub anionie.

	Przeciwnion	$V^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$C_p^0 / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$ClO_4^- - Br^-$	Et_4N^+	23.8	26
	Pr_4N^+	27.1	24
	Bu_4N^+	23.5	15
	Na^+	25.3	[0]*
$BPh_4^- - ClO_4^-$	Et_4N^+	254.4	393
	Na^+	249.1	412
$Bu_4N^+ - Et_4N^+$	Br^-	141.0	256
	ClO_4^-	140.7	246
$Et_4N^+ - Na^+$	Br^-	144.4	229
	ClO_4^-	142.9	255
	BPh_4^-	148.2	236

*wartość w nawiasie wydaje się być nierealna



Rysunek 15. Standardowe molowe cząstkowe objętości bromków i nadchloranów tetraalkiloamoniumowych w DMF w 25 °C jako funkcja liczby atomów węgla w kationach.

6.3.1 Jonowe standardowe objętości molowe

Jak już wielokrotnie zaznaczyłam, przedmiot zainteresowania osób zajmujących się właściwościami roztworów stanowią zasadniczo głównie jonowe wielkości termodynamiczne i ich interpretacja jest bardziej interesująca i bezpośrednia niż dla całych elektrolitów.

Graniczne pozorne molowe objętości i pojemności cieplne elektrolitów wymienionych w Tabeli 17 podzielone zostały na udziały jonowe za pomocą omówionej wcześniej metody elektrolitu wzorcowego, to jest wykorzystując równanie (24) w przypadku objętości oraz równania (45) lub (90) dla pojemności cieplnych.

W Tabeli 10 podałam wcześniej uśrednione wartości $V^0(\text{TPTB})$ i $C_p^0(\text{TPTB})$, które zostały przeze mnie wykorzystane do podziału granicznych objętości i pojemności cieplnych elektrolitów, podanych w Tabeli 17, na udziały jonowe. Wyniki tego podziału, wraz z odpowiadającymi wartościami $X^0(\text{jon})$ dla roztworów wodnych¹¹⁹ ($X = V, C_p$) i oszacowanymi wielkościami przeniesienia:

$$\Delta_i X^0(\text{jon})_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}} = X^0(\text{jon})_{\text{DMF}} - X^0(\text{jon})_{\text{H}_2\text{O}} \quad (91)$$

przedstawione są w Tabeli 19.

Podane wartości $V^0(\text{jon})_{\text{H}_2\text{O}}$ były obliczone w oparciu o wartość $V^0(\text{H}^+)_{\text{H}_2\text{O}} = -5.5 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, która była wyznaczona po szczegółowej analizie¹¹⁹ wielu wyników, a które pozostaje w dobrej zgodności ($\pm 0.3 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$) z założeniem TPTB.³⁸ Wartości $C_p^0(\text{jon})_{\text{H}_2\text{O}}$ zostały obliczone w oparciu o równanie (90).¹¹⁹ Dodatkowo w Tabeli 19 podałam wartości literaturowe dla jonów, którymi się nie zajmowałam w celu zaprezentowania pełniejszej charakterystyki roztworów w DMF. Wartości te jak i odpowiadające im wielkości wyznaczone w wodzie wykorzystane zostały następnie do przedstawienia różnych zależności na kolejnych rysunkach.

W Części Teoretycznej opisane zostały różne modele opisujące $V^0(\text{jon})$, z których najprostszy, ale często wykorzystywany, to model wprowadzony przez Hepler - równanie (19). Biorąc pod uwagę trudności w oszacowaniu udziałów $V_{\text{dis}}(\text{jon}) + V_{\text{cag}}(\text{jon})$ z równania Franka i Wena,³⁷ jak również składowej $V_{\text{str}}(\text{jon})$ występującej w modelu zaproponowanym przez Marcusa,³⁶ które ograniczają ich praktyczne wykorzystanie, wydaje się, że stosunkowo prosty model zaproponowany przez Hepler umożliwi prosty i wyczerpujący opis badanych układów. Korzystałam więc z niego w dalszej analizie wyników.

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Tabela 19. Jonowe graniczne objętości molowe V^0 oraz izobaryczne pojemności cieplne C_p^0 w 25 °C dla jonów w DMF i H_2O , oraz odpowiadające im wielkości przeniesienia.

Jon	$r_{\text{jon}} / \text{Å}$	$V^0(\text{jon})_{\text{DMF}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V^0(\text{jon})_{\text{H}_2\text{O}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\Delta_t V^0(\text{jon}) / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ <small>$H_2O \rightarrow \text{DMF}$</small>	$C_p^0(\text{jon})_{\text{DMF}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p^0(\text{jon})_{\text{H}_2\text{O}} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta_t C_p^0(\text{jon}) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ <small>$H_2O \rightarrow \text{DMF}$</small>
Me ₄ N ⁺	2.80	83.0	84.1	-1.1	136	166	-30
Et ₄ N ⁺	3.37	143.7	143.6	0.1	274	443	-169
Pr ₄ N ⁺	3.79	212.9	208.9	4.0	397	852	-455
Bu ₄ N ⁺	4.13	283.0	270.2	12.8	529	1268	-739
Pe ₄ N ⁺	4.43	350.6	333.7	16.9	641	1603	-962
Hx ₄ N ⁺	4.69	418.3	-	-	756	-	-
Hp ₄ N ⁺	4.92	487.7	-	-	889	-	-
Ph ₄ P ⁺	4.24	284.5	286.8	-2.3	505	1141	-636
Li ⁺	0.69	-6.5	-6.4	-0.1	11	-9	20
Na ⁺	1.02	-1.5	-6.7	5.2	32	-28	60
K ⁺	1.38	7.5	3.5	4.0	32	-58	90
Rb ⁺	1.49	10	8.6	1.4	34	-80	114
Cs ⁺	1.70	17	15.8	1.2	29	-94	123
Mg ²⁺	0.72	-27.8	-32.2	4.4	27	-158	185
Ca ²⁺	1.00	-20.0	-28.9	8.9	-7	-169	162
Sr ²⁺	1.13	-22	-29.2	7.2	-	-177	-
Ba ²⁺	1.36	-7.9	-23.5	15.6	37	-188	225
Al ³⁺	0.53	-31.4	-58.7	27.3	151	-349	500
Sc ³⁺	0.75	-45.0	-58.4	13.4	-61	-219	158
La ³⁺	1.05	-68.5	-55.6	-12.9	51	-339	390
Cl ⁻	1.81	2.8	23.3	-20.5	102	-56	158
Br ⁻	1.96	8.5	30.2	-21.7	88	-60	148
I ⁻	2.20	24	41.7	-17.7	58	-50	108
ClO ₄ ⁻	2.40	33.4	49.6	-16.2	91	46	45
CF ₃ SO ₃ ⁻	3.07	70.3	81.4	-11.1	157	226	-69
BPh ₄ ⁻	4.21	282.5	283.1	-0.6	505	1141	-636

^a $X^0(\text{jon})_{\text{H}_2\text{O}}$ i promienie jonowe wzięte z lit. 119 oraz 120. ^b Wartości $X^0(\text{jon})_{\text{DMF}}$ napisane **pogrubioną kursywą** wzięte z pozycji 24 i 32.

Przedstawiona dalej analiza wielkości jonowych, od objętości zaczynając, przez objętości przeniesienia po pojemności cieplne, została podzielona na części. Podział ten związany jest ze zróżnicowaniem natury omawianych jonów. W celach porównawczych wykorzystałam również dostępne dane literaturowe, wolumetryczne i kalorymetryczne, dla roztworów w wodzie oraz innych rozpuszczalnikach organicznych.

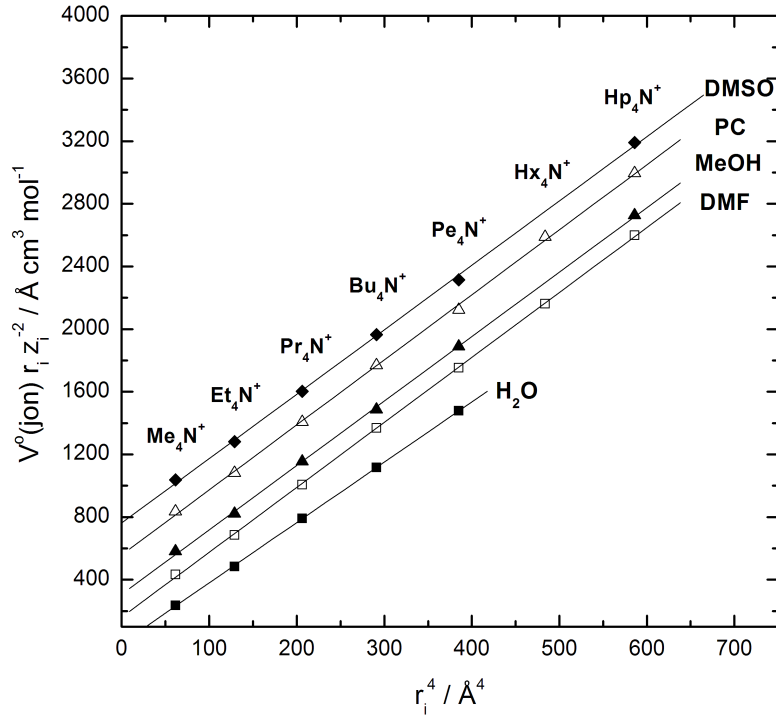
Jony tetraalkiloamoniowe

Proste przekształcenie zaproponowanego przez Hepler równania (19), polegające na obuustronnym pomnożeniu przez $r_i \cdot z_i^{-2}$, prowadzi do równania (92), znanego jako zmodyfikowane równanie Hepler:

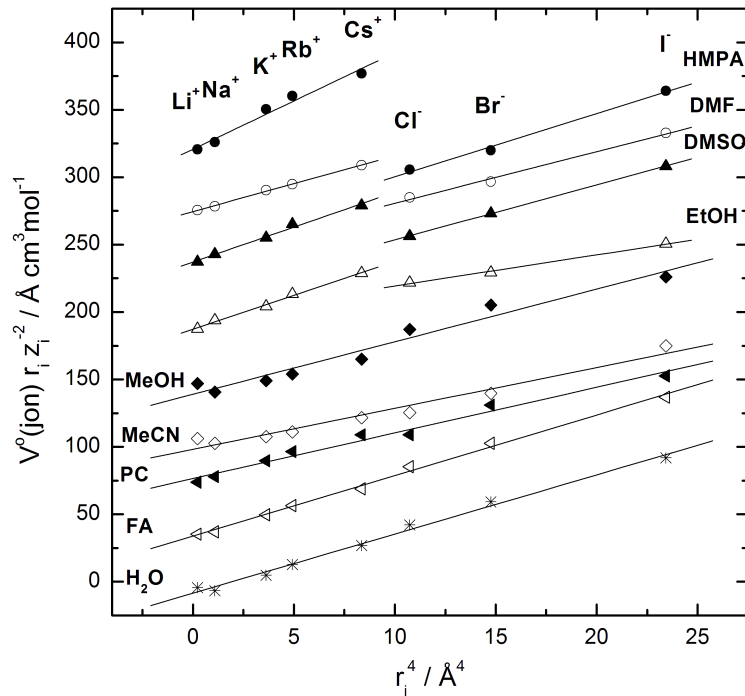
$$V^0(\text{jon})r_i/z_i^2 = Ar_i^4/z_i^2 - B \quad (92)$$

Odpowiednia zależność dla symetrycznych kationów tetraalkiloamoniowych w wodzie,¹¹⁹ DMF (wyniki z Tabeli 19) oraz dla innych rozpuszczalników, dla których istnieją wiarygodne dane²⁴ przedstawiona jest na Rysunku 16. W celu lepszej wizualizacji odpowiednie proste przedstawione są z pewnym zdefiniowanym przesunięciem. Wszystkie zależności są liniowe ($R^2 > 0.9990$), ale jak widać na wykresie 16 punkty odpowiadające $V^0(\text{Me}_4\text{N}^+)$ leżą nieznacznie ponad prostą. Faktu tego nie można wiązać z błędem pomiarowym. To samo zauważono już wcześniej.²⁸ Współczynniki kierunkowe prostych dla rozpuszczalników niewodnych są, w granicach możliwych błędów takie same, a wartość średnia $A = 4.154 \pm 0.062 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{\AA}^{-3}$ jest zauważalnie wyższa niż odpowiednie nachylenie dla roztworów wodnych ($A = 3.853 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{\AA}^{-3}$). Jak zostało zaobserwowane przez wielu autorów,^{24, 30, 36} nachylenia te różnią się od wartości $2.522 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{\AA}^{-3}$, której można by oczekiwać dla sferycznych jonów. Przyjmując, że powyższa różnica odzwierciedla prawdopodobnie efekt pustych przestrzeni między jonami a cząsteczkami rozpuszczalnika, brak zróżnicowania współczynników kierunkowych dla różnych rozpuszczalników może budzić zdziwienie.²⁴

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW



Rysunek 16. Zmodyfikowany wykres Hepler dla kationów tetraalkiloamoniowych w wodzie i wybranych rozpuszczalnikach niewodnych (zastosowano następujące przesunięcia w $\text{\AA cm}^3 \text{ mol}^{-1}$: +0, woda; +200, DMF; +400, MeOH; +600, PC; +800, DMSO).



Rysunek 17. Zmodyfikowany wykres Hepler dla małych monoatomowych jednowartościowych jonów w różnych rozpuszczalnikach (zastosowano następujące przesunięcia w $\text{\AA cm}^3 \text{ mol}^{-1}$: +0, woda; +40, FA; +80, PC; +120, MeCN; +160, MeOH; +200, EtOH; +240, DMSO; +280, DMF; +320, HMPA).

Jednoatomowe jony jednowartościowe

Rysunek 17 przedstawia zmodyfikowane zależności Hepler dla monoatomowych jednowartościowych jonów w wodzie,¹¹⁹ DMF (Tabela 19) oraz w wybranych rozpuszczalnikach dla których istnieją wystarczająco wiarygodne dane.²⁴ Wszystkie wyniki oparte są na założeniu TPTB lub TATB i, tak jak w przypadku wykresów dla jonów tetraalkiloamoniumowych, w celu uzyskania lepszej przejrzystości, zostały przesunięte. Jak widać wykresy te tworzą dwie oddzielne grupy. Dla omawianych jonów w wodzie, formamidzie (FA), metanolu (MeOH), acetonitrylu (MeCN) i węglanie propylenu (PC), wszystkie wartości $V^0(\text{jon})$ leżą na względnie prostych liniach ($R^2 > 0.96$). Do drugiej grupy rozpuszczalników należą HMPA, DMF, DMSO i etanol (EtOH), dla których wartości $V^0(\text{jon})$ dla kationów metali alkalicznych oraz anionów halogenkowych leżą na dwóch różnych prostych, z różnymi odcięciami i nachyleniami. Możliwym jest, że różnice te wynikają ze zbyt dużych uproszczeń zastosowanych w przybliżeniu TPTB/TATP. Potwierdzenie tej tezy można uzyskać po zastosowaniu metody Mukerjee'a,¹²¹ która to powoduje, że zarówno kationy jak i aniony znajdują się na wspólnej prostej. Przypadek ten został krytycznie przedyskutowany przez Marcusa i Heftera,²⁴ którzy zauważyli, że główne rozbieżności między przybliżeniami Mukerjee'a i TPTB/TATB występują w przypadku rozpuszczalników takich jak DMF, którego cząsteczka jest polarna i charakteryzuje ją zróżnicowanie „zatłoczenia” przestrzennego. Można więc oczekiwać, co również wynika z wykresu na Rysunku 17, że jeszcze większy efekt powinien być widoczny w przypadku HMPA. Należy jednak pamiętać, że wartości $V^0(\text{jon})$ dla roztworów w HMPA zostały wzięte z pracy Marcusa i Heftera,²⁴ a z powodów wyjaśnionych przez autorów są one prawdopodobnie mniej wiarygodne niż dane dla innych rozpuszczalników.

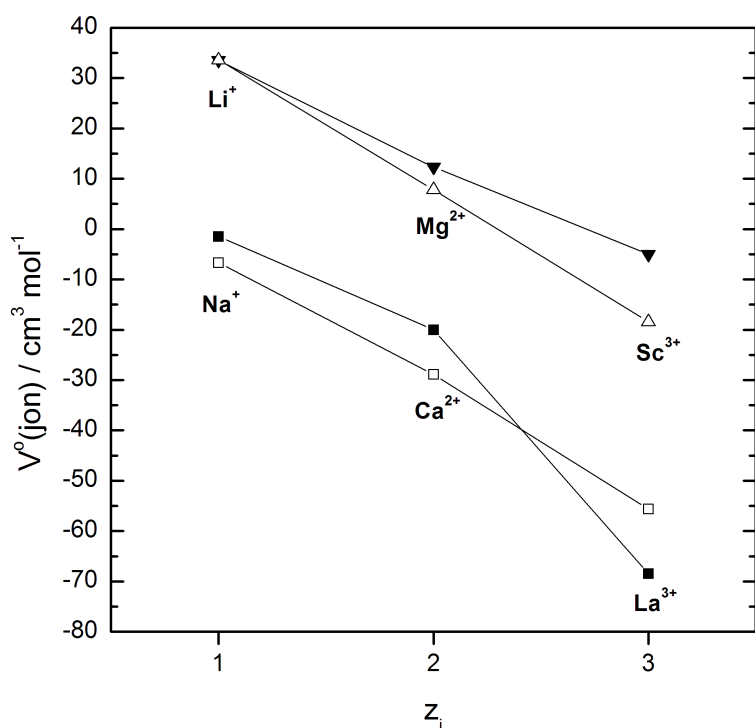
Jony wielowartościowe

Niestety, w dostępnej literaturze istnieje bardzo mało danych dotyczących jonów o liczbach ładunkowych większych od jedności w rozpuszczalnikach innych niż woda. Z nielicznych dostępnych wyników wynika, że wartości $V^0(M^{n+})$ dla kationów jednoatomowych są tym bardziej ujemne im większa jest liczba ładunkowa. Obraz tej zależności komplikuje jednak to, że jony różnią się między sobą wielkością.²⁴ Aby oddzielić wpływ wielkości jonu od wpływu ładunku, zbadalam dwie serie kationów o zbliżonych promieniach krystalograficznych, ale o różnych ładunkach. Dla serii Li^+ ($r = 0.69 \text{ \AA}$), Mg^{2+} (r

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

$= 0.72 \text{ \AA}$) i Sc^{3+} ($r = 0.75 \text{ \AA}$) standardowe objętości jonowe w DMF wynoszą odpowiednio -6.5 , -27.8 i $-45.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Dla serii większych jonów: Na^+ ($r = 1.02 \text{ \AA}$), Ca^{2+} ($r = 1.00 \text{ \AA}$) i La^{3+} ($r = 1.05 \text{ \AA}$), wartości $V^0(\text{M}^{n+})_{\text{DMF}}$ wynoszą: -1.5 , -20.0 oraz $-68.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Wyniki te łącznie z analogicznymi wartościami dla wody przedstawione są na Rysunku 18 jako zależność od liczby ładunkowej.

Mimo, że promienie jonów z wymienionych serii nie są identyczne wyniki wskazują na to, że ładunek ma duży wpływ na jonowe objętości w roztworach. Jest to ilościowo zgodne z równaniem Drude'a-Nernsta (równanie (20)), które uwzględnia wpływ pola elektrycznego jonu na kompresję cząsteczek rozpuszczalnika wokół niego.³¹



Rysunek 18. Standardowe cząstkowe molowe objętości dwóch serii monoatomowych kationów o podobnych rozmiarach w DMF ($\blacktriangledown, \blacksquare$) i wodzie (\triangle, \square) przedstawione w funkcji liczby ładunkowej. Dla lepszej przejrzystości seria Na^+ , Ca^{2+} , La^{3+} została przesunięta o $+40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ dla obu rozpuszczalników.

6.3.2 Jonowe objętości przeniesienia

Zgodnie z podaną w równaniu (91) definicją, jonowe objętości przeniesienia, $\Delta_t V^0(\text{jon})$ są miarą zmiany objętości odpowiadającą przeniesienia jonu z rozpuszczalnika odniesienia (zwykle woda) do innego rozpuszczalnika (w tym przypadku DMF). Największą zaletą stosowania $\Delta_t V^0(\text{jon})$ raczej niż $V^0(\text{jon})$ dla porównania objętości w różnych rozpuszczalnikach jest to, że eliminowany jest dominujący wpływ wielkości jonów.

Jony tetraalkiloamoniowe

Tak jak w przypadku innych rozpuszczalników niewodnych,²⁴ wartości $\Delta_t V^0(\text{R}_4\text{N}^+)_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}}$ stają się tym bardziej dodatnie im dłuższe są łańcuchy alifatyczne. Oznacza to, że im większy jest kation R_4N^+ , tym większy jest wzrost objętości podczas jego przeniesienia z wody do DMF. Ten efekt związany jest zapewne z brakiem zjawiska hydratacji hydrofobowej w rozpuszczalniku organicznym: bardziej korzystna solwatacja łańcuchów węglowodorowych przez DMF powoduje, że łańcuchy te rozwijają się w niewodnym rozpuszczalniku, a towarzyszy temu wzrost objętości jonowej.²⁴ Zjawiska tego natomiast nie obserwuje się w przypadku hydrofobowych, ale sztywnych jonów tetrafenylowych dla których wartości $\Delta_t V^0(\text{Ph}_4\text{Z}^\pm)_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}} \approx 0$ (Tabela 19). Wartości $\Delta_t V^0(\text{R}_4\text{N}^+)_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}}$ dla $\text{R} = \text{Me}$ i Et również zbliżone do zera sugerują, że hydratacja hydrofobowa tych dwóch kationów jest nieznaczna i nie znajduje odzwierciedlenia w objętościach przeniesienia. Jest to zgodne z wnioskami wynikającym z badań DRS nad hydratacją tych jonów.¹¹¹ Z oczywistych zaś powodów przeniesieniu tych najmniejszych kationów nie towarzyszy rozwijanie się łańcuchów alkilowych.

Jony jednoatomowe

Z Tabeli 19 widać, że niezależnie od ładunku i wielkości objętości przeniesienia jednoatomowych kationów są stosunkowo niewielkie i dodatnie. Wyjątkami są jony La^{3+} oraz Li^+ . Przeciwne zjawisko obserwuje się w przypadku anionów: wartości objętości przeniesienia tych jonów są zdecydowanie ujemne.

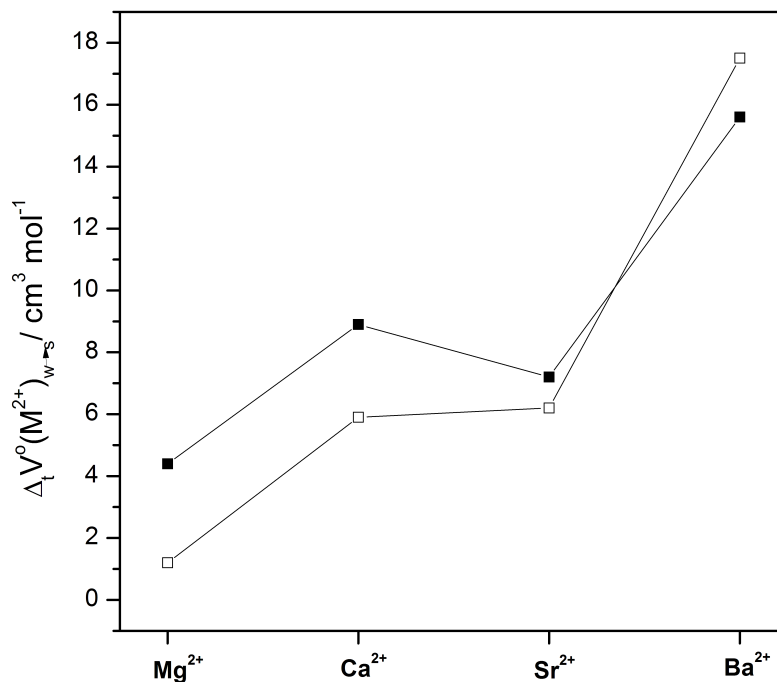
Dodatnie wartości $\Delta_t V^0(\text{M}^{n+})_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}}$ mogą budzić pewne zaskoczenie. Uwzględniając to, że zgodnie z równaniem Drude'a-Nernsta elektrostrykcja powinna być

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

większa w przypadku DMF, należałoby oczekiwać, że wartości $V^0(\text{jon})$ są niższe w DMF niż w wodzie i w konsekwencji wartości $\Delta_t V^0(M^{n+})_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}}$ ujemne. Decydującym czynnikiem może być jednak to, że DMF silniej niż woda solwatuje kationy, a wskazują na to wysoce ujemne wartości $\Delta_t G^0(M^{n+})_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}}$.¹⁰⁹ To właśnie może przeważać nad efektem związanym ze zjawiskiem elektrostrykcji, a liczby koordynacyjne dla większości jonów w tych dwóch rozpuszczalnikach są takie same.¹²²⁻¹²⁴

Ujemna wartość $\Delta_t V^0(\text{La}^{3+})_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}}$ może odzwierciedlać fakt, że liczba koordynacyjna tego jonu w DMF (CN = 8) jest niższa niż jego liczba koordynacyjna w wodzie (CN = 9).^{125, 126}

Złożony przebieg wartości $\Delta_t V^0(\text{jon})_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}}$ dla szeregu jednowartościowych kationów metali alkalicznych i anionów halogenkowych jest zbliżony do analogicznych przebiegów opisanych przez Marcusa i Heftera zależności w innych rozpuszczalnikach.²⁴ Podobnie, wyznaczony przeze mnie przebieg wartości $\Delta_t V^0(M^{2+})_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}}$ dla dwuwartościowych kationów metali ziem alkalicznych, Rysunek 19, wykazuje zmienność prawie taką samą jak zmienność $\Delta_t V^0(M^{2+})_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PC}}$. Zdaniem kompetentnych autorów, węgiel propylenowy (PC) jest jedynym rozpuszczalnikiem, dla którego istnieją wystarczająco wiarygodne dane, aby przeprowadzić mające sens porównania.²⁴ Należałoby więc wykonać dodatkowe badania i zebrać więcej danych dotyczących wielowartościowych jonów w innych organicznych rozpuszczalnikach, aby opracować i ustalić pewną prawidłowość w tych przebiegach.



Rysunek 19. Standardowe cząstkowe molowe objętości przeniesienia kationów metali ziem alkalicznych z wody do: DMF (■), PC (□).

6.3.3 Jonowe pojemności cieplne

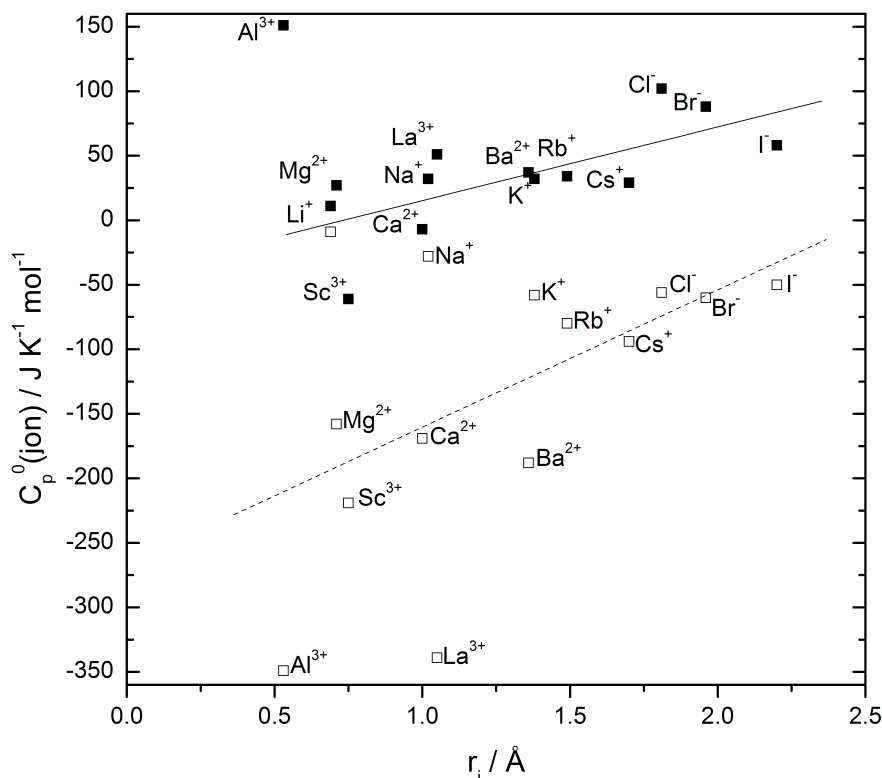
Jony jednoatomowe

Niestety, do tej pory nie istnieje ogólnie przyjęta teoria, która opisywałaby ilościowo pojemności cieplne elektrolitów w roztworach. Marcus i inni^{33, 118} próbowali jedynie opracować modele półilościowe. Kilku autorów^{32, 51, 127} usiłowało powiązać $C_p^0(\text{jon})$ z wielkością jonów poprzez przedstawienie prostych zależności $C_p^0(\text{jon})$ od r_{jon} . Takie wykresy dla jonów jednoatomowych w DMF i wodzie (dane wzięte z Tabeli 19) przedstawione są na Rysunku 20. Widać wyraźnie, że wartości $C_p^0(\text{jon})$ w obu rozpuszczalnikach są rozproszone wokół prostych w przybliżeniu linii ($R^2 = 0.49$ w DMF i 0.26 w wodzie) jak się wydaje – niezależnie od ładunku. Punktem najbardziej odbiegającym w DMF jest Al^{3+} , którego wartość jest o $\sim 140 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ bardziej dodatnia niż wartość oczekiwana wynikająca z linii trendu. Wynikać to może z wysokiego potencjału elektrostatycznego, to jest stosunku ładunku do wielkości jonu. Ten czynnik jest prawdopodobnie odpowiedzialny za powstanie drugiej sfery

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

solwatacyjnej, o charakterze innym od tej występującej w przypadku hydratów.²² Postulowano również, że druga sfera solwatacyjna może występować w przypadku jonów takich jak Mg^{2+} i La^{3+} .¹²⁸ Należałoby jeszcze dodać, że w przypadku tego typu elektrolitów, w skład których wchodzi jony o wysokich liczbach ładunkowych, nie można całkowicie pomijać możliwych efektów związanych z asocjacją jonów.

Aby lepiej przedstawić wpływ ładunku jonów, wartości $C_p^0(\text{jon})$ zostały podzielone, tak jak to już zrobiono w przypadku objętości standardowych jonów, przez kwadrat liczby ładunkowej, z_i^2 . Na Rysunku 21 przedstawiana jest zależność obliczonych wielkości od promienia jonu. Okazało się, że uwzględnienie w ten sposób liczby ładunkowej zmieniło charakter omawianej zależności, zwłaszcza w przypadku roztworów wodnych. Nachylenie zmieniło się z dodatniego na ujemne, a punkty najbardziej odbiegające na Rysunku 20 są teraz w zgodności z pozostałymi. W przypadku DMF, oprócz przybliżenia punktów, a zwłaszcza tych otrzymanych dla jonów dwu- i trójwartościowych, do prostej, nie zachodzą żadne większe zmiany w przebiegu zależności. Różnice we wpływie ładunku na jonowe pojemności cieplne w tych dwóch rozpuszczalnikach są wyraźniej zobrazowane na Rysunku 22, na którym przedstawione są wykresy zależności $C_p^0(\text{jon})$ od z_i dla dwóch serii kationów o podobnej wielkości. Ten względny brak wpływu ładunku jonu na $C_p^0(M^{n+})$ zaobserwowano wcześniej w przypadku roztworów w formamidzie (FA),³³ co prawda dla jonów o różnej wielkości. Próbowano to tłumaczyć sugerując, że zjawiska decydujące o wartości pojemności cieplnej zachodzą głównie w pierwszej sferze solwatacyjnej. Przedstawione wyniki, szczególnie te uzyskane dla Al^{3+} , wskazują na to, że zależności tej nie można uogólniać.



Rysunek 20. Standardowe cząstkowe molowe pojemności ciepłe jonów jednoatomowych w DMF (■) i wodzie (□) jako funkcja promienia jonowego. (Punkty dla Al^{3+} nie były uwzględniane przy sporządzaniu linii trendu dla DMF).

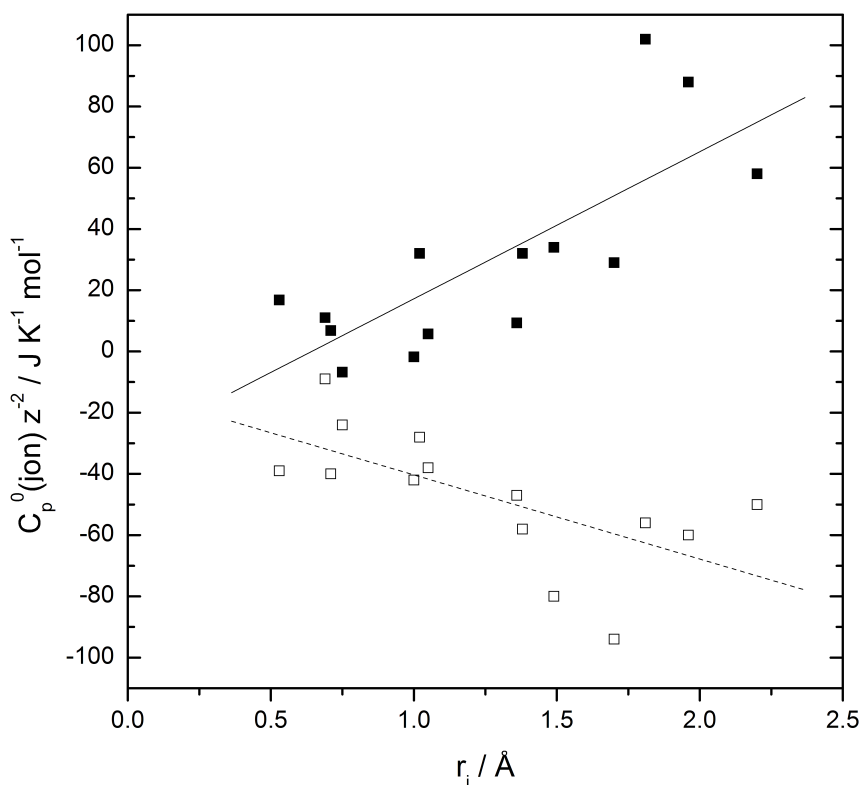
Jony wieloatomowe

Jony wieloatomowe mogą magazynować energię cieplną w swoich wiązaniach; ich pojemności ciepłe zależą od liczby obecnych wiązań, ale bardzo mało od rodzaju tych wiązań, niezależnie czy są to wiązania pojedyncze czy podwójne. Z przedstawionych danych wynika, że w przypadku kationów tetraalkiloamoniowych, od Et_4N^+ do Hp_4N^+ , i jonów tetrafenylowych Ph_4Z^{\pm} pojemności ciepłe wynoszą odpowiednio 10.0 ± 0.1 oraz $10.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ na wiązanie. Jednolitość wartości otrzymanych dla wyższych jonów R_4N^+ potwierdza fakt, że właściwości jonu Me_4N^+ w DMF, dla którego $C_p^0(Me_4N^+) = 8.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ na wiązanie, różnią się znacząco od właściwości wyższych analogów. Obliczone wartości $C_p^0(\text{jon})$ przypadające na wiązanie są podobne, ale zauważalnie niższe, do tych oszacowanych dla FA przez Chena i współpracowników:³³ 12.0 ± 0.1 dla R_4N^+ (od Me_4N^+ do Pe_4N^+) i $13.1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ na wiązanie dla Ph_4Z^{\pm} . Interesujące jest to, że wartość $C_p^0(Me_4N^+)_{FA}$ zgadza się z innymi wartościami $C_p^0(R_4N^+)_{FA}$. Warto zauważyć, że wartości $C_p^0(R_4N^+)$

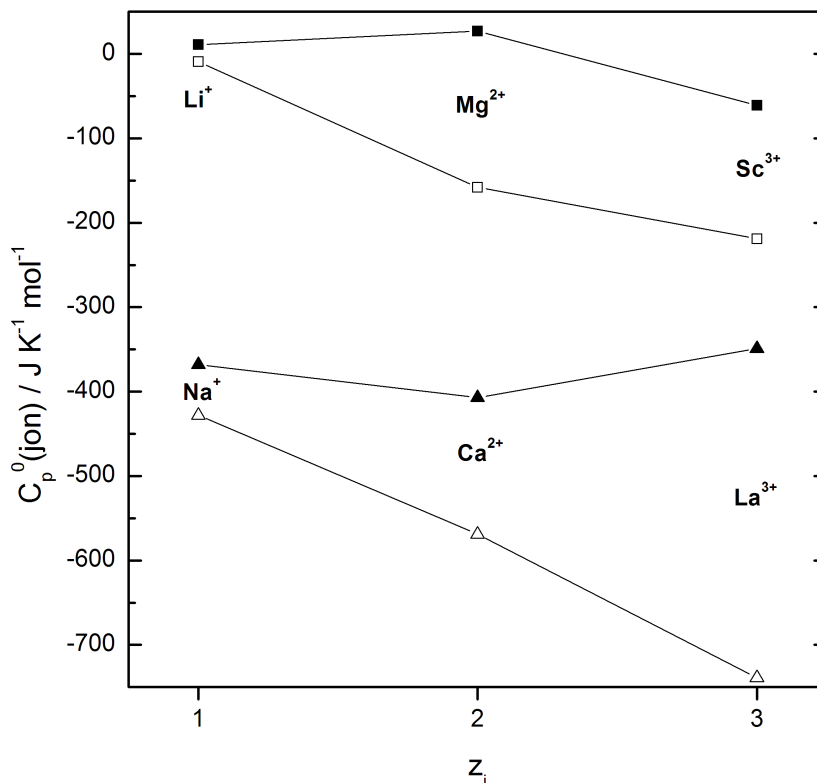
OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

przypadające na wiązanie w wodzie (Tabela 19) są nie tylko o wiele wyższe niż odpowiadające wartości w rozpuszczalnikach organicznych,¹¹⁸ ale również nie są one stałe, a osiągają następujące wartości: 10.4 (Me₄N⁺), 15.8 (Et₄N⁺), 21.3 (Pr₄N⁺), 24.4 (Bu₄N⁺) i 25.0 (Pe₄N⁺) JK⁻¹mol⁻¹. Jest chyba rzeczą oczywistą, że zaobserwowane różnice są odzwierciedleniem rosnącego wpływu tych jonów na strukturę wody, związanego z hydratacją hydrofobową.¹¹¹

Pojemności cieplne przypadające na wiązanie dla ClO₄⁻ oraz CF₃SO₃⁻ wynoszą odpowiednio 22.8 i 22.4 JK⁻¹mol⁻¹, i są one prawie identyczne jak odpowiadające im wartości 22.8 i 23.9 JK⁻¹mol⁻¹ znalezione dla FA,³³ ale znacząco różne od wartości dla tych jonów w wodzie: 11.5 oraz 32.3 JK⁻¹mol⁻¹ na wiązanie (Tabela 19). Może to oznaczać, że duży wpływ na wartości C_p⁰(anion) mają wiązania wodorowe i poza tym sugeruje to, że największy udział w pojemnościach cieplnych mają oddziaływania koordynacyjne.¹¹⁸



Rysunek 21. Wpływ wielkości jonu, z poprawką na wartość liczby ładunkowej, na standardowe cząstkowe molowe pojemności cieplne monoatomowych jonów w DMF (■) i wodzie (□). (Punkt dla Al³⁺ nie był uwzględniony przy sporządzaniu linii trendu dla DMF).



Rysunek 22. Standardowe cząstkowe molowe pojemności cieplne dwóch serii monoatomowych kationów o zbliżonej wielkości w DMF (▲, ■) i wodzie (△, □) w funkcji jonowej liczby ładunkowej. Dla lepszej przejrzystości seria: Li⁺, Mg²⁺, Sc³⁺ została przesunięta o -400 JK⁻¹mol⁻¹ dla obu rozpuszczalników.

6.3.4 Jonowe pojemności cieplne przeniesienia

Tak jak w przypadku jonowych objętości przeniesienia, podstawową zaletą rozważania jonowych pojemności przeniesienia, $\Delta_t C_p^0(\text{jon})$, zwłaszcza w porównaniu z samą wartością $C_p^0(\text{jon})$, jest to, że wyeliminowane zostają udziały wynikające z wewnętrznej pojemności cieplnej jonu. Dla większości jonów jednoatomowych, tak kationów jak i anionów, wartości $\Delta_t C_p^0(\text{jon})_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}}$ są dodatnie, co sugeruje tworzenie sieci wiązań pod wpływem przeniesienia jonu z wody do DMF. Jest to w zgodności z niższą stałą dielektryczną DMF, która, przynajmniej w teorii, dzięki efektowi pola jonu orientującego dipole, umożliwia jego przenikanie dalej w roztworze. Ujemne, a można nawet użyć określenia zdecydowanie ujemne, wartości $\Delta_t C_p^0(\text{jon})_{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}}$ dla kationów tetra-n-alkiloamoniowych, R_4N^+ , oraz jonów tetrafenyłowych, Ph_4Z^+ odzwierciedlają najprawdopodobniej utratę hydratacji hydrofobowej po przeniesieniu z wody do rozpuszczalnika organicznego.

7 Badania strukturalne.

Zastosowanie dielektrycznej spektroskopii relaksacyjnej.

7.1 Dopasowanie wyników DRS do modeli makroskopowych

Wszystkie podstawowe zależności i główne zagadnienia teoretyczne dotyczące zastosowań dielektrycznej spektroskopii relaksacyjnej zostały już wprowadzone w Części Teoretycznej. W tym miejscu chciałabym jeszcze raz przedstawić podstawowe zależności i równania.

Dielektryczna spektroskopia relaksacyjna polega na wyznaczeniu zespolonej przenikalności elektrycznej próbki (równanie (50)):

$$\hat{\epsilon} = \epsilon'(v) - i\epsilon''(v)$$

w zależności od częstotliwości (v) stosowanej fali elektromagnetycznej, gdzie $\epsilon'(v)$ to względna przenikalność elektryczna, a $\epsilon''(v)$ to tak zwana stratność dielektryczna.^{68, 69} Dla roztworów elektrolitów można zmierzyć tylko całkowitą stratność (równanie (53)):

$$\eta''(v) = \epsilon''(v) + \kappa/(2\pi v \epsilon_0)$$

gdzie $\kappa/(2\pi v \epsilon_0)$ reprezentuje wpływ przewodności elektrycznej elektrolitu, a ϵ_0 to przenikalność elektryczna próżni. Człon $\kappa/(2\pi v \epsilon_0)$, dominujący przy niskich częstotliwościach, można otrzymać na podstawie dodatkowych pomiarów konduktometrycznych.

Jak już przedstawiłam w Części Doświadczalnej badania wykorzystujące technikę dielektrycznej spektroskopii relaksacyjnej (DRS) zrealizowałam podczas dwóch staży naukowych, kolejno w Perth i w Regensburgu, używając odpowiednio wektorowego analizatora sieci (VNA, z ang. *Vector Network Analyzer*) dla przedziału 0.2 – 20 GHz oraz dwóch interferometrów: A-band ($27 \leq v/\text{GHz} \leq 39$) i E-band ($60 \leq v/\text{GHz} \leq 89$). Wykorzystując te przyrządy badałam właściwości roztworów trifluorometanosulfonianów sodu (NaCF_3SO_3), magnezu ($\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$), glinu ($\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$), lantanu ($\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$) i skandu ($\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$), oraz nadchloranu baru ($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$) w *N,N*-dimetyloformamidzie. Wybór tych akurat elektrolitów spośród wielu, którymi się zajmowałam, związany jest z dwoma sprawami. Po pierwsze niezwykle interesujące było zbadanie jonów o różnych

wielkościach i liczbach ładunkowych, różniących się strukturą warstw solwatacyjnych w celu porównania ich właściwości termodynamicznych. Poza tym, DRS jest bardzo skuteczną i efektywną techniką doświadczalną umożliwiającą badanie asocjacji jonów, a zjawiska tego nie można pominąć badając roztwory wyżej wartościowych elektrolitów w rozpuszczalniku o stosunkowo niskiej stałej dielektrycznej takim jakim jest DMF.

Możliwe dopasowania punktów eksperymentalnych $\hat{\varepsilon}(\nu)$ do różnych modeli relaksacyjnych, opartych na $1 \leq n \leq 4$ procesach, zostały sklasyfikowane według otrzymanej wariancji, χ^2 , i innych oczywistych odchyłeń systematycznych. W celu dopasowania kształtu odpowiednich pasm, testowałam następujące równania: Debye'a, Cole'a–Cole'a, Cole'a-Davidsona i Havriliaki–Negami (Część Teoretyczna, strony 37-39).

Badając roztwory NaCF_3SO_3 , $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ i $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ najlepsze dopasowanie otrzymałam w przypadku superpozycji dwóch składowych dyspersji, to jest małego udziału par jonowych oraz dużego wpływu relaksacji rozpuszczalnika (Rysunki 23-25):

$$\hat{\varepsilon}(\nu) = \frac{\varepsilon - \varepsilon_s}{1 + i2\pi\nu\tau_{IP}} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i2\pi\nu\tau_s)^\beta} + \varepsilon_\infty \quad (93)$$

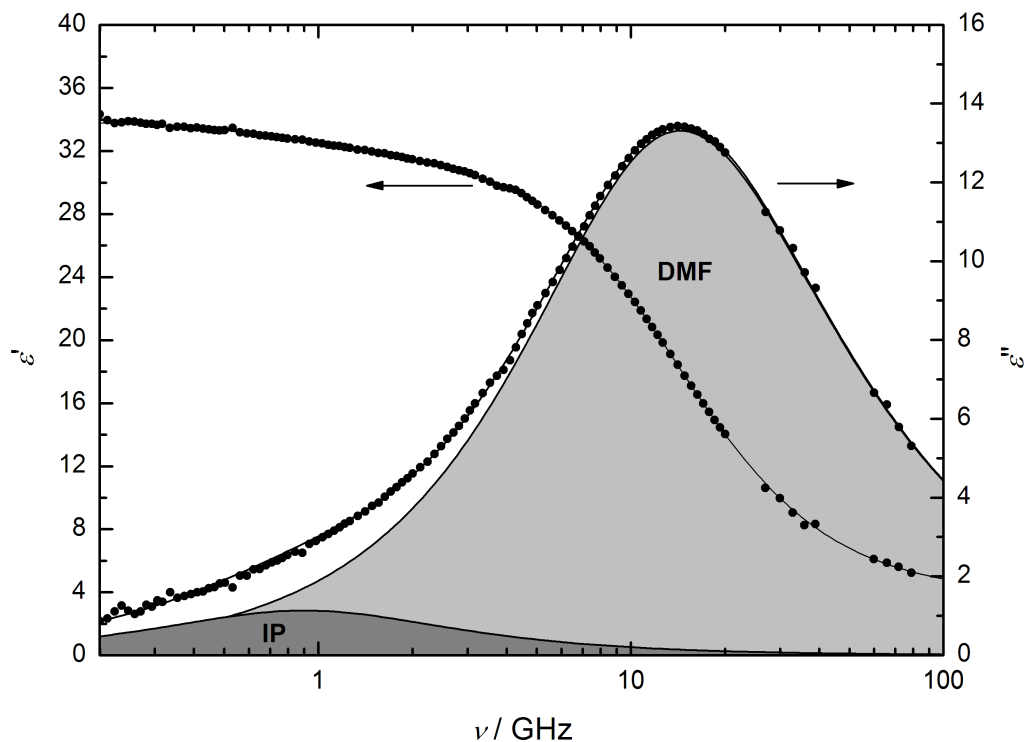
W przypadku pozostałych elektrolitów, to jest $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ oraz $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ lepsze dopasowanie uzyskałam zakładając superpozycję trzech składowych odpowiedzialnych za dyspersję, to jest uwzględniając dodatkowo relaksację par jonowych. Ilustrują to Rysunki 26-28 oraz opisuje następujące równanie:

$$\hat{\varepsilon}(\nu) = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{IP}}{1 + i2\pi\nu\tau_{IP1}} + \frac{\varepsilon_{IP} - \varepsilon_s}{1 + i2\pi\nu\tau_{IP2}} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i2\pi\nu\tau_s)^\beta} + \varepsilon_\infty \quad (94)$$

Należy zaznaczyć, że w przypadku soli baru, magnezu i glinu testowałam również modele uwzględniające jeden proces relaksacyjny pary jonowej. Otrzymałam jednak gorsze, to jest znacznie wyższe wartości wariancji dopasowania, a po drugie niektóre z otrzymanych parametrów nie miały fizycznego uzasadnienia i były wyraźnie błędne (np. ujemna amplituda czy za niski lub za wysoki czas relaksacji). Procesy relaksacyjne zachodzące przy niskich częstotliwościach opisać można za pomocą równania Debye'a i przypisać relaksacji par jonowych. Opisane one są przez odpowiednie amplitudy i czasy relaksacji. Drugi lub trzeci, w zależności od badanych układów, proces relaksacji przypisujemy relaksacji rozpuszczalnika i opisujemy za pomocą równania Cole'a-Davidsona. Na Rysunkach 23-28 przedstawione są punkty doświadczalne uzyskane dla jednego wybranego roztworu dla każdego z badanych układów razem z odpowiednimi dopasowaniami dla pojedynczych składowych dyspersji.

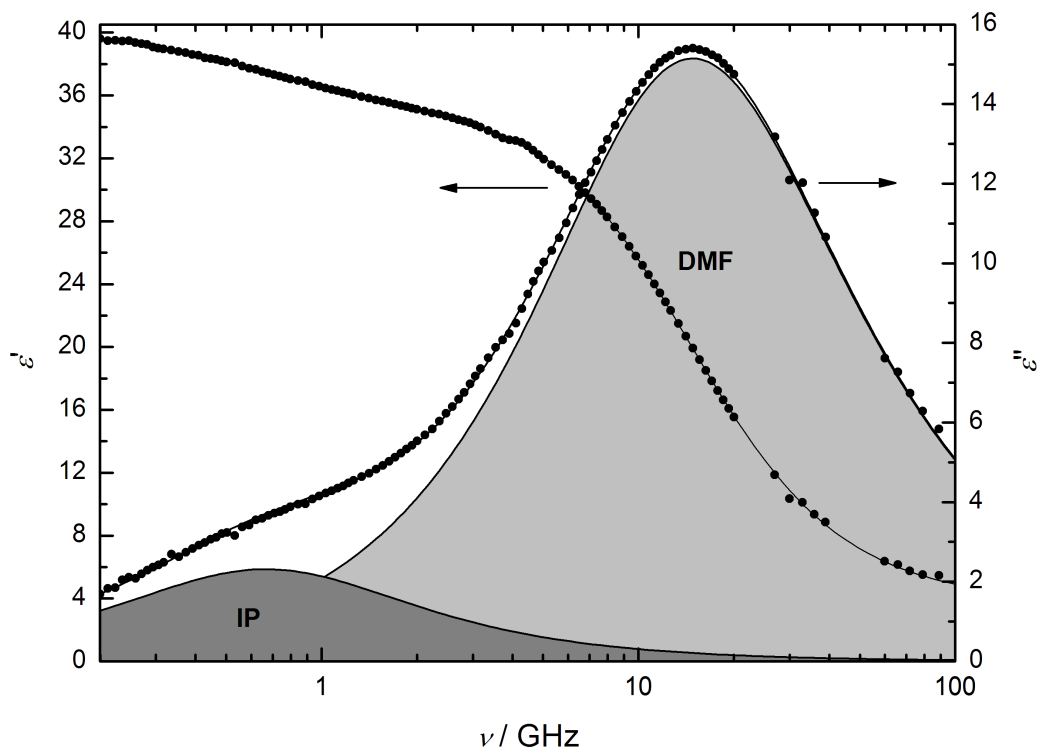
OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Wyznaczone za pomocą równań (93) i (94) parametry modelu łącznie z wartościami gęstości, przewodności elektrycznej oraz wartościami χ^2 zebrane są w Tabelach 20-25. Symbol ϵ oznacza wartość statyczną, symbol ϵ_∞ wartość graniczną, to jest przy nieskończonej częstotliwości, przenikalności próbki, a wielkość oznaczoną jako ϵ_s można interpretować jako przenikalność rozpuszczalnika w roztworze. β oznacza empiryczny parametr asymetrii.

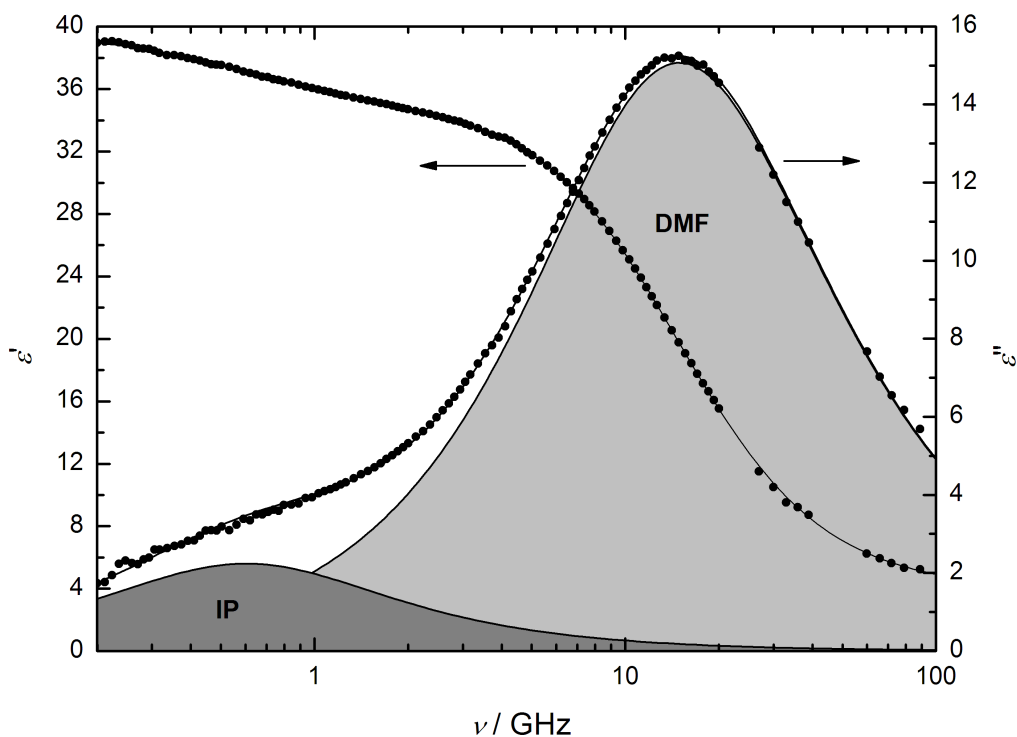


Rysunek 23. Widmo przenikalności, $\epsilon'(\nu)$, i dielektrycznej stratności, $\epsilon''(\nu)$, roztworu NaCF_3SO_3 w DMF o stężeniu $0.3647 \text{ mol dm}^{-3}$ w 25°C . Zacięzione obszary pokazują wkład procesów relaksacji pary jonowej (IP) i rozpuszczalnika (DMF) do $\epsilon''(\nu)$.

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

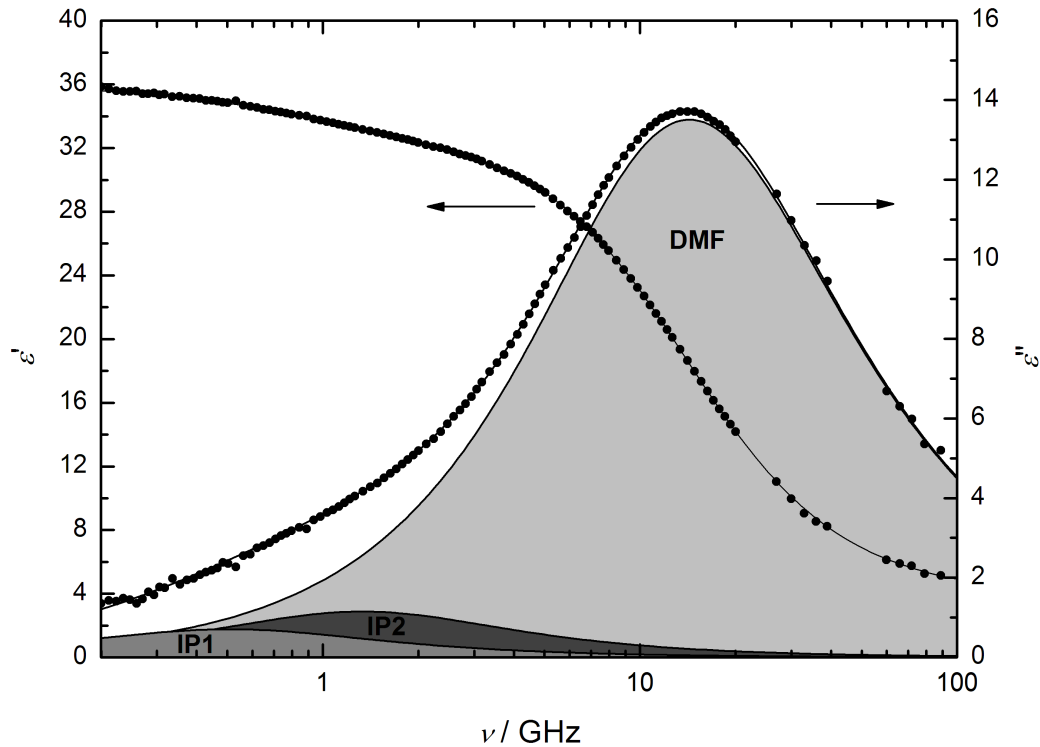


Rysunek 24. Widmo przenikalności, $\epsilon'(\nu)$, i dielektrycznej stratności, $\epsilon''(\nu)$, roztworu $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ w DMF o stężeniu $0.0568 \text{ mol dm}^{-3}$ w 25°C . Zacięzione obszary pokazują wkład procesów relaksacji pary jonowej (IP) i rozpuszczalnika (DMF) do $\epsilon''(\nu)$.

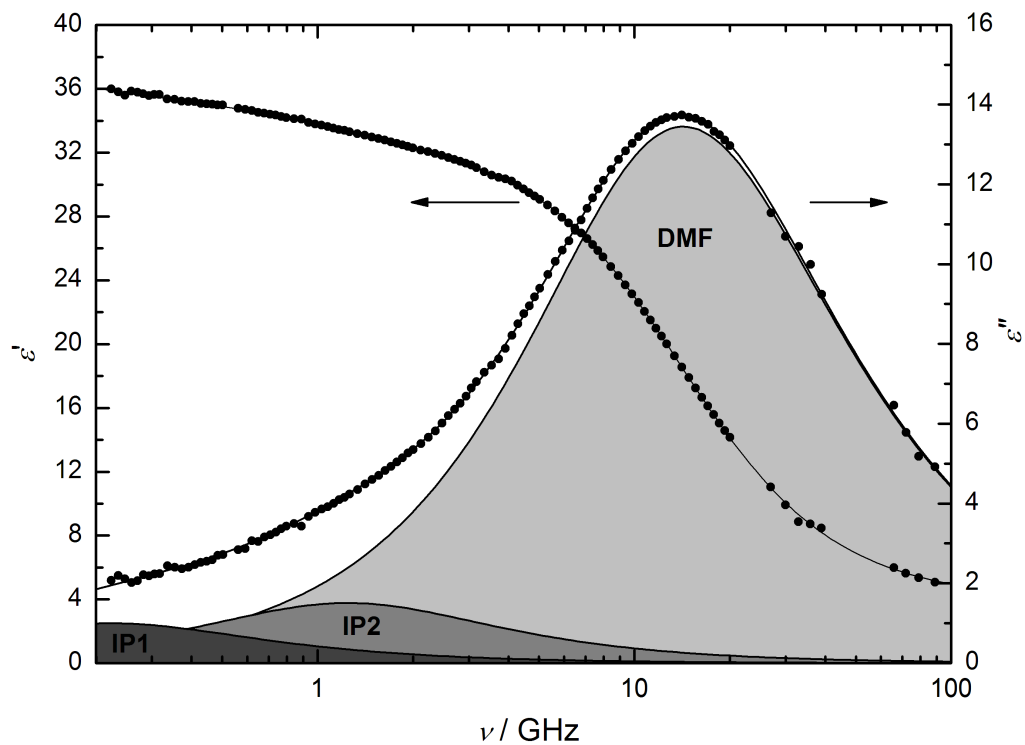


Rysunek 25. Widmo przenikalności, $\epsilon'(\nu)$, i dielektrycznej stratności, $\epsilon''(\nu)$, roztworu $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ w DMF o stężeniu $0.0511 \text{ mol dm}^{-3}$ w 25°C . Zacięzione obszary pokazują wkład procesów relaksacji pary jonowej (IP) i rozpuszczalnika (DMF) do $\epsilon''(\nu)$.

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

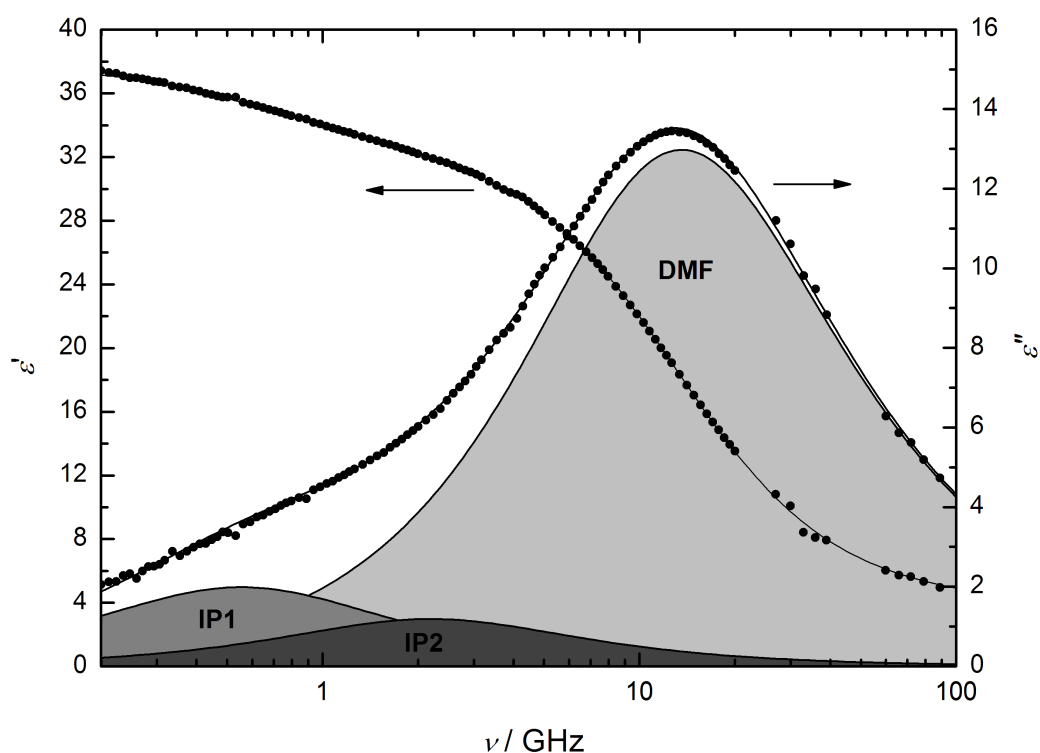


Rysunek 26. Widmo przenikalności, $\epsilon'(v)$, i dielektrycznej stratności, $\epsilon''(v)$, roztworu $Mg(CF_3SO_3)_2$ w DMF o stężeniu $0.1858 \text{ mol dm}^{-3}$ w 25°C . Zacienione obszary pokazują wkład procesów relaksacji par jonowych (IP_1 i IP_2) i rozpuszczalnika (DMF) do $\epsilon''(v)$.



Rysunek 27. Widmo przenikalności, $\epsilon'(v)$, i dielektrycznej stratności, $\epsilon''(v)$, roztworu $Ba(ClO_4)_2$ w DMF o stężeniu $0.1771 \text{ mol dm}^{-3}$ w 25°C . Zacienione obszary pokazują wkład procesów relaksacji par jonowych (IP_1 i IP_2) i rozpuszczalnika (DMF) do $\epsilon''(v)$.

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW



Rysunek 28. Widmo przenikalności, $\epsilon'(\nu)$, i dielektrycznej stratności, $\epsilon''(\nu)$, roztworu $Al(CF_3SO_3)_3$ w DMF o stężeniu $0.1810 \text{ mol dm}^{-3}$ w 25°C . Zacięzione obszary pokazują wkład procesów relaksacji par jonowych (IP_1 i IP_2) i rozpuszczalnika (DMF) do $\epsilon''(\nu)$.

Tabela 20. Gęstość, przewodność elektryczna oraz parametry dopasowania (model Debye + Cole-Davidson) dla roztworów $NaCF_3SO_3$ w DMF w 25°C .

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$\kappa / \text{S m}^{-1}$	ϵ	τ_{IP} / ps	ϵ_S	τ_S / ps	ϵ_∞	β	χ^2
0.0	0.943838	0.0	-	-	37.31	10.42	3.02	-	-
0.0941	0.953625	0.4763	36.85	314.30	35.52	10.71	4.10	0.9733	0.0096
0.1832	0.962874	0.7607	35.89	228.18	34.08	10.72	4.54	0.9989	0.0119
0.2858	0.973380	1.0625	34.72	179.79	32.59	11.01	4.42	0.9807	0.0155
0.3303	0.977963	1.2506	34.25	174.53	32.00	11.46	3.97	0.9409	0.0105
0.3647	0.981400	1.3343	33.89	176.55	31.62	12.15	3.50	0.8849	0.0076
0.4183	0.986753	1.4542	33.08	165.10	30.67	12.80	3.29	0.8500	0.0130

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Tabela 21. Gęstość, przewodność elektryczna oraz parametry dopasowania (model Debye + Cole-Davidson) dla roztworów $Sc(CF_3SO_3)_3$ w DMF w 25 °C.

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$\kappa / \text{S m}^{-1}$	ϵ	τ_{IP} / ps	ϵ_S	τ_S / ps	ϵ_∞	β	χ^2
0.0	0.943804	0.0	-	-	37.31	10.42	3.02	-	-
0.00477	0.945804	0.0832	37.80	264.4	37.32	10.50	4.05	0.9831	0.0069
0.00961	0.946814	0.1176	38.28	307.3	37.13	10.41	4.27	1F	0.0097
0.0187	0.949566	0.2031	39.01	301.1	36.83	10.78	3.84	0.9611	0.0051
0.0286	0.952605	0.2912	39.58	296.2	36.21	11.32	3.55	0.9224	0.0192
0.0568	0.960946	0.5155	39.87	238.6	35.24	11.65	3.46	0.8992	0.0065
0.0794	0.967757	0.6795	39.70	211.2	34.54	11.68	3.65	0.9095	0.0081
0.1350	0.984398	1.0112	38.65	171.6	32.92	12.42	3.59	0.8791	0.0123
0.1480	0.988212	1.0739	38.47	167.0	32.65	12.17	3.84	0.9007	0.0086
0.1912	1.001102	1.2817	37.37	145.0	31.48	12.77	3.89	0.8831	0.0110

Tabela 22. Gęstość, przewodność elektryczna oraz parametry dopasowania (model Debye + Cole-Davidson) dla roztworów $La(CF_3SO_3)_3$ w DMF w 25 °C.

$c / \text{mol dm}^{-3}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$\kappa / \text{S m}^{-1}$	ϵ	τ_{IP} / ps	ϵ_S	τ_S / ps	ϵ_∞	β	χ^2
0.0	0.943978	0.0	-	-	37.31	10.42	3.02	-	-
0.00341	0.945348	0.1078	37.56	322.67	37.06	10.86	3.61	0.9426	0.0091
0.00622	0.946591	0.1254	38.00	313.37	36.76	10.26	3.94	0.9685	0.0089
0.0110	0.948720	0.1838	38.72	303.11	36.33	11.03	3.52	0.9291	0.0069
0.0260	0.954863	0.3262	38.99	273.47	35.89	11.17	3.44	0.9175	0.0061
0.0511	0.965285	0.5746	39.39	264.55	34.91	11.34	3.67	0.9228	0.0067
0.0944	0.983630	0.9330	38.29	203.44	33.15	12.31	3.21	0.8629	0.0084
0.1136	0.991334	1.0619	37.56	188.50	32.42	12.82	3.16	0.8453	0.0105
0.1401	1.002241	1.2432	36.69	173.47	31.60	13.43	3.13	0.8257	0.0131
0.1650	1.012534	1.3826	35.96	157.67	30.72	12.98	3.91	0.8781	0.0359
0.1967	1.025314	1.5363	35.21	153.07	30.12	14.33	3.10	0.7964	0.0094
0.2421	1.043840	1.7111	33.88	147.92	28.77	15.74	2.97	0.7559	0.0115
0.2854	1.061650	1.8327	32.56	136.16	27.50	17.18	2.83	0.7211	0.0109

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Tabela 23. Gęstość, przewodność elektryczna oraz parametry dopasowania (model Debye + Debye + Cole-Davidson) dla roztworów $Mg(CF_3SO_3)_2$ w DMF w 25 °C.

c / mol dm ⁻³	d / g cm ⁻³	κ / S m ⁻¹	ε	τ _{IP1} / ps	ε _{IP}	τ _{IP2} / ps	ε _S	τ _S / ps	ε _∞	β	χ ²
0.0	0.943910	0.0	-	-	-	-	37.31	10.42	3.02	-	-
0.0682	0.958491	0.5678	38.19	476.5	36.65	175.2	35.10	11.17	3.69	0.9348	0.0025
0.1100	0.967286	0.8231	37.40	418.6	36.14	159.1	34.01	11.60	3.55	0.9080	0.0042
0.1607	0.977882	1.0795	36.40	363.0	35.04	129.5	32.69	12.00	3.58	0.8949	0.0039
0.1858	0.983110	1.1891	35.84	314.3	34.43	119.7	32.13	12.28	3.52	0.8804	0.0045
0.1940	0.984790	1.2206	35.68	312.8	34.23	114.3	31.88	12.03	3.93	0.9135	0.0139
0.2359	0.993617	1.3759	34.88	287.8	33.39	106.5	31.04	12.86	3.57	0.8634	0.0096
0.2866	1.004146	1.5234	34.20	363.3	32.74	98.9	29.95	13.19	3.78	0.8660	0.0114

Tabela 24. Gęstość, przewodność elektryczna oraz parametry dopasowania (model Debye + Debye + Cole-Davidson) dla roztworów $Ba(ClO_4)_2$ w DMF w 25 °C.

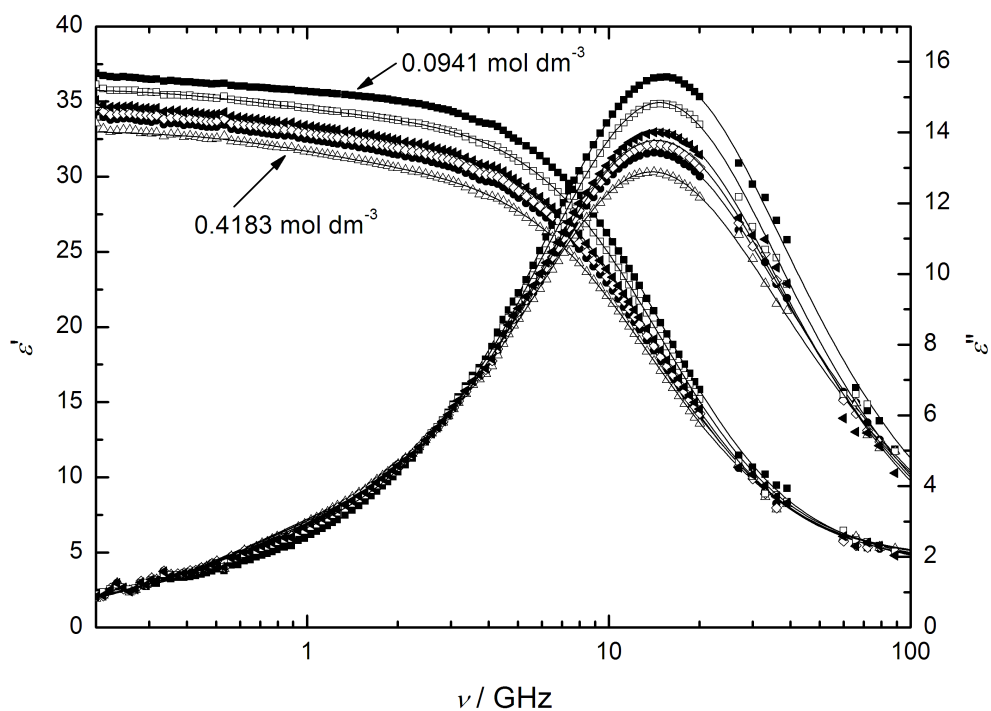
c / mol dm ⁻³	d / g cm ⁻³	κ / S m ⁻¹	ε	τ _{IP1} / ps	ε _{IP}	τ _{IP2} / ps	ε _S	τ _S / ps	ε _∞	β	χ ²
0.0	0.943816	0.0	37.31	-	-	-	37.31	10.42	3.02	-	-
0.0435	0.955966	0.4429	39.00	628.4	37.16	214.4	35.93	11.12	3.59	0.9324	0.0092
0.1000	0.971526	0.8702	38.00	419.6	36.10	141.2	33.88	11.10	4.03	0.9522	0.0080
0.1463	0.984269	1.1687	37.68	714.2	35.71	139.2	32.86	11.96	3.62	0.8971	0.0061
0.1771	0.992814	1.3344	37.02	722.8	35.02	128.0	32.01	12.24	3.64	0.8882	0.0052
0.1929	0.997180	1.4162	36.78	787.8	34.77	128.5	31.68	12.72	3.39	0.8590	0.0057
0.2460	1.011665	1.6490	35.63	772.8	33.59	118.7	30.42	13.28	3.39	0.8352	0.0046

Tabela 25. Gęstość, przewodność elektryczna oraz parametry dopasowania (model Debye + Debye + Cole-Davidson) dla roztworów $Al(CF_3SO_3)_3$ w DMF w 25 °C.

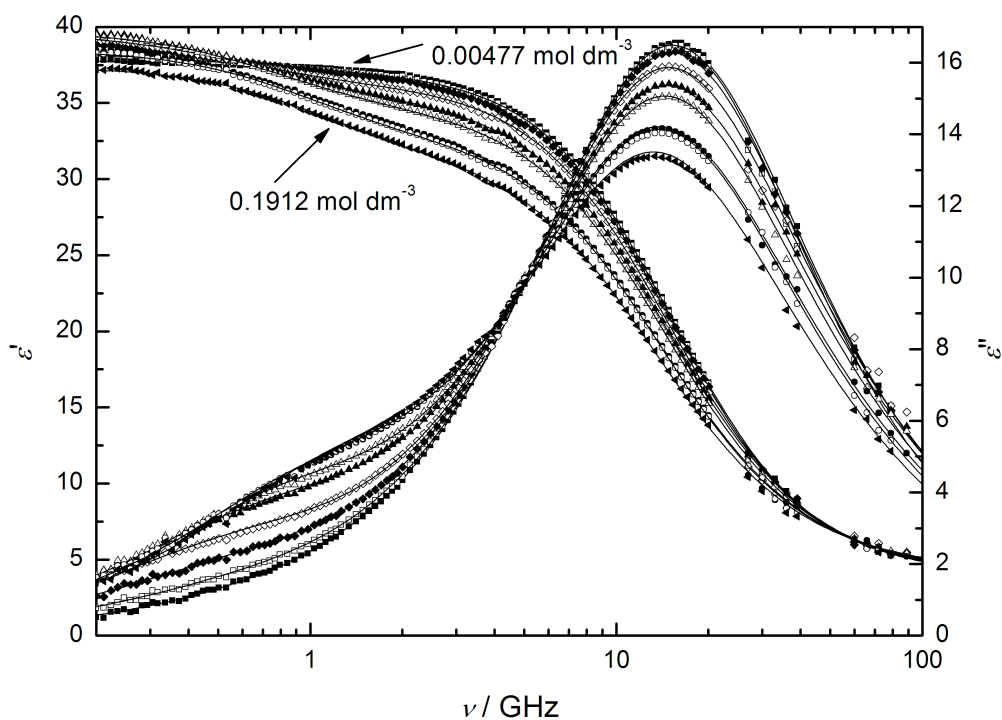
c / mol dm ⁻³	d / g cm ⁻³	κ / S m ⁻¹	ε	τ _{IP1} / ps	ε _{IP}	τ _{IP2} / ps	ε _S	τ _S / ps	ε _∞	β	χ ²
0.0	0.943748	0.0	37.31	-	-	-	37.31	10.42	3.02	-	-
0.00933	0.946516	0.1102	37.99	578.1	37.09	196.9	36.87	10.61	4.23	0.9808	0.0033
0.0162	0.948667	0.1746	39.07	663.8	37.48	280.5	36.75	11.05	3.65	0.9384	0.0079
0.0267	0.951653	0.2598	39.26	424.8	36.73	162.4	36.27	11.15	3.64	0.9378	0.0122
0.0456	0.957157	0.4023	40.00	525.5	37.16	172.0	35.56	11.21	3.79	0.9428	0.0047
0.0744	0.965270	0.5846	39.86	459.9	36.77	150.7	34.63	11.81	3.55	0.9071	0.0046
0.0923	0.970417	0.6897	39.36	330.9	35.44	88.1	33.97	11.32	4.36	0.9683	0.0082
0.1484	0.986396	0.9585	38.18	293.3	34.47	95.9	32.48	13.31	3.30	0.8429	0.0097
0.1810	0.995876	1.0796	37.63	287.3	33.66	72.8	31.28	13.18	3.50	0.8603	0.0090
0.2252	1.008090	1.2165	36.70	251.3	32.50	54.2	29.81	13.56	3.58	0.8489	0.0120
0.2715	1.020987	1.3258	36.00	315.3	32.57	80.3	29.31	15.56	3.14	0.7806	0.0106

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Na wykresach 29-34 przedstawione są wyniki doświadczalne wraz z oszacowanymi dopasowaniami dla wszystkich badanych układów i roztworów.

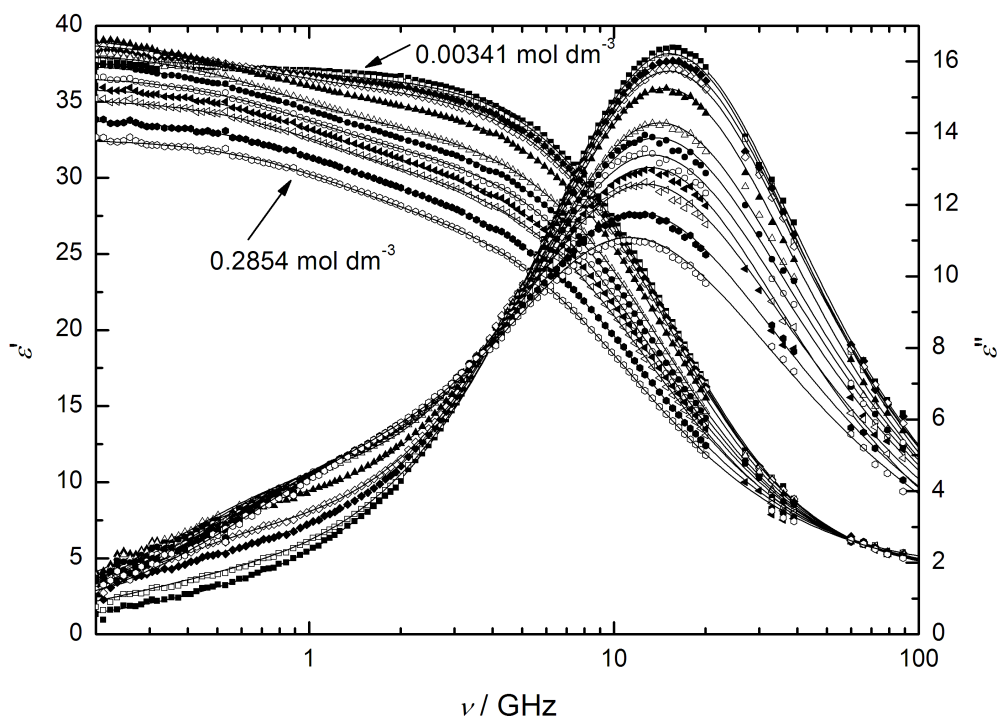


Rysunek 29. Widmo przenikalności, $\epsilon'(v)$, i dielektrycznej stratności, $\epsilon''(v)$, dla roztworów NaCF_3SO_3 w DMF w $25\text{ }^\circ\text{C}$ o stężeniach podanych w Tabeli 20.

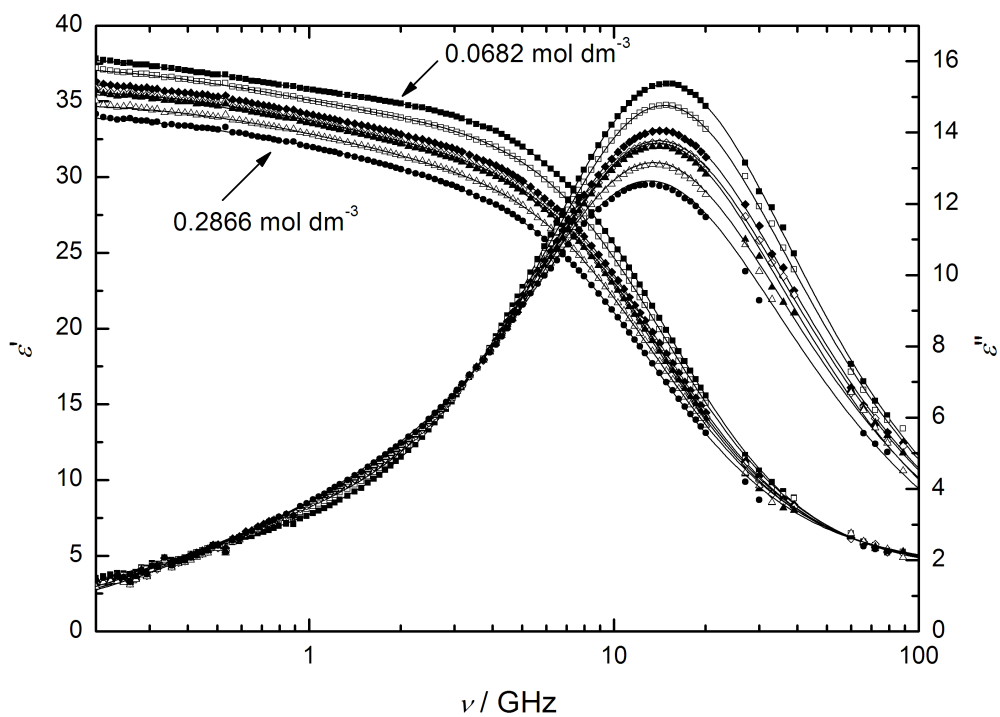


Rysunek 30. Widmo przenikalności, $\epsilon'(v)$, i dielektrycznej stratności, $\epsilon''(v)$, dla roztworów $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ w DMF w $25\text{ }^\circ\text{C}$ o stężeniach podanych w Tabeli 21.

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

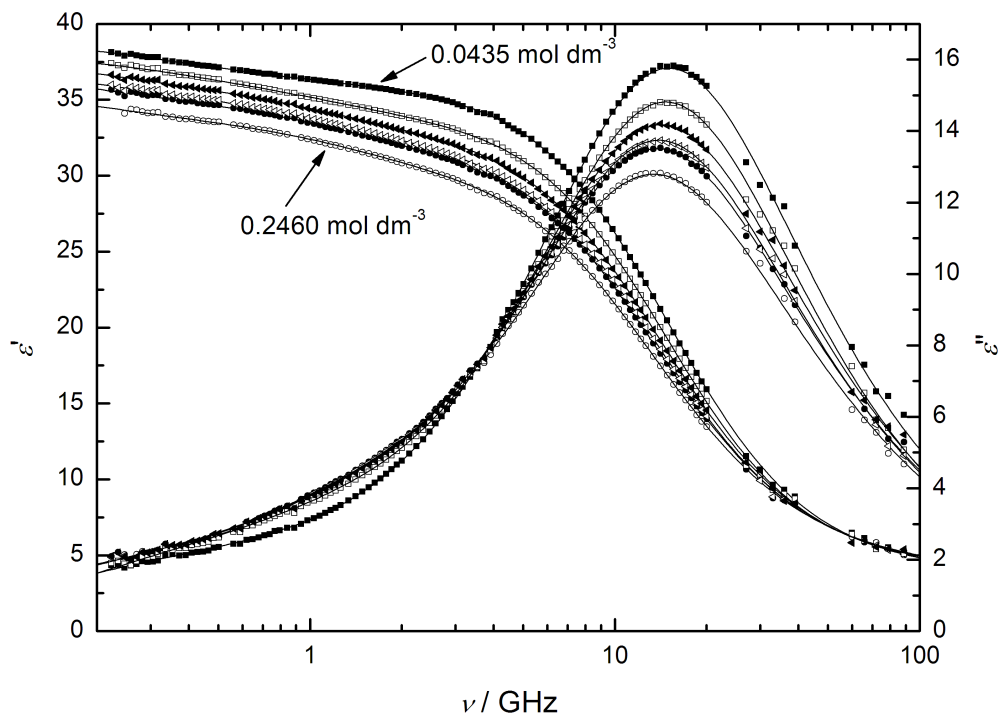


Rysunek 31. Widmo przenikalności, $\epsilon'(v)$, i dielektrycznej stratności, $\epsilon''(v)$, dla roztworów $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ w DMF w 25°C o stężeniach podanych w Tabeli 22.

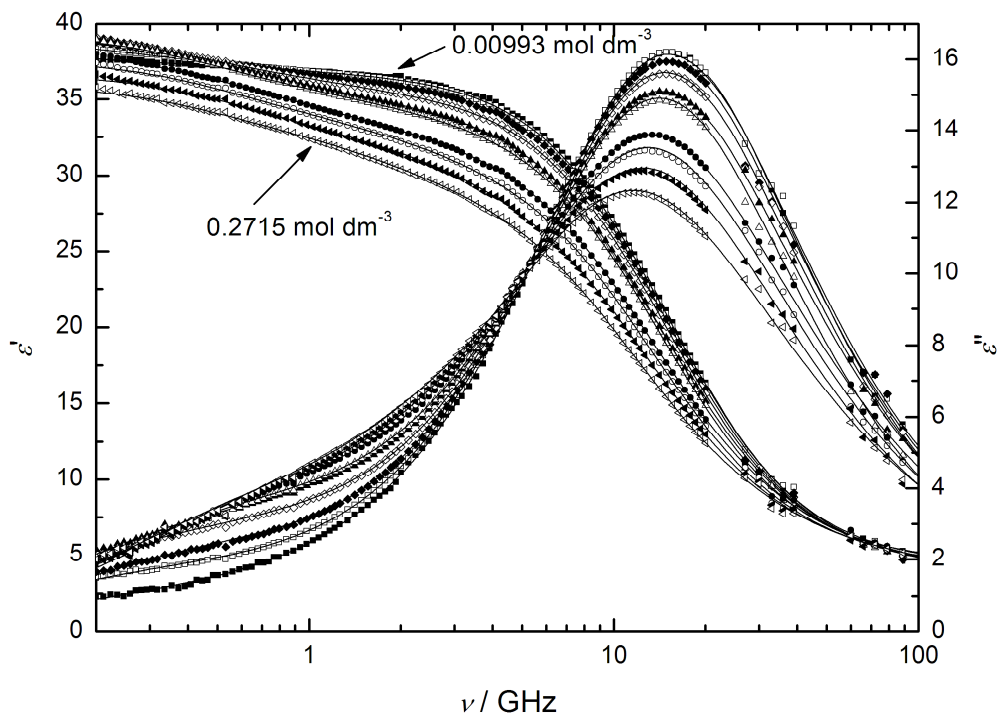


Rysunek 32. Widmo przenikalności, $\epsilon'(v)$, i dielektrycznej stratności, $\epsilon''(v)$, dla roztworów $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ w DMF w 25°C o stężeniach podanych w Tabeli 23.

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW



Rysunek 33. Widmo przenikalności, $\epsilon'(\nu)$, i dielektrycznej stratności, $\epsilon''(\nu)$, dla roztworów $Ba(ClO_4)_2$ w DMF w 25 °C o stężeniach podanych w Tabeli 24.



Rysunek 34. Widmo przenikalności, $\epsilon'(\nu)$, i dielektrycznej stratności, $\epsilon''(\nu)$, dla roztworów $Al(CF_3SO_3)_3$ w DMF w 25 °C o stężeniach podanych w Tabeli 25

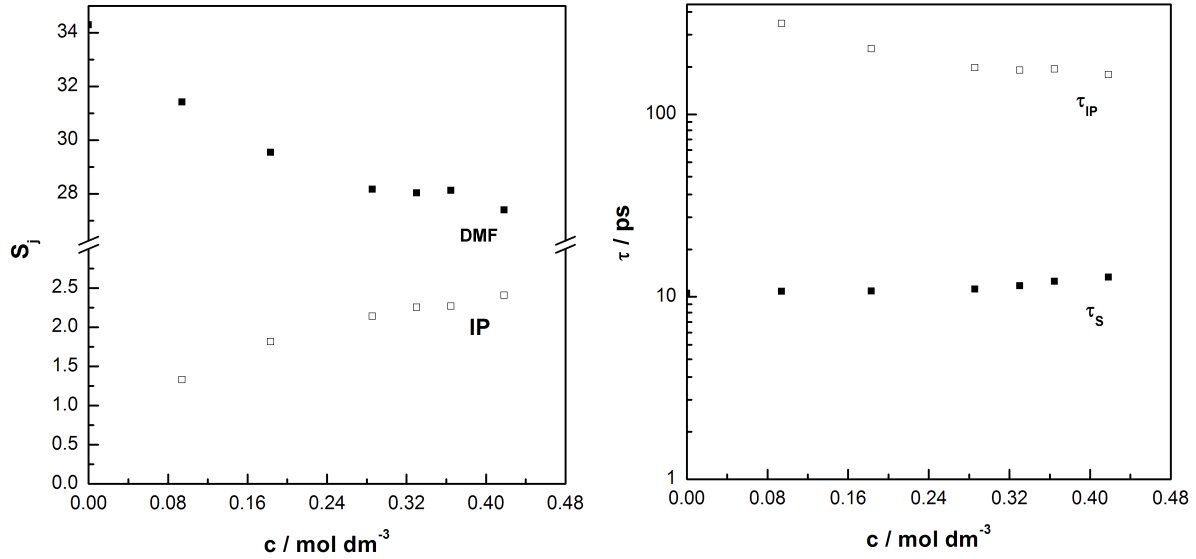
7.2 Relaksacja rozpuszczalnika i solwatacja jonów

Rysunki 35-40 przedstawiają wpływ stężenia na amplitudę dyspersji (siłę relaksacji – *relaxation strength*) oraz czas relaksacji różnych procesów zachodzących w badanych układach. Dominujący proces, który widoczny jest na wszystkich widmach przedstawionych na Rys. 23-28, zachodzący przy częstotliwości około 15 GHz, należy przypisać dyspersji rozpuszczalnika. Odpowiadające mu czasy relaksacji, τ_s w miarę wzrostu stężenia monotonicznie wzrastają, Rys. 35-40. Widać też, że wzrostowi stężenia towarzyszy spadek amplitudy relaksacji rozpuszczalnika, $S_s = \epsilon_s - \epsilon_\infty$. Te ostatnie zmiany są zgodne z wzrastającym udziałem oddziaływań jon-rozpuszczalnik. Aby oszacować efektywne liczby solwatacyjne, które następnie można porównać z liczbami solwatacyjnymi lub koordynacyjnymi otrzymanymi za pomocą innych metod, wygodnie jest zastosować, po uprzedniej normalizacji, przedstawione już w Części Teoretycznej jako równanie (68), uogólnione równanie Cavella

$$c_j = \frac{3(\epsilon + (1-\epsilon)A_j)}{\epsilon} \cdot \frac{k_B T \epsilon_0}{N_A} \cdot \frac{(1 - \alpha_j f_j)^2}{g_j \mu_j^2} \cdot S_j \quad (95)$$

do czystego rozpuszczalnika. Równanie Cavella wiąże amplitudę ulegających relaksacji indywiduów z ich stężeniem. W równaniu (95) μ_j oraz α_j oznaczają moment dipolowy i polaryzowalność indywiduów. Współczynniki oddziaływania pola, f_j , oraz A_j opisują odchylenie od sferycznego kształtu cząstki i są zdefiniowane przez rozmiar i kształt dipola. Statyczny parametr oddziaływania międzydipolowego Kirkwooda, g_j , uwzględnia i opisuje możliwe skorelowanie wzajemnej orientacji sąsiadujących ze sobą cząsteczek tego samego rodzaju. Dla DMF wartość tego parametru jest bliska jedności, co sugeruje brak dalekosiężnych oddziaływań dipol-dipol dalekiego zakresu między cząsteczkami rozpuszczalnika.¹²⁹

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW



Rysunek 35. Parametry dopasowania, tj. amplitudy dyspersji, S_j , oraz czasy relaksacji, τ , w funkcji stężenia molowego dla roztworów NaCF_3SO_3 w DMF.

Wyraźny spadek względnej przenikalności rozpuszczalnika, ϵ_s , a dokładniej, spadek amplitudy dyspersji rozpuszczalnika czyli siły relaksacji, ze wzrastającym stężeniem elektrolitu wynika z dwóch addytywnych udziałów:^{71, 130}

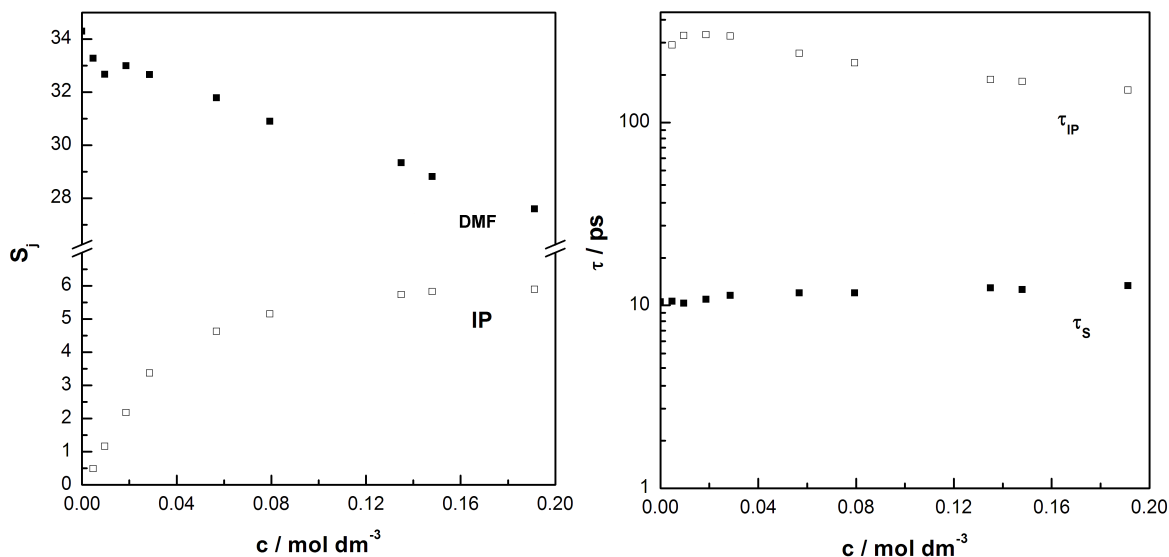
$$S_{S(0)} - S_{S(c)} = \Delta\epsilon(c) = \Delta_{\text{eq}}\epsilon(c) + \Delta_{\text{kd}}\epsilon(c) \quad (96)$$

Człon równowagowy $\Delta_{\text{eq}}\epsilon(c)$ obejmuje rozcieńczenie gęstości dipoli rozpuszczalnika przez niepolarne jony ($\epsilon_{\text{ion}} \approx 2$) i związaną z tym zmianę wewnętrznego pola elektrycznego. Dodatkowo, silne oddziaływania jon-rozpuszczalnik wywołują efekt określany jako częściowe ‘zamrażanie’ (ang. *irrotational bonding, ib*) cząsteczek rozpuszczalnika w pobliżu jonów, które prowadzi do redukcji momentów dipolowych w sferze solwatacyjnej jonu.¹³¹ Tak więc, porównanie pozornego stężenia molowego rozpuszczalnika, c_s^{ap} , ze stężeniem formalnym, c_s , pozwala wyznaczyć efektywne liczby solwatacyjne, $Z_{\text{ib}}(c)$.

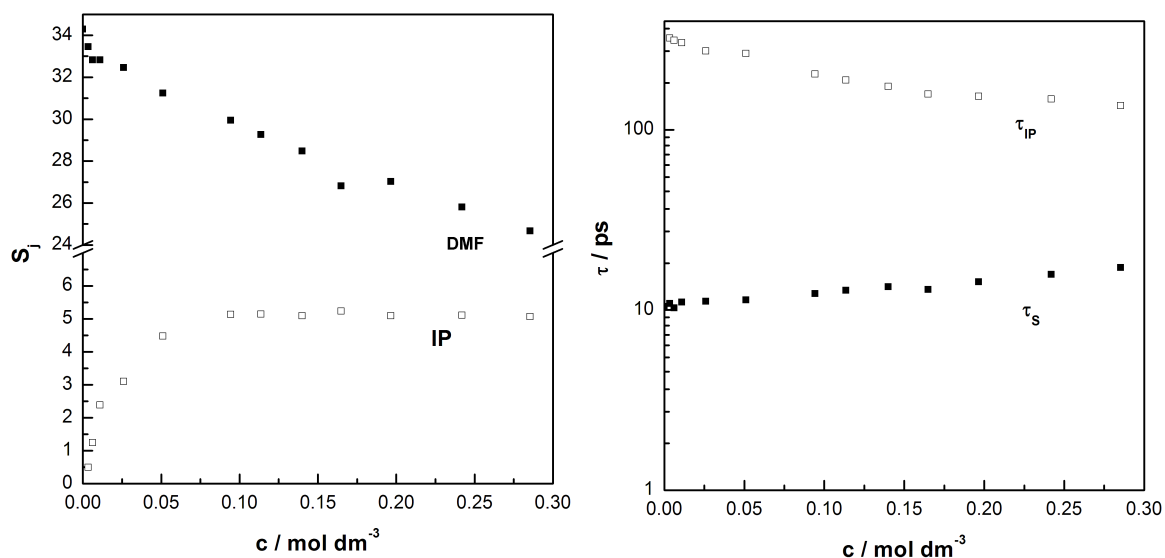
$$Z_{\text{ib}}(c) = (c_s - c_s^{\text{ap}})/c \quad (97)$$

gdzie c to stężenie elektrolitu w roztworze. Innymi słowy, $Z_{\text{ib}}(c)$ to średnia liczba cząsteczek rozpuszczalnika przypadająca na równoważnik elektrolitu, która w danym momencie nie jest w stanie uczestniczyć w procesie relaksacji rozpuszczalnika.¹³¹

OPRACOWANIE I DyskusJA WynIKÓW



Rysunek 36. Parametry dopasowania, tj. amplitudy dyspersji, S_j , oraz czasy relaksacji, τ , w funkcji stężenia molowego dla roztworów $Sc(CF_3SO_3)_3$ w DMF.



Rysunek 37. Parametry dopasowania, tj. amplitudy dyspersji, S_j , oraz czasy relaksacji, τ , w funkcji stężenia molowego dla roztworów $La(CF_3SO_3)_3$ w DMF.

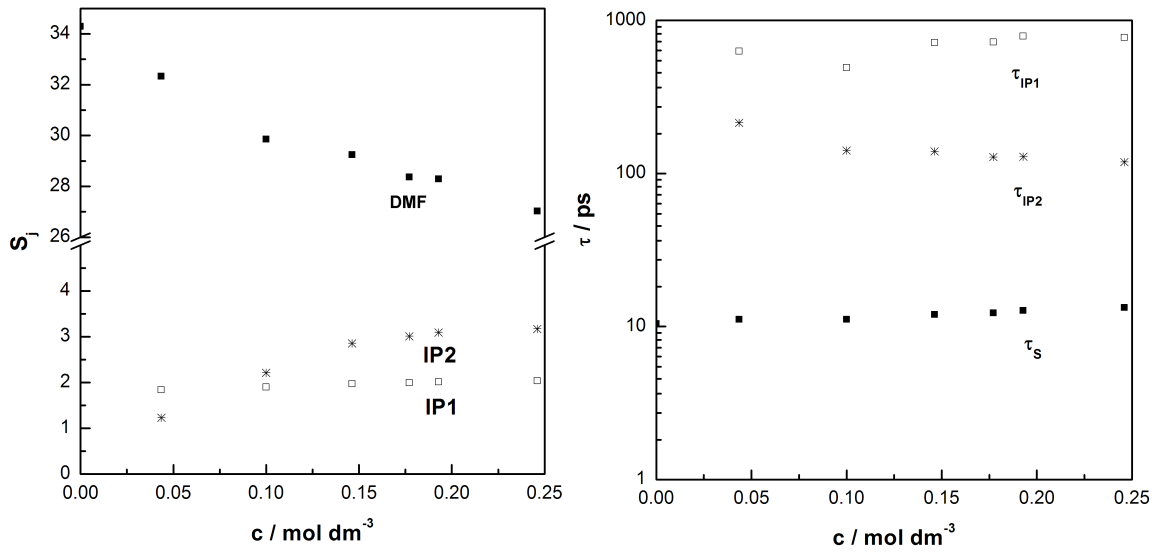
Drugi człon występujący po prawej stronie równania (96), $\Delta_{kd}\epsilon(c)$, odnosi się do kinetycznej depolaryzacji kinetycznej (z ang. *kinetic depolarization, kd*) wynikającej ze względnego ruchu jonów i otaczającego je rozpuszczalnika w zewnętrznym polu. Zgodnie z opracowaną przez Hubbarda i in.¹³²⁻¹³⁴ teorią kontinuum, wielkość kd jest proporcjonalna do przewodności elektrycznej roztworu, κ , a współczynnik proporcjonalności ξ określa

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

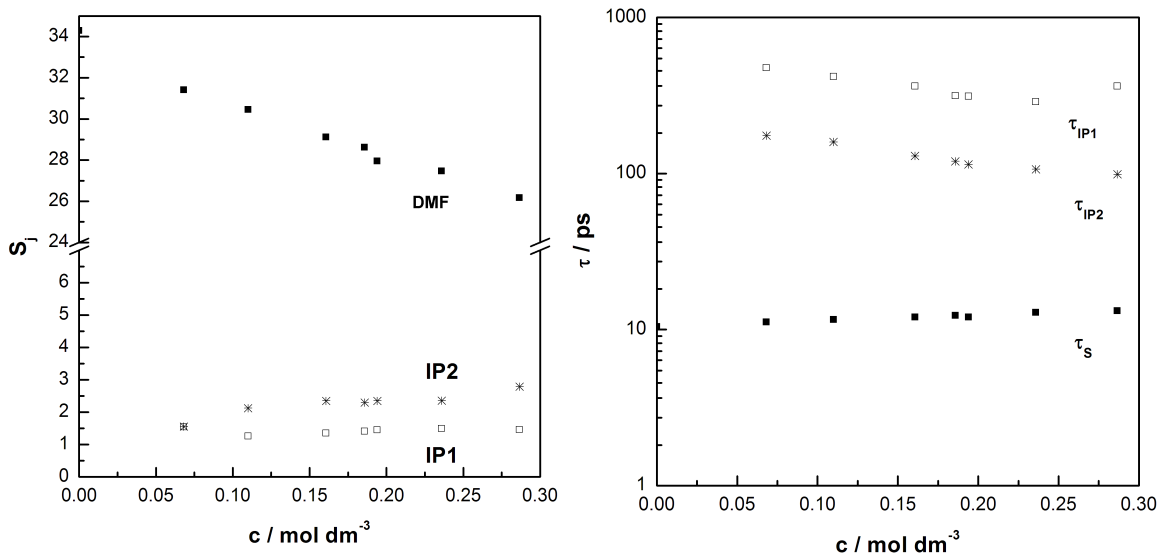
właściwości dielektryczne czystego rozpuszczalnika. Dla rozpuszczalnika, dla którego proces relaksacji można opisać równaniem typu Debye'a, depolaryzacja kinetyczna jest dana równaniem

$$\Delta_{\text{kd}}\varepsilon(c) = \zeta\kappa(c); \quad \zeta = p \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon(0)} \cdot \frac{\tau(0)}{\varepsilon_0} \quad (98)$$

Współczynnik p określa graniczne warunki hydrodynamiczne ruchu jonów: *stick* ($p = 1$) lub *slip* ($p = 2/3$).¹³¹

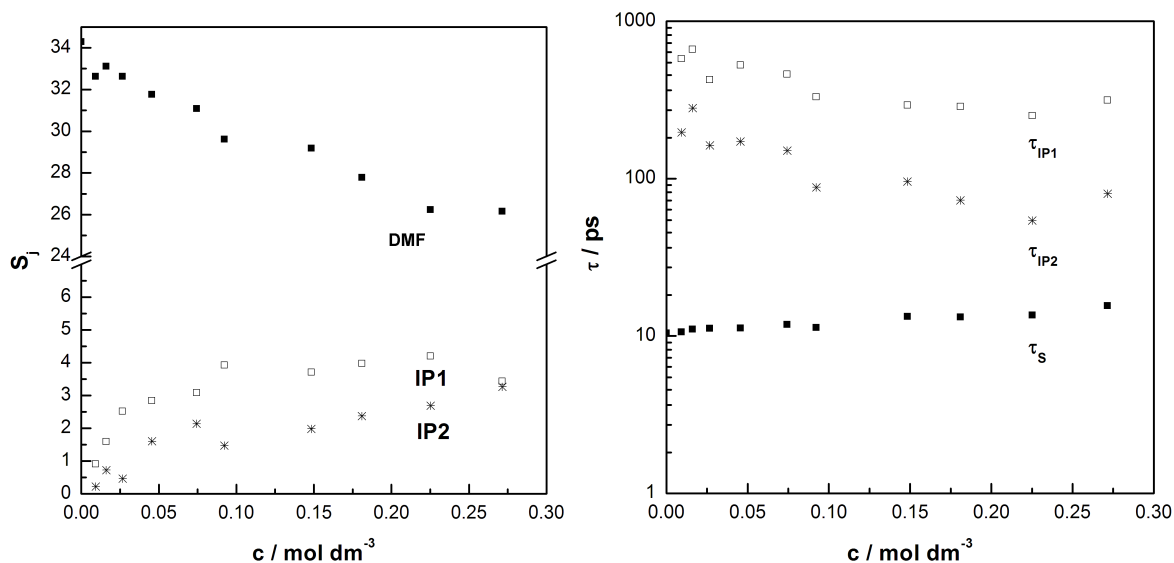


Rysunek 38. Parametry dopasowania, tj. amplitudy dyspersji, S_j , oraz czasy relaksacji, τ , w funkcji stężenia molowego dla roztworów $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ w DMF.



Rysunek 39. Parametry dopasowania, tj. amplitudy dyspersji, S_j , oraz czasy relaksacji, τ , w funkcji stężenia molowego dla roztworów $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ w DMF.

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników



Rysunek 40. Parametry dopasowania, tj. amplitudy dyspersji, S_j , oraz czasy relaksacji, τ , w funkcji stężenia molowego dla roztworów $Al(CF_3SO_3)_3$ w DMF.

Pozorne stężenie molowe można więc obliczyć z następującej zależności:

$$c_s^{ap} = F \cdot c_s(0) \cdot \frac{\varepsilon(c) + (1 - \varepsilon(c)) \cdot A}{\varepsilon(c)} \cdot (S_s + \xi \cdot \kappa(c)) \quad (99)$$

gdzie

$$F = \frac{\varepsilon(0)}{S_s(0)[\varepsilon(0) + (1 - \varepsilon(0)) \cdot A]} \quad (100)$$

Właściwości czystego rozpuszczalnika niezbędne do obliczenia wartości stałych w równaniach (98) i (100) zebrane są w Tabeli 26. Zostały one zaczerpnięte z pracy doktorskiej Wurma,¹³⁵ który metodami DRS badał różne amidy. Między innymi wyznaczył on widmo dielektryczne *N,N*-dimetyloformamidu, które następnie analizował w oparciu o rozmaite modele relaksacji. Jednym z nich, najbardziej dopasowanym do danych doświadczalnych, była superpozycja dwóch procesów Debye'a. Wynikające z tej analizy wnioski i parametry wykorzystałam w analizie uzyskanych przeze mnie wyników.

Tabela 26. Parametry dopasowania widma DMF. Model wykorzystany: Debye-Debye.^{107, 135}

ε	τ_1 / ps	ε_2	τ_2 / ps	ε_∞	χ^2
37.31	10.42	4.48	0.85	3.02	0.021

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Efektywne liczby solwatacyjne, $Z_{ib}(c)$, obliczyłam w oparciu o równanie (97) uwzględniając brak depolaryzacji kinetycznej (*no kd*) oraz dwa graniczne przypadki depolaryzacji kinetycznej (*slip* i *stick*). Wyznaczone w ten sposób wartości $Z_{ib}(c)$ dla wszystkich układów są zebrane i przedstawione w Tabeli 27. Podane są również graniczne wartości $Z_{ib}(0)$ otrzymane z liniowej ekstrapolacji zależności $Z_{ib} = f(c)$ do stężenia zerowego. Ekstrapolacja była przeprowadzona za pomocą programu TableCurve 2D v.5.00. Odpowiednie zależności i proste pokazane są na Rysunku 41.

Tabela 27. Efektywne liczby solwatacyjne i ich graniczne wartości dla wszystkich badanych układów w DMF biorąc pod uwagę brak kinetycznej depolaryzacji (no kd) oraz kinetyczną depolaryzację w dwóch granicznych warunkach (stick kd i slip kd).

NaCF ₃ SO ₃			
c / mol dm ⁻³	Z_{ib} (<i>no kd</i>)	Z_{ib} (<i>slip kd</i>)	Z_{ib} (<i>stick kd</i>)
0.0941	6.215	4.840	4.153
0.1832	5.691	4.563	3.999
0.2858	5.258	4.247	3.742
0.3303	5.090	4.061	3.547
0.3647	4.898	3.904	3.407
0.4183	4.993	4.048	3.576
$Z_{ib}(0)$	6.5 ± 0.2	5.1 ± 0.2	4.4 ± 0.2

Ba(ClO ₄) ₂			
c / mol dm ⁻³	Z_{ib} (<i>no kd</i>)	Z_{ib} (<i>slip kd</i>)	Z_{ib} (<i>stick kd</i>)
0.0435	11.278	8.515	7.134
0.1000	12.128	9.765	8.584
0.1463	10.646	8.477	7.392
0.1771	10.449	8.403	7.380
0.1929	10.171	8.176	7.179
0.2460	9.701	7.880	6.969
$Z_{ib}(0)$	12.3 ± 0.6	9.4 ± 0.7	7.9 ± 0.7

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

$\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$			
$c / \text{mol dm}^{-3}$	$Z_{\text{ib}} (\text{no kd})$	$Z_{\text{ib}} (\text{slip kd})$	$Z_{\text{ib}} (\text{stick kd})$
0.00933	15.700	12.495	10.892
0.0162	10.956	8.024	6.557
0.0267	12.427	9.785	8.464
0.0456	12.211	9.814	8.616
0.0744	11.133	9.000	7.933
0.0923	11.166	9.137	8.123
0.1484	9.707	7.953	7.076
0.1810	10.003	8.384	7.574
0.2252	9.953	8.486	7.752
0.2715	8.492	7.166	6.503
$Z_{\text{ib}}(0)$	13.0 ± 0.7	10.2 ± 0.6	8.8 ± 0.6

$\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$			
$c / \text{mol dm}^{-3}$	$Z_{\text{ib}} (\text{no kd})$	$Z_{\text{ib}} (\text{slip kd})$	$Z_{\text{ib}} (\text{stick kd})$
0.0682	10.771	8.512	7.382
0.1100	9.801	7.769	6.752
0.1607	9.281	7.457	6.545
0.1858	8.918	7.180	6.311
0.1940	8.991	7.282	6.427
0.2359	8.457	6.873	6.080
0.2866	8.112	6.667	5.945
$Z_{\text{ib}}(0)$	11.3 ± 0.3	8.8 ± 0.2	7.6 ± 0.2

$\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$			
$c / \text{mol dm}^{-3}$	$Z_{\text{ib}} (\text{no kd})$	$Z_{\text{ib}} (\text{slip kd})$	$Z_{\text{ib}} (\text{stick kd})$
0.00341	[25.055]	16.471	[12.179]
0.00622	[31.167]	[25.686]	[22.946]
0.0110	[31.708]	[27.166]	[24.895]
0.0260	18.430	15.029	13.329
0.0511	15.463	12.412	10.887
0.0944	14.348	11.663	10.321
0.1136	13.897	11.359	10.091
0.1401	12.999	10.589	9.384
0.1650	12.682	10.405	9.267
0.1967	11.385	9.262	8.201
0.2421	10.874	8.952	7.991
0.2854	10.530	8.784	7.911
$Z_{\text{ib}}(0)$	17.4 ± 0.7	14.9 ± 0.6	12.4 ± 0.4

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

$\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$			
$c / \text{mol dm}^{-3}$	$Z_{\text{ib}} (\text{no kd})$	$Z_{\text{ib}} (\text{slip kd})$	$Z_{\text{ib}} (\text{stick kd})$
0.00477	[-1.203]	[-5.944]	[-8.314]
0.00961	[5.811]	[2.491]	[0.831]
0.0187	[7.488]	[4.533]	[3.056]
0.0286	12.194	9.431	8.049
0.0568	11.241	8.780	7.549
0.0794	10.585	8.264	7.103
0.1350	9.653	7.619	6.603
0.1480	9.252	7.282	6.297
0.1912	8.849	7.029	6.119
$Z_{\text{ib}}(0)$	12.5 ± 0.3	9.6 ± 0.2	8.2 ± 0.2

* Punkty w nawiasach [] zostały wykluczone z ekstrapolacji jako wartości nierealne.

Dla każdego elektrolitu, wartości $Z_{\text{ib}}(0)$ zmieniają się w następującej sekwencji:

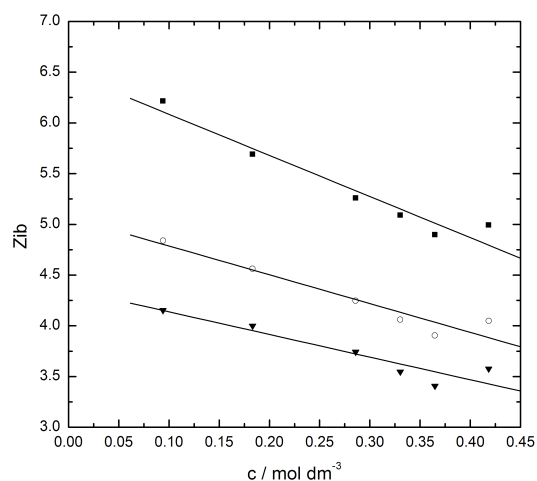
$$\text{stick} < \text{slip} < \text{no kd}$$

i różnią się o około 2 między sobą tworząc pewną podobną jakościowo prawidłowość.

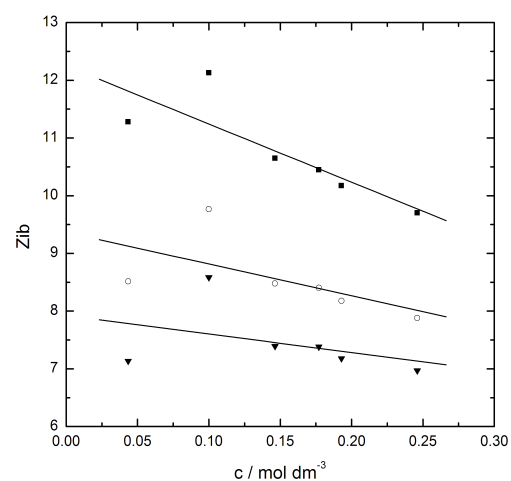
Dostępne źródła literaturowe sugerują, że oba interesujące mnie aniony, to jest CF_3SO_3^- i ClO_4^- , nie są dobrze solwatowane przez DMF^{107, 108, 136-138}. Oznacza to, że $Z_{\text{ib}}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ i $Z_{\text{ib}}(\text{ClO}_4^-) \approx 0$. Postępując podobnie jak to uczynił już Wurm¹⁰⁷ należy przyjąć, że podane w Tabeli 27 wartości $Z_{\text{ib}}(0)$ można przypisać solwatacji kationów. To założenie umożliwi porównanie wyznaczonych efektywnych liczb solwatacyjnych (Z_{ib}) z literaturowymi wartościami liczb koordynacyjnych (CN) oraz liczb solwatacyjnych (SN). Krótkie podsumowanie znalezionych w literaturze wartości CN i SN dla badanych kationów przedstawione jest w Tabeli 28.

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

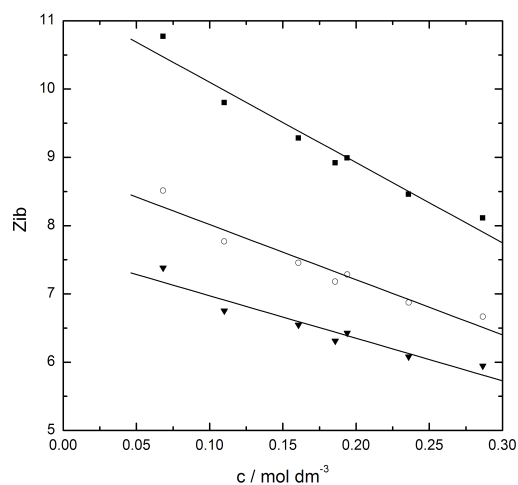
a) NaCF_3SO_3



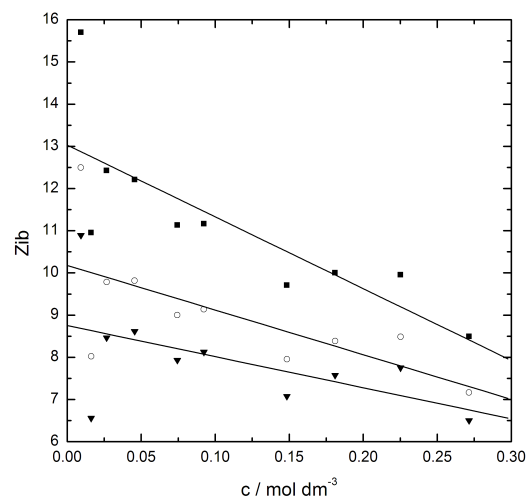
b) $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$



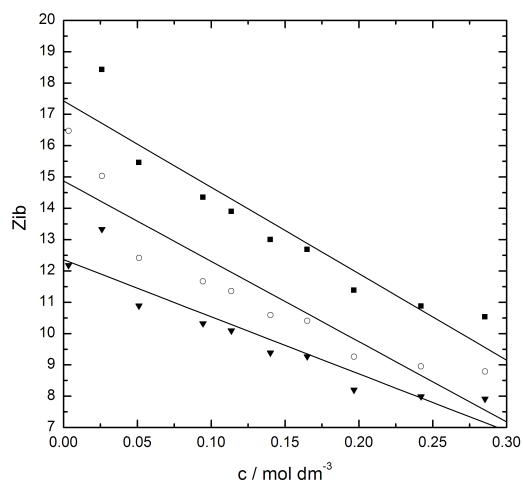
c) $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$



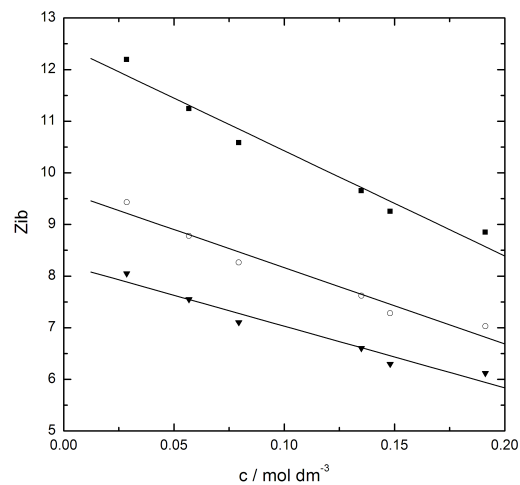
d) $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$



e) $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$



f) $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$



Rysunek 41. Efektywne liczby solwatacyjne w funkcji stężenia dla wszystkich badanych układów. ■ no kd, ○ slip kd, ▼ stick kd

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Tabela 28. Literaturowe wartości liczb koordynacyjnych i liczb solwatacyjnych dla różnych elektrolitów w DMF.

kation	przeciwnion	CN	szczegóły	SN	Szczegóły
Na ⁺	ClO ₄ ⁻	-	-	4.4	badania DRS (<i>slip</i>) ¹³⁹
		-	-	3.0; 3.3	pomiar liczb przenoszenia ¹⁴⁰
	I ⁻	-	-	6	NMR ¹⁴¹
Mg ²⁺	ClO ₄ ⁻	6	rozproszenie X-ray ¹⁴²	6.1	spektroskopia Raman'a ¹²³
Ba ²⁺	ClO ₄ ⁻	-	-	8.4	spektroskopia Raman'a ¹²³
Al ³⁺	ClO ₄ ⁻	6	EXAFS ¹⁴³	-	-
La ³⁺	ClO ₄ ⁻	7.3-8	EXAFS ¹²⁶	-	-
Sc ³⁺	CF ₃ SO ₃ ⁻	6-9	rozpuszczalniki tlenodonorowe ¹⁴⁴ , CN=9 dla H ₂ O	-	-

Patrząc na przedstawione w Tabeli 28 dane łatwo zauważyć, że w dostępnej literaturze nie ma zbyt wielu wartości, z którymi można by porównać uzyskane przez mnie wyniki. Brakuje między innymi informacji dotyczących struktur koordynacyjnych solwatowanych kationów sodu, baru i skandiu. Kolejny problem to określenie, która z otrzymanych efektywnych liczb solwatacyjnych, ta otrzymana bez uwzględniania *kd* czy po uwzględnieniu *kd* i dla jakich warunków, jest najbardziej poprawna i którą z nich można porównać z wartościami literaturowymi. Wydaje się, że najbardziej prawdopodobne są warunki graniczne *slip*, ponieważ przy tym założeniu otrzymano wcześniej spójne wyniki, zarówno dla amidów¹⁰⁷ jak i roztworów wodnych.¹⁴⁵

W cytowanej już pracy, dotyczącej roztworów w DMF i DMA, Wurm i współpracownicy przedstawili wyniki badań nad solwatacją i asocjacją w roztworach nadchloranu litu, nadchloranu sodu i nadchloranu tetrabutylamoniumowego.¹⁰⁷ Zakładając warunki graniczne, odpowiadające określeniu *slip*, oraz przyjmując, że jon nadchloranowy nie wnosi udziału do efektywnej liczby solwatacyjnej otrzymali liczby solwatacyjne zgodne z danymi literaturowymi. Dowodzi to tego, że DRS jest bezpośrednią i względnie łatwą metodą badania solwatacji na podstawie otrzymanych amplitud relaksacji dla rozpuszczalnika.

Przedstawione w Tabeli 27 obliczone wartości $Z_{ib}(0)$ pozostają w dobrej zgodności z wartościami literaturowymi liczb koordynacyjnych lub solwatacyjnych zebranymi w Tabeli 28. Najlepszą zgodność obserwuje się w przypadku efektywnych liczb solwatacyjnych NaCF_3SO_3 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ i $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, a wartości $Z_{ib}(0)$ dla trifluorometanosulfonianów magnezu, glinu czy lantanu są wyższe od przedstawionych w Tabeli 28 wartości literaturowych CN i SN. Należy w tym miejscu dodać, że z dostępnych danych wynika, że w przypadku hydratów, zależnie od rodzaju jonu, wartość $Z_{ib}(0)$ może być niższa, albo nawet znacząco wyższa od CN.¹⁴⁵ Co więcej, zauważono, że dla wyżej wartościowych jonów efektywne liczby solwatacyjne są o wiele wyższe niż liczby koordynacyjne. Wskazuje to na to, że w przypadku wartości $Z_{ib}(0)$ siła oddziaływań jon-rozpuszczalnik jest czynnikiem decydującym w porównaniu z efektem upakowania, które charakteryzuje wartości CN.¹⁴⁵ To ostatnie spostrzeżenie jest spójne z otrzymanymi wynikami dotyczącymi solwatacji.

7.3 Asocjacja jonów

We wszystkich badanych układach zaobserwowano wyraźnie zdefiniowany proces relaksacji elektrolitu odpowiadający zakresowi częstotliwości $\sim 0.5\text{-}1$ GHz. W przypadku NaCF_3SO_3 , $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ i $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ jest to jedyny proces relaksacji par jonowych. W przypadku $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ i $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ oraz $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ zaobserwowano jeszcze jeden w zakresie częstotliwości $\sim 2\text{-}3$ GHz. Oba te procesy można przypisać tworzeniu par jonowych w roztworach DMF. Otrzymane amplitudy (S_{IP}) mogą być następnie wykorzystane do obliczenia stężenia par jonowych (c_{IP}) za pomocą równania Cavella, równania (68) i (95). Niestety to, że nie znane są typy par jonowych występujących w badanych roztworach zmusza do obliczania wymaganych parametrów wejściowych dla wszystkich możliwych przypadków par jonowych zakładając różną ich geometrię. W swoich obliczeniach rozważałam kontaktowe pary jonowe (CIP, odległość między ładunkami: $d = r_+ + r_-$), pary jonowe oddzielone cząsteczką rozpuszczalnika (SIP, $d = r_+ + r_- + 2r_s$), oraz oddzielone podwójną warstwą rozpuszczalnika pary jonowe (2SIP, $d = r_+ + r_- + 4r_s$). W dalszej dyskusji będę głównie używała akronimów określających różne pary jonowe. Dane niezbędne do dalszych obliczeń, tj. właściwości fizyko-chemiczne jonów i DMF zgromadzone są w Tabeli 29.

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Tabela 29. Właściwości fizykochemiczne DMF oraz jonów.

	$r / \text{Å}$	$\alpha / 4\pi\epsilon_0 10^{-30} \text{ m}^3$	μ / D
DMF	3.3 ^a	7.88 ^a	3.84 ^a
Na ⁺	1.02 ^b	0.211 ^d	-
Mg ²⁺	0.72 ^b	0.111 ^e	-
Ba ²⁺	1.36 ^b	1.50 ^f	-
Al ³⁺	0.53 ^b	0.0393 ^f	-
La ³⁺	1.05 ^b	1.086 ^b	-
Sc ³⁺	0.75 ^b	0.634 ^b	-
CF ₃ SO ₃ ⁻	3.07 ^c	6.836 ^g	4.33 ^h
ClO ₄ ⁻	2.40 ^b	5.45 ^f	-

^a Odn. 135, ^b Odn. 119, ^c Odn. 120, ^d Odn. 146, ^e Odn. 147, ^f Odn. 148

^g obliczone na podstawie pomiarów współczynnika załamania światła; ^h niepublikowane wyniki Hunger'a i in., 2008

Sekwencja obliczeń, która prowadzi do wyznaczenia stałych trwałości i asocjacji tworzących się par jonowych dla wszystkich możliwych przypadków w badanych układach może być przedstawiona jako ciąg następujących równań:

1. Oszacowanie momentu dipolowego pary jonowej, μ_{IP} .

Moment dipolowy pary jonowej określony jest następującym równaniem

$$\mu_{IP} = \mu_{IP}^0 - \mu_{ind} - n\mu_s \quad (101)$$

Cząsteczkowy moment elektryczny, μ_{IP}^0 , jest to moment dipolowy zdefiniowany przez odległość między kationem a anionem, h . Musi on być pomniejszony o moment dipolowy n cząsteczek rozpuszczalnika, μ_s , jako że są one zorientowane antyrównoległe między jonami, oraz o indukowany moment dipolowy, μ_{ind} , wynikający z polaryzowalności jonów.¹⁴⁹

Dla elektrolitów jednowartościowych, gdzie $z_+ = z_- = 1$, pierwsza część równania (101), może być w prosty sposób obliczona z następującej zależności:⁸¹

$$\mu_{IP}^0 = z \cdot e_0 \cdot h \quad (102)$$

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

gdzie e_0 to ładunek elementarny.

W przypadku elektrolitów niesymetrycznych, sytuacja staje się bardziej skomplikowana, ponieważ musimy dobrać punkt odniesienia o_B , który będzie osią dipolu (relaksacja dielektryczna dotyczy ruchu obrotowego pary jonowej). W przypadku stożka sferoidalnego (z ang. *spherocone*) o symetrii C_{∞} oś dipolu leży w pozycji o_B na osi symetrii zdefiniowanej przez położenie środków kationu o_+ i anionu o_- (Rysunek 42). Prowadzi to do:

$$\mu_{IP}^0 = e_0 |z_+(o_+ - o_B) + z_-(o_- - o_B)| \quad (103)$$

Jako oś dipolu o_B możemy przyjąć albo środek ciężkości masy:

$$o_{CM} = \frac{\sum_i m_i o_i}{\sum_i m_i} \quad (104)$$

albo środek napięcia hydrodynamicznego:⁸¹

$$o_{ref} - o_{CHS} = l \cdot \left(0.0608 - 0.0917 \cdot \frac{r_+}{r_-} - 0.0186 \left(\frac{r_+}{r_-} \right)^2 \right) \quad (105)$$

gdzie l to długość stożka: $l = 2(r_+ + r_-) + 2nr_s$ (r_s – promień cząsteczki rozpuszczalnika).

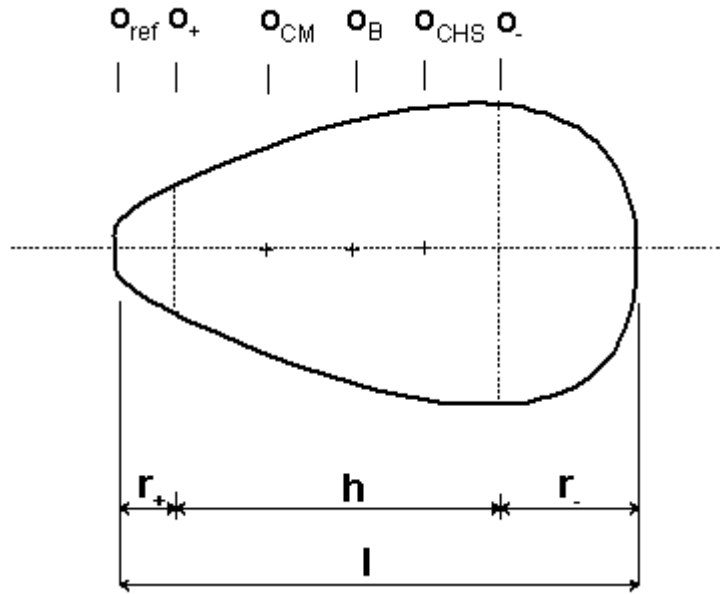
W swoich obliczeniach jako środek osi dipolu założyłam środek napięcia hydrodynamicznego (równanie (105)), ponieważ odpowiada on lepiej ruchowi obrotowemu dipolu w lepkim medium.⁸¹

Indukowany moment dipolowy może być obliczony na podstawie następującej zależności:

$$\mu_{ind} = \frac{h^4 (z_- \alpha_+ + z_+ \alpha_-) + 2(z_+ + z_-) h \alpha_+ \alpha_-}{h^6 - 4\alpha_+ \alpha_-} \cdot e_0 \quad (106)$$

gdzie α_+ , α_- to polaryzowalności a z_+ , z_- to liczby ładunkowe kationu i anionu.

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW



Rysunek 42. Model stożka sferoidalnego CIP (Odn. 81), gdzie r_+ , r_- to odpowiednio promień kationu i anionu; o_+ , o_- to środki jonów, o_{CM} – środek ciężkości masy, o_{CHS} – środek napięcia hydrodynamicznego, o_B – położenie środka dipolu na osi.

2. Oszacowanie stężenia pary jonowej, c_{IP} .

Stężenie pary jonowej dane jest, po raz kolejny, równaniem Cavella:

$$c_{IP} = \frac{3k_B T \epsilon_0}{N_A} \cdot \frac{\epsilon + (1 - \epsilon)A}{\epsilon} \cdot \frac{(1 - \alpha_{IP} f_{IP})^2}{\mu_{IP}^2} \cdot S_{IP} \quad (107)$$

gdzie $\alpha_{IP} = \alpha_+ + \alpha_- + \alpha_s$ to polaryzowalność pary jonowej. Amplitudę obliczamy zaś jako następującą różnicę:

$$S_{IP} = \epsilon_j(c) - \epsilon_{j+1}(c) \quad (108)$$

Elipsoidalny współczynnik oddziaływania pola f_{IP} dany jest wyrażeniem

$$f_{IP} = \frac{3}{4\pi\epsilon_0 ab^2} \cdot \frac{A(1-A)(\epsilon-1)}{\epsilon + (1-\epsilon)A} \quad (109)$$

w którym A to

$$A = -\frac{1}{p^2 - 1} + \frac{p}{(p^2 - 1)^{1.5}} \ln(p + \sqrt{p^2 - 1}), \quad p = a / b \quad (110)$$

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

W równaniu tym a oraz b oznaczają półosie elipsoidy. Większa półoś elipsoidy jest określona jako: $a = (r_+ + r_- + h)/2$, natomiast mniejsza półoś jest dana jako $b = c = \max(r_+, r_-)$.

Z Rysunku 42 przedstawiającego stożek sferoidalny wynika, że $h = r_+ + r_- + 2nr_s$, gdzie r_s to promień cząsteczki rozpuszczalnika, a symbol n oznacza ilość cząsteczek rozpuszczalnika w danej parze jonowej ($n = 0$ dla CIP, 1 dla SIP lub 2 dla 2SIP).

3. Stałe trwałości i asocjacji par jonowych.

Jak już wcześniej wspomniałam, w trzech spośród sześciu badanych układów wykryłam tylko jeden proces relaksacyjny pary jonowej. Tak właśnie jest w przypadku roztworów trifluorometanosulfonianu sodu, trifluorometanosulfonianu lantanu i trifluorometanosulfonianu skandu. W pozostałych układach, to jest roztworach nadchloranu baru, trifluorometanosulfonianu magnezu i trifluorometanosulfonianu glinu występują dwa procesy relaksacyjne, które można przypisać powstawaniu par jonowych.

Układy z jednym procesem relaksacyjnym pary jonowej

W układach, w których zachodzi jeden proces relaksacji pary jonowej, w celu wyznaczenia stałych trwałości (K_A) i stałych asocjacji (K_A^0) musiałam wziąć pod uwagę wszystkie trzy możliwe przypadki, to jest trzy możliwe typy par jonowych (CIP, SIP i 2SIP). Wartości stałych trwałości, a ściślej odpowiadające tym stałym równowagowe ilorazy stężeń, określone są wynikającymi bezpośrednio z definicji wzorami wzorami :

$$K_A = \frac{c_{IP}}{(c_0 - c_{IP})^2} \quad \text{dla } NaCF_3SO_3 \quad (111)$$

$$K_A = \frac{c_{IP}}{(c_0 - c_{IP})(3c_0 - c_{IP})} \quad \text{dla } La(CF_3SO_3)_3 \text{ i } Sc(CF_3SO_3)_3 \quad (112)$$

w których c_{IP} to stężenie par jonowych, a c_0 oznacza stężenie elektrolitu.

Stałe asocjacji, czyli odpowiadające tym stałym wartości termodynamiczne stałych trwałości można wyznaczyć przy pomocy uwzględniającego średnie jonowe współczynniki aktywności równania typu Guggenheima¹⁰⁷

$$\log K_A = \log K_A^0 - \frac{2A_{DH}|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + B_{DH}a_{DH}\sqrt{I}} + b_\beta I + c_\beta I^{3/2} \quad (113)$$

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

W równaniu tym K_A^0 to stała asocjacji; A_{DH} , B_{DH} to parametry równania Debye'a-Hückel'a dla rozpuszczalnika: dla DMF $A_{DH} = 1.5554 \text{ l}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ i $B_{DH} = 4.7682 \cdot 10^{10} \text{ m l}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$; a_{DH} to parametr odległości (połowa długości dłuższej osi pary jonowej $a_{DH} = \frac{1}{2}(2r_+ + 2r_- + 2nr_s) = r_+ + r_- + nr_s$; b_β , c_β to współczynniki doświadczalne; I to siła jonowa: $I = \frac{1}{2} \sum_i (c_i z_i^2)$. Wyniki uzyskane dla NaCF_3SO_3 , $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ oraz $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ przedstawione są w Tabelach 30-32.

Tabela 30. Stężenia, siły jonowe, stałe trwałości oraz efektywne momenty dipolowe możliwych rodzajów par jonowych w roztworach NaCF_3SO_3 w DMF.

$c = I / \text{mol dm}^{-3}$	2SIP			SIP			CIP		
	$c_{\text{IP}} / \text{mol dm}^{-3}$	$\mu_{\text{ef}} / \text{D}$	$K_{\text{A}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	$c_{\text{IP}} / \text{mol dm}^{-3}$	$\mu_{\text{ef}} / \text{D}$	$K_{\text{A}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	$c_{\text{IP}} / \text{mol dm}^{-3}$	$\mu_{\text{ef}} / \text{D}$	$K_{\text{A}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
0.0941	0.0025	88.177	0.3036	0.0070	51.761	0.9202	0.0389	20.404	12.756
0.1832	0.0035	88.172	0.1075	0.0095	51.756	0.3161	0.0531	20.401	3.1388
0.2858	0.0041	88.167	0.0516	0.0112	51.751	0.1491	0.0626	20.397	1.2575
0.3303	0.0043	88.164	0.0406	0.0119	51.748	0.1168	0.0660	20.395	0.9452
0.3647	0.0043	88.162	0.0334	0.0119	51.746	0.0958	0.0665	20.394	0.7471
0.4183	0.0046	88.158	0.0270	0.0127	51.742	0.0770	0.0706	20.391	0.5841

Tabela 31. Stężenia, siły jonowe, stałe trwałości oraz efektywne momenty dipolowe możliwych rodzajów par jonowych w roztworach $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ w DMF.

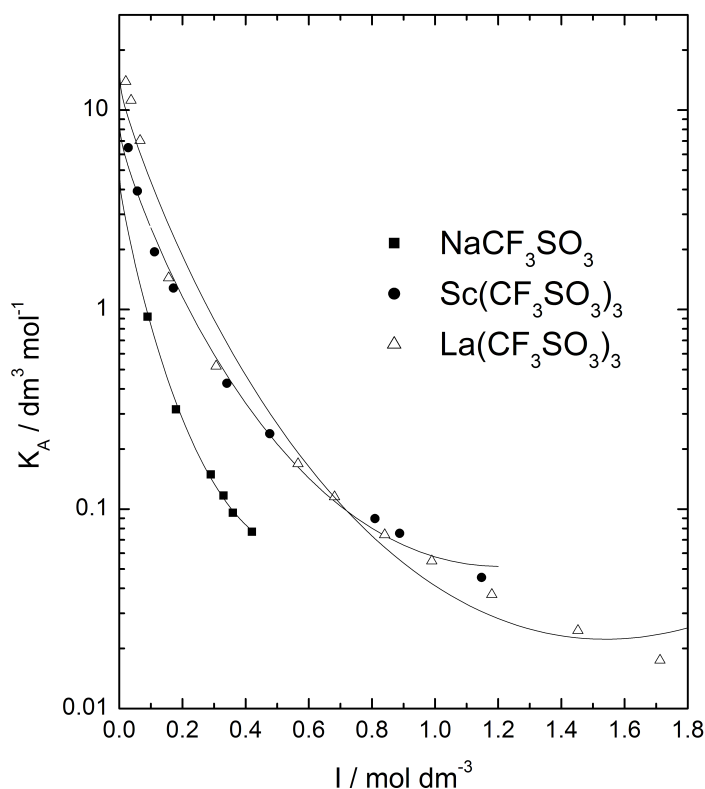
c / mol dm ⁻³	I / mol dm ⁻³	2SIP			SIP			CIP		
		c _{IP} / mol dm ⁻³	μ _{ef} / D	K _A / dm ³ mol ⁻¹	c _{IP} / mol dm ⁻³	μ _{ef} / D	K _A / dm ³ mol ⁻¹	c _{IP} / mol dm ⁻³	μ _{ef} / D	K _A / dm ³ mol ⁻¹
0.00341	0.0205	0.00018	203.572	5.494	0.00041	130.612	13.92	0.00183	57.581	137.6
0.00622	0.0373	0.00045	203.576	4.245	0.00102	130.617	11.20	0.00457	57.585	196.8
0.0110	0.0659	0.00086	203.584	2.635	0.00197	130.625	7.04	0.00878	57.592	164.1
0.0260	0.1562	0.00111	203.586	0.5796	0.00256	130.628	1.44	0.01139	57.595	11.66
0.0511	0.3067	0.00161	203.590	0.2140	0.00369	130.632	0.521	0.01647	57.599	3.471
0.0944	0.5662	0.00184	203.579	0.0709	0.00424	130.620	0.169	0.01889	57.588	0.9471
0.1136	0.6819	0.00185	203.572	0.0487	0.00424	130.612	0.115	0.01893	57.581	0.6205
0.1401	0.8406	0.00183	203.562	0.0316	0.00420	130.602	0.0744	0.01875	57.572	0.3849
0.1650	0.9898	0.00188	203.554	0.0234	0.00433	130.594	0.0549	0.01930	57.564	0.2785
0.1967	1.1799	0.00183	203.545	0.0160	0.00421	130.584	0.0373	0.01876	57.556	0.1847
0.2421	1.4523	0.00184	203.528	0.0106	0.00422	130.567	0.0246	0.01886	57.540	0.1195
0.2854	1.7125	0.00182	203.510	0.0075	0.00419	130.548	0.0175	0.01871	57.523	0.0837

Tabela 32. Stężenia, siły jonowe, stałe trwałości oraz efektywne momenty dipolowe możliwych rodzajów par jonowych w roztworach $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ w DMF.

c / mol dm ⁻³	I / mol dm ⁻³	2SIP			SIP			CIP		
		c _{IP} / mol dm ⁻³	μ _{ef} / D	K _A / dm ³ mol ⁻¹	c _{IP} / mol dm ⁻³	μ _{ef} / D	K _A / dm ³ mol ⁻¹	c _{IP} / mol dm ⁻³	μ _{ef} / D	K _A / dm ³ mol ⁻¹
0.00477	0.0286	0.00015	215.475	2.362	0.00039	130.842	6.476	0.0018	56.176	49.54
0.00961	0.0577	0.00037	215.490	1.411	0.00095	130.847	3.925	0.0044	56.181	34.31
0.0187	0.1120	0.00070	215.512	0.7009	0.0018	130.856	1.944	0.0082	56.188	16.49
0.0286	0.1716	0.0011	215.529	0.4617	0.0028	130.862	1.281	0.0127	56.194	10.95
0.0568	0.3410	0.0015	215.537	0.1579	0.0038	130.865	0.4266	0.0175	56.197	2.893
0.0794	0.4767	0.0016	215.532	0.0894	0.0042	130.863	0.2387	0.0194	56.196	1.480
0.1350	0.8099	0.0018	215.501	0.0341	0.0047	130.852	0.0896	0.0216	56.185	0.4974
0.1480	0.8878	0.0019	215.496	0.0288	0.0048	130.850	0.0756	0.0220	56.183	0.4133
0.1912	1.1473	0.0019	215.462	0.0174	0.0048	130.837	0.0454	0.0223	56.171	0.2389

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Wykresy zależności stałych trwałości, a właściwie to odpowiednich wartości równowagowych ilorazów stężeń, od siły jonowej oraz obliczone na podstawie równania typu Guggenheima krzywe pokazane są na Rysunku 43. Są to krzywe odpowiadające powstawaniu SIP, to jest takiej pary jonowej, której występowanie w badanych układach jest najbardziej prawdopodobne. Uzasadnienie tego akurat wyboru będzie przedstawione w kolejnych częściach tego rozdziału.



Rysunek 43. Stałe trwałości w funkcji siły jonowej dla najbardziej prawdopodobnej pary jonowej w roztworach trifluorometanosulfonianu sodu, lantanu i skandu. Krzywe oszacowane na podstawie równania typu Guggenheima.

Wyniki obliczeń stałych asocjacji wykonanych dla wszystkich trzech typów par jonowych mogących powstawać w roztworach NaCF₃SO₃, La(CF₃SO₃)₃ i Sc(CF₃SO₃)₃ w DMF przedstawione są w Tabeli 33. Należy zauważyć, że wartości K_A⁰ otrzymane dla La(CF₃SO₃)₃ wydają się za wysokie w stosunku do odpowiednich wartości dla Sc(CF₃SO₃)₃. Widać to wyraźnie na Rysunku 43, na którym prawie wszystkie punkty odpowiadające wartościom K_A dla La(CF₃SO₃)₃ i Sc(CF₃SO₃)₃ leżą blisko siebie. Odbiegają zaś wyraźnie trzy punkty wyznaczone dla najniższych stężeń La(CF₃SO₃)₃. Dlatego dane dla La(CF₃SO₃)₃ dopasowałam po raz kolejny po wykluczeniu trzech pierwszych punktów. Otrzymałam w ten sposób stałą asocjacji wykorzystaną do kolejnych obliczeń.

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

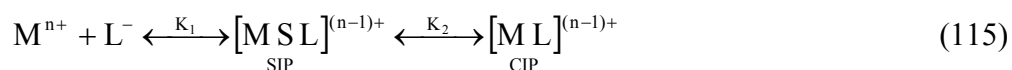
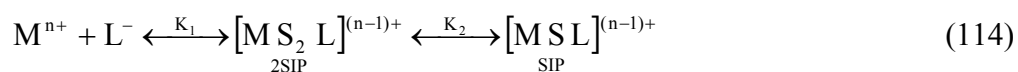
Tabela 33. Stałe asocjacji, K_A^0 , momenty dipolowe par jonowych, μ_{IP} , i parametry równania typu Guggenheima (b_β oraz c_β) razem z oszacowanymi odchyleniami standardowymi dla układów z jednym procesem relaksacyjnym pary jonowej. (Rozważane były różne rodzaje IP).

elektrolit	IP	$\log K_A^0$	b_β	c_β	K_A^0	μ_{IP} / D
NaCF ₃ SO ₃	2SIP	0.17 ± 0.05	-9.3 ± 0.7	8.2 ± 0.9	1.48	82.9
	SIP	0.69 ± 0.05	-9.6 ± 0.7	8.5 ± 0.9	4.90	47.2
	CIP	2.10 ± 0.08	-13 ± 1	12 ± 1.5	125.9	17.6
La(CF ₃ SO ₃) ₃	2SIP	0.84 ± 0.09	-5.2 ± 0.5	2.8 ± 0.4	6.92	191.1
	SIP	1.32 ± 0.09	-5.3 ± 0.5	2.8 ± 0.4	21.0	118.6
	CIP	2.7 ± 0.2	-6.5 ± 0.7	3.6 ± 0.6	501.2	48.8
	2SIP*	0.33 ± 0.06	-3.5 ± 0.2	1.7 ± 0.2	2.14	
	SIP*	0.81 ± 0.06	-3.6 ± 0.3	1.7 ± 0.2	6.46	
	CIP*	1.95 ± 0.07	-4.1 ± 0.3	2.0 ± 0.2	89.1	
Sc(CF ₃ SO ₃) ₃	2SIP	0.57 ± 0.06	-5.3 ± 0.5	3.2 ± 0.5	3.72	183.5
	SIP	1.08 ± 0.06	-5.2 ± 0.5	3.2 ± 0.4	12.0	118.0
	CIP	2.19 ± 0.04	-5.5 ± 0.3	3.2 ± 0.3	154.9	46.8

* wartości otrzymane po wykluczeniu trzech punktów dla najniższych stężeń

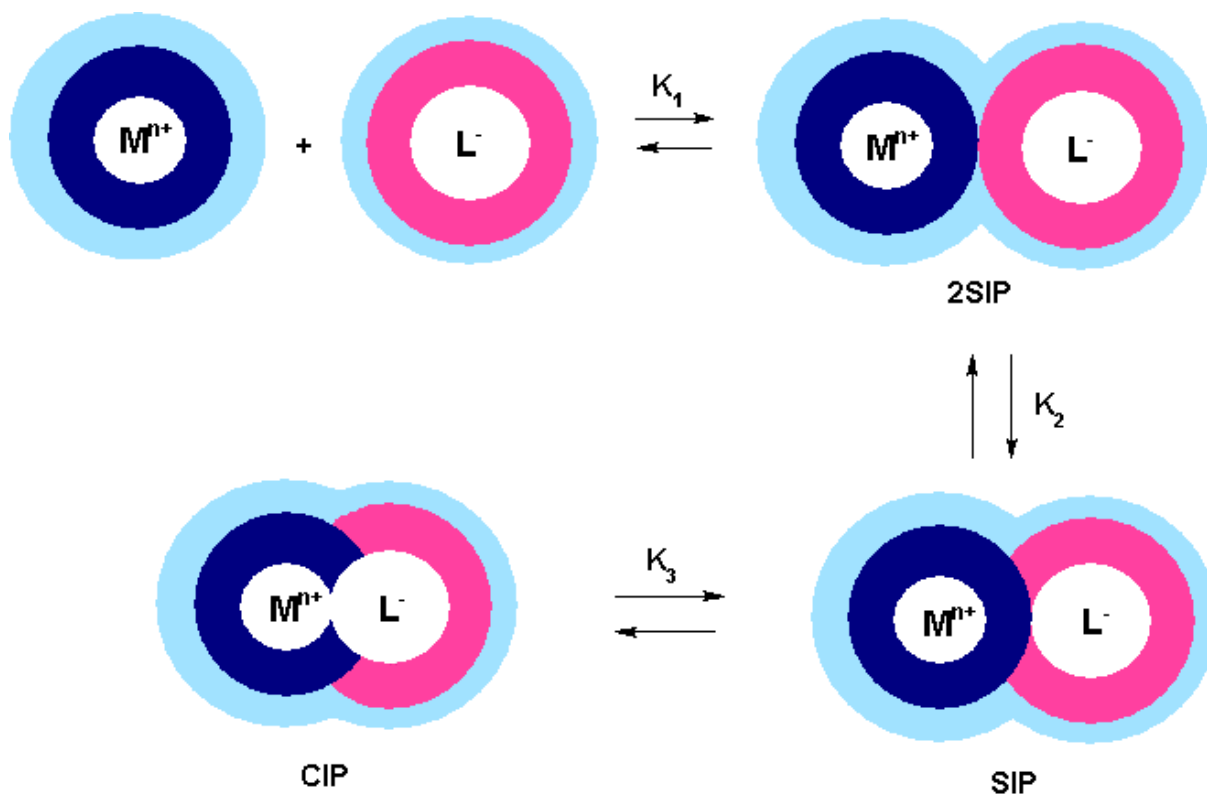
Układy z dwoma procesami relaksacyjnymi par jonowych

W pozostałych badanych układach, to jest w roztworach Ba(ClO₄)₂, Mg(CF₃SO₃)₂ i Al(CF₃SO₃)₃ zaobserwowałam dwa procesy relaksacyjne, których występowanie można przypisać parom jonowym. Odpowiadające tym procesom schematy asocjacji jonów można oprzeć o znany mechanizm Eigena.¹⁵⁰ Wzięłam pod uwagę dwie możliwości. Przyjęłam, że mogą istnieć obok siebie pary jonowe typu 2SIP i SIP, albo pary jonowe typu SIP i CIP. Procesy takie opisują poniższe równania:



OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Rysunek 44 przedstawia stopniowe tworzenie wszystkich trzech możliwych par jonowych.²² Z danych doświadczalnych wynika jednak, że w badanych przez mnie układach występują obok siebie tylko dwa rodzaje par jonowych, 2SIP/SIP albo SIP/CIP. Możliwość istnienia obok siebie 2SIP i CIP można wykluczyć na podstawie otrzymanych czasów relaksacji, ponieważ ich wartości są położone zbyt blisko siebie. Dalsza dyskusja w punkcie 4 tego rozdziału (4. Porównanie mikroskopowych czasów relaksacji).



Rysunek 44. Schemat mechanizmu Eigena'ego zaczerpnięty z publikacji Schrödle'a i in.²² Kolorem granatowym i różowym zaznaczone są otoczki solwatacyjne jonów (pierwsza sfera), niebieskim natomiast możliwe kolejne sfery solwatacyjne.

Sumaryczną stałą trwałości można wyznaczyć przy pomocy równania :

$$K_A = \frac{c_{IP}}{c_+ c_-} = K_1 + K_1 K_2 \quad (116)$$

w którym występują dwie stałe tworzenia kolejno powstających par jonowych, K_1 i K_2 (symbole odnoszą się do dwóch etapów tworzenia par jonowych i nie są spójne z Rys. 44).

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Gdy procesy asocjacji zachodzą zgodnie ze schematem opisanym równaniem (114) kolejne stałe tworzenia dane są jako:

$$K_1 = \frac{c_{2SIP}}{c_+ c_-} \text{ oraz } K_2 = \frac{c_{SIP}}{c_{2SIP}} \quad (117)$$

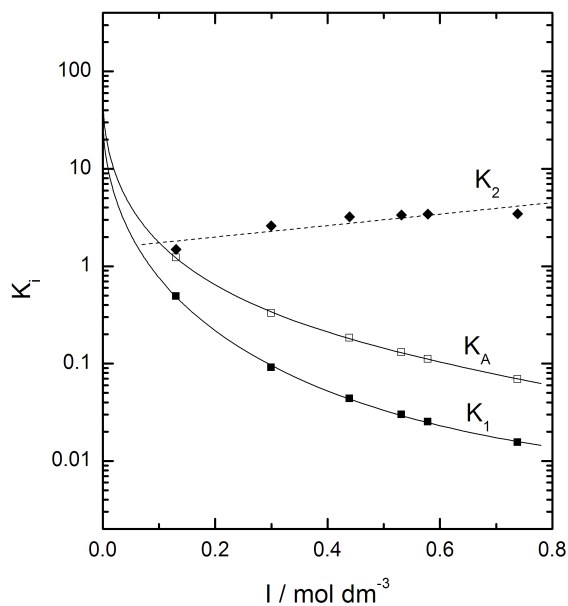
a w przypadku gdy pary jonowe powstają zgodnie z równaniem (115)

$$K_1 = \frac{c_{SIP}}{c_+ c_-} \text{ oraz } K_2 = \frac{c_{CIP}}{c_{SIP}} \quad (118)$$

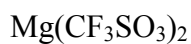
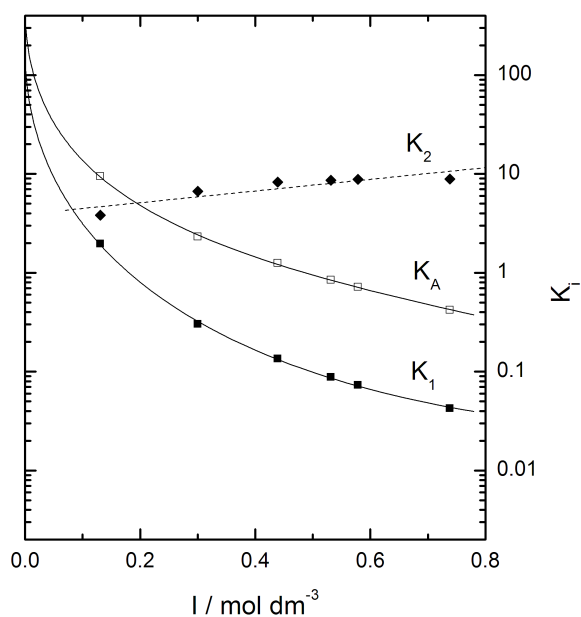
W Tabelach 34-36 przedstawione są wartości kolejnych stałych tworzenia (K_1 i K_2), całkowitych stałych trwałości (K_A), oraz efektywne momenty dipolowe (μ_{ef}) możliwych kombinacji par jonowych dla wszystkich układów. Do wyznaczenia stałych asocjacji (K_A^0) zastosowałam opisane wyżej równania typu Guggenheima. Taką samą ekstrapolację zastosowałam, aby wyznaczyć graniczne wartości K_1 . Wartości K_2 dla badanych układów są niezależne od stężenia stąd do dalszych obliczeń wzięłam uśrednioną wartość drugiej stałej tworzenia. Wykresy zależności całkowitych i stopniowych stałych tworzenia w funkcji siły jonowej są przedstawione dla wszystkich układów na wykresie 45.



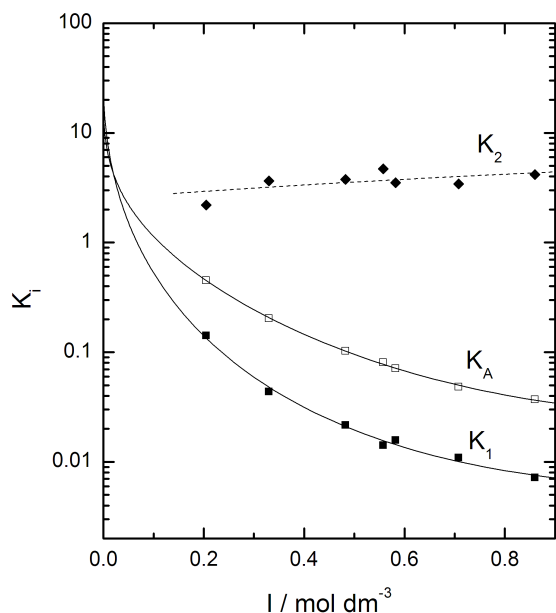
2SIP/SIP



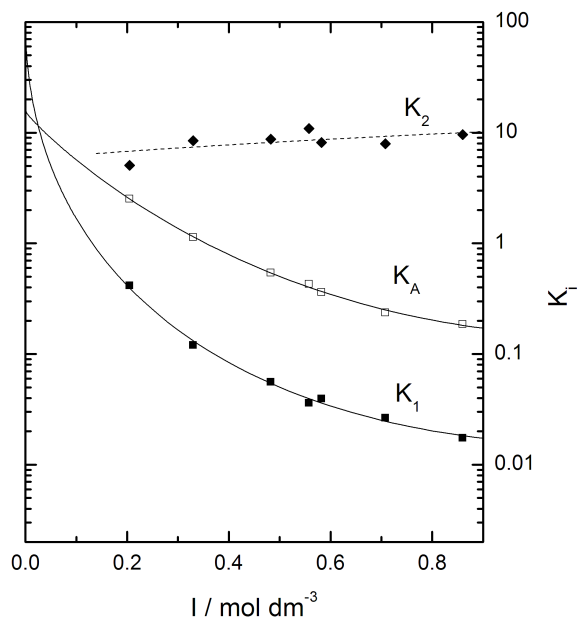
SIP/CIP



2SIP/SIP



SIP/CIP



Rysunek 45. Całkowite stałe trwałości, K_A , oraz stopniowe stałe tworzenia K_1 , K_2 dla różnych kombinacji par jonowych w roztworach w DMF. Krzywe dla K_A i K_1 zostały wyznaczone na podstawie równania typu Guggenheima. Przerywana linia dla punktów K_2 naszkicowana została tylko dla lepszej przejrzystości rysunku.

Tabela 34. Steżenia, siły jonowe, stałe trwałości i tworzenia, efektywne momenty dipolowe różnych rodzajów par jonowych w roztworach $Ba(ClO_4)_2$.

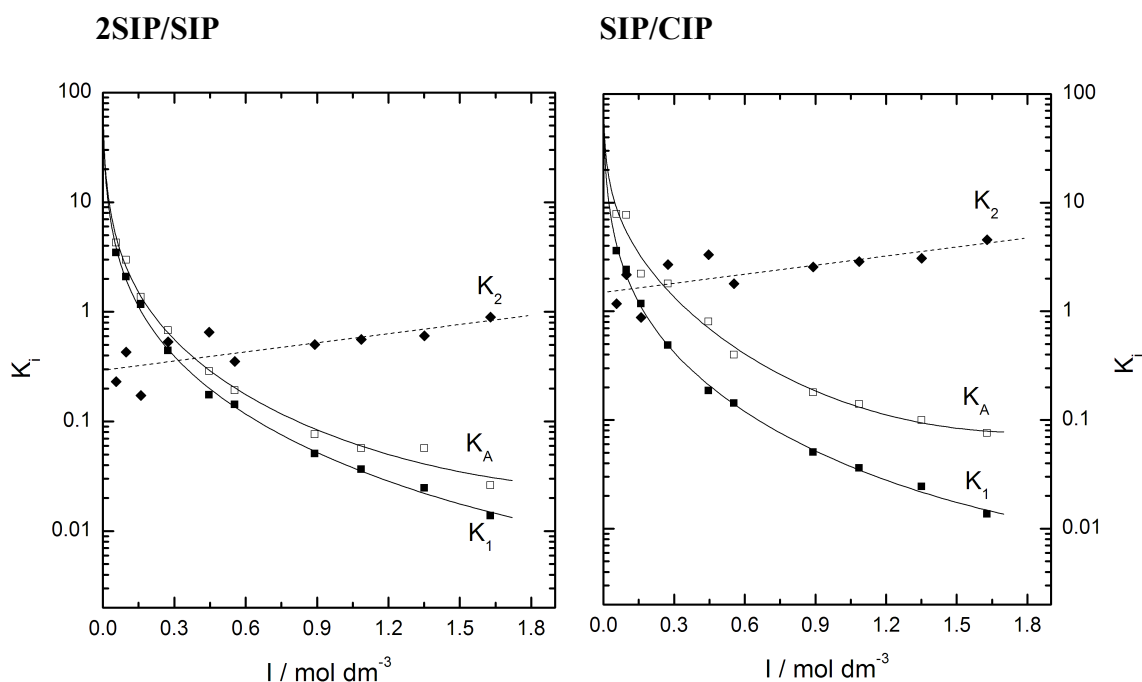
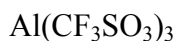
c / mol dm ⁻³	I / mol dm ⁻³	2SIP(τ_1)		SIP(τ_2)		K_1 / dm ³ mol ⁻¹	K_2	K_A / dm ³ mol ⁻¹	SIP(τ_1)		CIP(τ_2)		K_1 / dm ³ mol ⁻¹	K_2	K_A / dm ³ mol ⁻¹
		c_{2SIP} / mol dm ⁻³	μ_{ef} / D	c_{SIP} / mol dm ⁻³	μ_{ef} / D				c_{SIP} / mol dm ⁻³	μ_{ef} / D	c_{CIP} / mol dm ⁻³	μ_{ef} / D			
0.0435	0.1305	0.00162	131.758	0.00240	86.338	0.4925	1.487	1.225	0.00359	86.355	0.0137	33.842	1.965	3.821	9.472
0.1000	0.3000	0.00167	131.750	0.00434	86.328	0.0915	2.599	0.3292	0.00371	86.346	0.0248	33.833	0.302	6.683	2.322
0.1463	0.4389	0.00173	131.747	0.00557	86.324	0.0436	3.219	0.1840	0.00385	86.343	0.0318	33.829	0.135	8.276	1.255
0.1771	0.5313	0.00176	131.741	0.00588	86.317	0.0299	3.349	0.1300	0.00390	86.337	0.0336	33.823	0.0883	8.612	0.848
0.1929	0.5786	0.00177	131.739	0.00604	86.314	0.0252	3.421	0.1115	0.00392	86.335	0.0345	33.821	0.0732	8.798	0.717
0.2460	0.7381	0.00179	131.729	0.00620	86.300	0.0155	3.458	0.0693	0.00398	86.323	0.0355	33.809	0.0426	8.899	0.422

Tabela 35. Stężenia, siły jonowe, stałe trwałości i tworzenia, efektywne momenty dipolowe różnych rodzajów par jonowych w roztworach $Mg(CF_3SO_3)_2$.

c / mol dm ⁻³	I / mol dm ⁻³	2SIP(τ_1)		SIP(τ_2)		K_1 / dm ³ mol ⁻¹	K_2	K_A / dm ³ mol ⁻¹	SIP(τ_1)		CIP(τ_2)		K_1 / dm ³ mol ⁻¹	K_2	K_A / dm ³ mol ⁻¹
		c _{2SIP} / mol dm ⁻³	μ_{ef} / D	c _{SIP} / mol dm ⁻³	μ_{ef} / D				c _{SIP} / mol dm ⁻³	μ_{ef} / D	c _{CIP} / mol dm ⁻³	μ_{ef} / D			
0.0682	0.2047	0.00121	137.400	0.00265	90.525	0.1417	2.194	0.4525	0.00262	90.537	0.01333	37.260	0.4163	5.08	2.532
0.1100	0.3299	0.00099	137.394	0.00362	90.520	0.0438	3.649	0.2035	0.00215	90.531	0.01821	37.256	0.1204	8.45	1.138
0.1607	0.4822	0.00106	137.386	0.00401	90.510	0.0216	3.769	0.1029	0.00231	90.523	0.02014	37.247	0.0558	8.73	0.5428
0.1858	0.5575	0.00094	137.382	0.00440	90.507	0.0142	4.700	0.0807	0.00203	90.518	0.02212	37.245	0.0361	10.9	0.4298
0.1940	0.5820	0.00114	137.381	0.00401	90.503	0.0158	3.516	0.0711	0.00247	90.516	0.02014	37.241	0.0395	8.15	0.3611
0.2359	0.7078	0.00117	137.374	0.00402	90.494	0.0109	3.430	0.0482	0.00254	90.509	0.02020	37.234	0.0265	7.95	0.2374
0.2866	0.8598	0.00115	137.368	0.00476	90.487	0.0072	4.152	0.0371	0.00249	90.502	0.02397	37.228	0.0175	9.63	0.1861

Tabela 36. Steżenia, siły jonowe, stałe trwałości i tworzenia, efektywne momenty dipolowe różnych rodzajów par jonowych w roztworach $Al(CF_3SO_3)_3$.

c / mol dm ⁻³	I / mol dm ⁻³	2SIP(τ_1)		SIP(τ_2)		K_1 / dm ³ mol ⁻¹	K_2	K_A / dm ³ mol ⁻¹	SIP(τ_1)		CIP(τ_2)		K_1 / dm ³ mol ⁻¹	K_2	K_A / dm ³ mol ⁻¹
		c_{2SIP} / mol dm ⁻³	μ_{ef} / D	c_{SIP} / mol dm ⁻³	μ_{ef} / D				c_{SIP} / mol dm ⁻³	μ_{ef} / D	c_{CIP} / mol dm ⁻³	μ_{ef} / D			
0.00933	0.0560	0.00078	196.412	0.00018	130.689	3.47	0.230	4.27	0.00074	130.701	0.00086	54.851	3.61	1.17	7.84
0.0162	0.0970	0.00138	196.424	0.00059	130.694	2.09	0.428	2.98	0.00129	130.714	0.00281	54.856	2.42	2.17	7.67
0.0267	0.1601	0.00218	196.426	0.00038	130.685	1.17	0.172	1.37	0.00205	130.716	0.00179	54.847	1.18	0.875	2.21
0.0456	0.2734	0.00246	196.433	0.00130	130.690	0.443	0.531	0.677	0.00231	130.724	0.00623	54.852	0.487	2.70	1.80
0.0744	0.4462	0.00267	196.432	0.00174	130.685	0.175	0.651	0.288	0.00251	130.722	0.00830	54.848	0.186	3.31	0.802
0.0923	0.5536	0.00340	196.427	0.00120	130.667	0.142	0.352	0.193	0.00319	130.717	0.00572	54.831	0.143	1.79	0.399
0.1484	0.8903	0.00321	196.414	0.00161	130.653	0.0509	0.503	0.0764	0.00302	130.703	0.00772	54.818	0.0505	2.56	0.180
0.1810	1.0858	0.00345	196.408	0.00193	130.641	0.0365	0.562	0.0570	0.00323	130.696	0.00925	54.807	0.0362	2.86	0.140
0.2252	1.3512	0.00364	196.398	0.00219	130.622	0.0248	0.603	0.0397	0.00341	130.684	0.01049	54.790	0.0244	3.07	0.0995
0.2715	1.6292	0.00297	196.390	0.00266	130.623	0.0138	0.895	0.0262	0.00279	130.675	0.01273	54.791	0.0136	4.56	0.0759



Rysunek 45. Kontynuacja

Ekstrapolowane i uśrednione wartości stałych tworzenia oraz całkowitych stałych trwałości razem ze standardowymi odchyleniami K_i zebrane są w Tabeli 37. Podane są również momenty dipolowe możliwych par jonowych. W dalszej części dyskusji postaram się odpowiedzieć na pytanie, jakiego typu pary jonowe występują w tych roztworach: czy jest to kombinacja 2SIP/SIP czy SIP/CIP?

Kolejnym etapem analizy wyników uzyskanych przy pomocy DRS winno być porównanie wyznaczonych wartości K_A^0 z wartościami literaturowymi. Niestety, o ile mi wiadomo, w dostępnej literaturze nie ma stałych asocjacji dla badanych przeze mnie układów.

OPRACOWANIE I Dyskusja Wyników

Tabela 37. Graniczne wartości stałych tworzenia oraz całkowitych stałych asocjacji razem z błędami standardowymi. Podane są również momenty dipolowe możliwych par jonowych.

Elektrolit	IP	$\log K_A^0$	$\log K_1^0$	$K_A^0 / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$K_1^0 / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	K_2^0	μ_{IP} / D
Ba(ClO ₄) ₂	2SIP(τ_1)	1.78 ± 0.11	1.58 ± 0.15	60 ± 5	38 ± 6	2.9 ± 0.8	121.8
	SIP(τ_2)						76.1
	SIP(τ_1)	2.70 ± 0.14	2.25 ± 0.20	500 ± 10	178 ± 11	7.5 ± 2.0	26.8
	CIP(τ_2)						
Mg(CF ₃ SO ₃) ₂	2SIP(τ_1)	1.28 ± 0.57	1.46 ± 0.63	19 ± 17	29 ± 22	3.6 ± 0.8	128.7
	SIP(τ_2)						81.9
	SIP(τ_1)	1.26 ± 0.90	2.00 ± 0.60	18 ± 26	100 ± 28	8.4 ± 1.8	31.4
	CIP(τ_2)						
Al(CF ₃ SO ₃) ₃	2SIP(τ_1)	2.06 ± 0.21	2.02 ± 0.13	115 ± 10	105 ± 7	0.5 ± 0.3	183.5
	SIP(τ_2)						117.5
	SIP(τ_1)	2.09 ± 0.40	2.03 ± 0.16	123 ± 20	107 ± 8	2.5 ± 1.1	45.5
	CIP(τ_2)						

4. Porównanie mikroskopowych czasów relaksacji.

Makroskopowy czas relaksacji τ jest związany z cząsteczkowym rotacyjnym czasem korelacji za pośrednictwem równania Powlesa–Glaruma – równanie (81):

$$\tau = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_\infty} \cdot \frac{g}{g} \cdot \tau'$$

przy założeniu, że g i \dot{g} równe są 1. Wartość τ' jest wówczas związana z objętością cząsteczki, V_m , i lepkością roztworu, η , poprzez równanie Stokesa-Einsteina-Debye’a (SED) – równanie (77):

$$\tau' = \frac{3V_r \eta}{k_B T}$$

w którym $V_r = V_m f_\perp C$ jest objętością rotacji, współczynnik f_\perp określa odchylenie kształtu cząsteczki od kuli, zaś C to współczynnik uwzględniający hydrodynamiczne warunki ruchu jonów, który przyjmuje wartości w przedziale od $C=1$ (*stick*) do $C=1-f_\perp^{-2/3}$ (*slip*).

Współczynnik f_\perp dany jest równaniem

$$f_{\perp} = \frac{\frac{2}{3}(1-d^4)}{\frac{(2-d^2)d^2}{(1-d^2)^{1/2}} \ln \left[\frac{1+(1-d^2)^{1/2}}{d} \right] - d^2} \quad (119)$$

Występująca w nim wielkość d określona jest przez stosunek półosi stożka sferoidalnego ($d=a/b$). Te same półosie wyznaczają objętość cząsteczki: $V_m = \frac{4}{3}\pi ab^2$. Wartość η dla czystego DMF wynosi 0.802 mPa s^1

Obliczone za pomocą równania SED wartości τ' zostały następnie porównane z mikroskopowymi czasami obliczonymi przy pomocy zależności Powlesa-Glaruma dla roztworów o najmniejszym stężeniu. Wyniki powyższych obliczeń umieszczone są w Tabeli 38.

Biorąc otrzymane wyniki pod uwagę, najbardziej prawdopodobną parą jonową w roztworach NaCF_3SO_3 , $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ i $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ jest para oddzielona jedną cząsteczką rozpuszczalnika (SIP). W przypadku $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ można wykluczyć powstawanie CIP, ponieważ otrzymany czas relaksacji przypisany powstawaniu pary jonowej jest zdecydowanie niższy od oszacowanego czasu relaksacji dla tej pary jonowej. Pozostały więc dwa typy par jonowych: 2SIP i SIP. Wyniki otrzymane dla $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ i $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ nie są tak jednoznaczne jak te dla $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Biorąc pod uwagę czasy relaksacji obliczone dla granicznych warunków *stick* wydaje się, że w roztworze mamy kombinację SIP/CIP, podczas, gdy patrząc na wartości τ uzyskane dla warunków *slip* stwierdzamy, że to właśnie układ 2SIP/SIP jest możliwy. Podsumowując, graniczne warunki *slip* są bardziej prawdopodobne, gdy mamy do czynienia z obrotem cząsteczki otoczonej przez inne cząsteczki,¹⁰⁷ tak więc w roztworach $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ i $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ najprawdopodobniej powstają pary jonowe 2SIP oraz SIP.

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Tabela 38. Mikroskopowe czasy relaksacji obliczone na podstawie równania SED dla dwóch granicznych warunków ruchu jonów (stick i slip) oraz cząsteczkowe czasy korelacji (równanie Powlesa-Glaruma) obliczone dla najniższych stężeń we wszystkich badanych układach.

Elektrolit		CIP	SIP	2SIP
NaCF ₃ SO ₃	τ_{stick} / ps	105	310	697
	τ_{slip} / ps	7	102	348
	τ_{P-G} / ps	221		
La(CF ₃ SO ₃) ₃	τ_{stick} / ps	106	312	701
	τ_{slip} / ps	7	103	351
	τ_{P-G} / ps	225		
Sc(CF ₃ SO ₃) ₃	τ_{stick} / ps	95	287	657
	τ_{slip} / ps	4	89	321
	τ_{P-G} / ps	186		
Ba(ClO ₄) ₂	τ_{stick} / ps	65	228	551
	τ_{slip} / ps	8	96	323
	τ_{P-G} / ps	150 τ_2		438 τ_1
Mg(CF ₃ SO ₃) ₃	τ_{stick} / ps	94	284	653
	τ_{slip} / ps	4	88	318
	τ_{P-G} / ps	123 τ_2		333 τ_1
Al(CF ₃ SO ₃) ₃	τ_{stick} / ps	87	269	626
	τ_{slip} / ps	3	79	300
	τ_{P-G} / ps	139 τ_2		407 τ_1

7.4 Czy wyniki DRS wyjaśniają dane termodynamiczne?

W celu podsumowania wyników otrzymanych metodami termodynamicznymi i porównania ich z informacjami wyznaczonymi za pomocą dielektrycznej spektroskopii relaksacyjnej dla roztworów NaCF₃SO₃, Ba(ClO₄)₂, Mg(CF₃SO₃)₂, Al(CF₃SO₃)₃, Sc(CF₃SO₃)₃ i La(CF₃SO₃)₃ w DMF wszystkie odpowiednie wyniki zestawiałam w Tabeli 39. Podane w niej efektywne liczby solwatacyjne, Z_{ib} , oraz całkowite stałe asocjacji, K_A^0 , dotyczą najbardziej prawdopodobnych warunków, to znaczy wyznaczone są przy założeniu kinetycznej depolaryzacji przy granicznych warunkach *slip* oraz istnienia par jonowych typu

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

SIP w przypadku roztworów NaCF_3SO_3 , $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ i $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, oraz par jonowych 2SIP oraz SIP w przypadku $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ i $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

Tabela 39. Wyniki termodynamiczne i spektroskopowe (DRS) otrzymane dla następujących roztworów w DMF: NaCF_3SO_3 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ i $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

Sól	$r_{\text{kation}} / \text{Å}$	$V_{\text{sól}}^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_{\text{kation}}^0 / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$C_p^0 \text{ sól} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p^0 \text{ kation} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Z_{ib}	$K_A^0 / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
NaCF_3SO_3	1.02	70.8	-1.5	186	32	5.1	4.9
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	1.36	58.9	-7.9	218	37	9.4	60
$\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	0.72	112.9	-27.8	340.8	27	8.8	19
$\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	0.53	179.6	-31.4	620.3	151	10.2	115
$\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	0.75	167	-45.0	410	-61	9.6	12
$\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1.05	142.5	-68.5	521	51	14.9	6.5

Badania DRS wykazały, że we wszystkich badanych systemach zachodzi asocjacja jonowa. Co więcej, w roztworach trzech elektrolitów, to jest $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ i $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, występują dwa rodzaje par jonowych, podczas gdy w roztworach NaCF_3SO_3 , $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ i $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ powstają pary jonowe jednego rodzaju. Wszystkie kationy są dobrze solwatowane, co znajduje potwierdzenie w efektywnych liczbach solwatacji. Na tej podstawie można również wyciągnąć wniosek, że powstające w badanych roztworach pary jonowe to 2SIP i/lub SIP.

Jest rzeczą oczywistą, że asocjacja wpływa znacząco na molowe objętości oraz pojemności cieplne, a w szczególności na ich wartości graniczne, V^0 oraz C_p^0 . Dotyczy to zarówno soli jak i poszczególnych jonów. Istniejące metody ekstrapolacji różnych wielkości termodynamicznych do nieskończonego rozcieńczenia zostały szeroko omówione w Części Teoretycznej. Najważniejszy wniosek wypływający z tych rozważań to taki, że o ile istnieją dokładne dane, to znaczy znane są niezbędne do obliczenia nachylenia Debye'a-Hückle'a zależności stałej dielektrycznej rozpuszczalnika od ciśnienia i temperatury, należy stosować podejście teoretyczne. Niestety, w bazach danych nadal brakuje wielu wyników, co uniemożliwia stosowanie równań teoretycznych i zmuszeni jesteśmy wykorzystywać proste równania empiryczne, takie jak równania Massona i Guckera. Z tego też powodu wyniki

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

termodynamiczne powinny być traktowane ostrożnie i należy brać pod uwagę możliwą asocjację w roztworach elektrolitów szczególnie tych wyżej wartościowych.

Teraz można się zastanowić, czy otrzymane wyniki termodynamiczne znajdują wyjaśnienie w uzyskanych danych spektroskopowych. Rozważania zacznę od najprostszego, w teorii, układu to jest od roztworów NaCF_3SO_3 . Zwykle zakłada się, że w roztworach elektrolitów typu 1:1 w rozpuszczalnikach o umiarkowanej wartości stałej dielektrycznej (takich jak DMF), asocjacja praktycznie nie zachodzi.¹⁷ Otrzymane wyniki wskazują jednak, że asocjacja w pewnym stopniu zachodzi. Analiza i dyskusja danych termodynamicznych pozwala stwierdzić, że zjawisko to nie ma większego wpływu na wartości różnych wielkości termodynamicznych, zwłaszcza na ich wartości graniczne. Z drugiej strony, weźmy pod uwagę wyniki otrzymane dla $\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. Wysokie, najwyższe wartości K_A^0 świadczą o tym, że w układzie tym asocjacja jest zjawiskiem znaczącym. Kation Al^{3+} jest jonem o małym promieniu, tym samym o wysokiej gęstości ładunku. Zgodnie z tym obserwujemy znaczną elektrostrykcję. Wyniki wolumetryczne 'wpasowują' się w szereg otrzymanych wyników dla innych układów i nie 'zachowują' się w nietypowy sposób. Z drugiej strony, wartości pojemności cieplnych wykazują znaczące odchylenia od pozostałych wyników. Te odchylenia jednakże, mogą być związane z możliwym istnieniem drugiej sfery solwatacyjnej raczej niż przypisane asocjacji.

Duży wpływ elektrostrykcji widoczny jest również dla jonów Sc^{3+} i La^{3+} , który ma znowu swoje odzwierciedlenie w wysokich ujemnych wartościach jonowych objętości molowych. Wyznaczone efektywne liczby solwatacyjne wyjaśniają do pewnego stopnia różnicowanie wartości $V^0(\text{jon})$ otrzymanych dla obu jonów. La^{3+} jest lepiej solwatowany, w większym stopniu wpływa na uporządkowanie cząsteczek rozpuszczalnika w pierwszej sferze solwatacyjnej, a efektem tego jest niższa wartość jonowej objętości molowej. Jednocześnie, stała asocjacji dla $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ jest niższa niż odpowiadająca wartość K_A^0 dla $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. Fakt ten jest w zgodności z wartościami Z_{ib} .

Asocjacja jonów zachodzi zarówno w roztworach $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ jak i $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. Z przedstawionych w Tabeli 39 wartości stałych asocjacji wynika, że zjawisko to ma większe znaczenie w przypadku $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Wartości efektywnej liczby solwatacyjnej, Z_{ib} , tak jak i ujemne wartości $V^0(\text{jon})$ wskazują na to, że oba kationy są dobrze solwatowane, a znaczne różnicowanie stałych asocjacji związane jest z różnicami w naturze anionów.

Wyniki badań właściwości dielektrycznych są jak widać w zgodzie z danymi termodynamicznymi. Wzajemnie się uzupełniając dają pełniejszą charakterystykę roztworów.

OPRACOWANIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Niezwykle istotną rzeczą jest więc by, o ile jest to możliwe, stosować więcej niż jedną tylko technikę doświadczalną. Spojrzenie na problem, w tym przypadku na właściwości roztworów, z innego punktu widzenia czy pod innym kątem, pozwoli je zrozumieć. Jest to czasami bardzo ważne, zwłaszcza w przypadku początkującego badacza dla którego wiele problemów z którymi się spotkał było czymś zupełnie nowym. Nawet w przypadku badania pozornie prostych układów, jakimi są roztwory soli o niekoordynujących anionach w *N,N*-dimetyloformamidzie.

Podsumowanie

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy stanowią pewien, być może istotny, wkład w zgromadzone do tej pory dane dotyczące pozornych molowych objętości, ściśliwości adyabatycznych i pojemności cieplnych oraz odpowiednich wielkości standardowych dla różnych soli i jonów w *N,N*-dimetyloformamidzie. Dane termodynamiczne zostały uzupełnione o wyniki uzyskane technikami dielektrycznej spektroskopii relaksacyjnej dla sześciu wybranych elektrolitów. Dało to możliwość głębszego wglądu w strukturę roztworów.

Otrzymane wyniki umożliwiły scharakteryzowanie wielu elektrolitów w DMF, od nadchloranu amonu i prostych soli tetraalkiloamoniowych, przez sole elektrolitu odniesienia do wybranych soli jedno-, dwu- i trójwartościowych metali. Wykorzystałam wiele opracowań teoretycznych, a niektóre z nich próbowałam krytycznie przedyskutować. Do podziału różnych wielkości termodynamicznych na udziały jonowe wykorzystałam metodę elektrolitu wzorcowego. Stworzyło to możliwość przeanalizowania wad i zalet tej metody w stosunku do podziału na udziały jonowe różnych wielkości. Poza tym, okazało się, że proste równanie Hepler opisujące wpływ ładunku i rozmiaru jonu na jonowe objętości molowe w sposób satysfakcjonujący opisuje wyniki wolumetryczne. Makro- i mikroskopowe modele użyte do opisu i wyjaśnienia wyników dielektrycznych umożliwiły obliczenie, między innymi, efektywnych liczb solwatacji jak i całkowitych stałych asocjacji.

Ilość i jakość danych dotyczących tych podstawowych wielkości jakimi są molowe objętości, ściśliwości czy pojemności cieplne w innych rozpuszczalnikach niewodnych jest nadal niewystarczająca i istnieje potrzeba przeprowadzenia kolejnych doświadczeń, zwłaszcza dla jonów o wyższych liczbach ładunkowych. Niniejsza praca przedstawia również próbę opisanego wpływu liczby ładunkowej kationu i wielkości kationu na V^0 oraz C_p^0 . W chwili obecnej nie istnieją żadne dane dotyczące odpowiednich zależności dla anionów. Warto również zwrócić uwagę na to, że do dziś brak jest danych opisujących wpływ temperatury i ciśnienia na stałe dielektryczne najbardziej popularnych rozpuszczalników organicznych. Znajomość tych zależności nie tylko poprawiłaby dokładność wyznaczenia odpowiednich wartości standardowych, V^0 , K_S^0 oraz C_p^0 , ale również byłaby pomocna w opracowaniu bardziej realistycznych modeli, tak teoretycznych jak i obliczeniowych.

Abstract

In the present dissertation, apparent molar volumes, adiabatic compressibilities and heat capacities as well as their corresponding limiting and ionic values for a series of tetraalkylammonium salts, the reference electrolytes and some chosen mono-, di- and trivalent metal electrolytes are presented and discussed.

Results of the density measurements in the temperature range from 10 to 60 °C, sound velocity and volumetric heat capacity measurements at 25 °C for ammonium, tetramethylammonium, tetraethylammonium, tetrapropylammonium and tetrabutylammonium perchlorates as well as for tetrapentylammonium, tetrahexylammonium and tetraheptylammonium bromides are reported. From these data, apparent molar volumes, compressibilities, volumetric expansibilities and heat capacities were established and discussed in terms of altering the tetraalkylammonium salt solutions properties with increasing length of the alkyl chain.

On the basis of data obtained for the reference electrolyte salts: sodium tetraphenylborate, tetraphenylphosphonium bromide, sodium bromide and sodium perchlorate, apparent molar volumes, compressibilities and heat capacities were calculated. Their limiting values were split into ionic contributions assuming the equality of cation and anion limiting thermodynamic quantities. The reference electrolyte method was then thoroughly studied in terms of applying it to deriving the limiting molar ionic adiabatic compressibilities and heat capacities.

The limiting apparent molar volumes and heat capacities of mono-, di- and trivalent metal cations were analyzed with a look at the size and charge influence on the thermodynamic quantities studied.

Sodium triflate, barium perchlorate, magnesium triflate, aluminium triflate, scandium triflate and lanthanum triflate solutions in DMF were studied by means of dielectric relaxation spectroscopy (DRS) in order to characterize ion solvation and association in these solutions. It was shown that in all systems ion pairing exists. Effective solvation numbers as well as the overall association constants were calculated on the basis of the obtained amplitudes (relaxation strengths) and species relaxation times.

Streszczenie

W niniejszej pracy opisano i przeanalizowano pozorne molowe objętości, ściśliwości adiabatyczne i pojemności cieplne oraz odpowiadające im graniczne oraz jonowe wielkości dla roztworów szeregu soli tetraalkiloamoniowych, soli elektrolitu wzorcowego oraz wybranych soli metali jedno-, dwu- i trójwartościowych.

Przedstawiono wyniki pomiarów gęstości w zakresie temperatur od 10 do 60 °C, szybkości rozchodzenia się fal dźwiękowych w 25 °C oraz objętościowych pojemności cieplnych w 25 °C dla następujących soli: nadchloranów - amonowego, tetrametyloamoniowego, tetraetyloamoniowego, tetrapropyloamoniowego, tetrabutylamoniowego oraz bromków - tetrapentyloamoniowego, tetraheksyloamoniowego i tetraheptyloamoniowego. Na ich podstawie wyznaczono pozorne molowe objętości, ściśliwości adiabatyczne, rozszerzalności objętościowe oraz molowe pojemności cieplne, które następnie przeanalizowano pod kątem zmieniających się właściwości roztworów elektrolitów tetraalkiloamoniowych wynikających ze wzrastającej długości łańcucha alifatycznego.

W oparciu o dane uzyskane dla soli elektrolitu wzorcowego: tetrafenylboranu sodu, bromku tetrafenylfosfoniowego, bromku sodu i nadchloranu sodu, wyznaczono graniczne molowe objętości, ściśliwości oraz pojemności cieplne. Następnie, po dokonaniu podziału badanych wielkości na udziały jonowe, przedyskutowano zasadność przybliżenia TPTB do wyznaczania granicznych jonowych ściśliwości adiabatycznych i pojemności cieplnych.

Graniczne objętości i pojemności cieplne wielowartościowych kationów metali poddano analizie ze szczególnym zwróceniem uwagi na wpływ wielkości i ładunku kationu na badane wielkości termodynamiczne.

W celu scharakteryzowania solwatacji i asocjacji jonów w roztworach sześciu wybranych elektrolitów: trifluorometanosulfonianu sodu, nadchloranu baru, trifluorometanosulfonianu magnezu, trifluorometanosulfonianu glinu, trifluorometanosulfonianu skandu i trifluorometanosulfonianu lantanu w *N,N*-dimetyloformamidzie zbadano je metodą dielektrycznej spektroskopii relaksacyjnej (DRS). Wykazano, że we wszystkich badanych układach zachodzi asocjacja z utworzeniem jednego lub dwóch rodzajów par jonowych. Na podstawie uzyskanych amplitud będących odzwierciedleniem siły relaksacji oraz czasów relaksacji, obliczono liczby solwatacyjne i oszacowano całkowite stałe asocjacji.

Spis literatury

1. Marcus, Y., *The Properties of Solvents*. John Wiley & Sons: London, 1998.
2. Ludwig, R., Water: From Clusters to the Bulk. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, (10), 1808-1827.
3. Bour, P., A cluster model of liquid water and its IR spectroscopic response. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 365, 83-88.
4. Fiałkow, J. J.; Żytomirski, A. N.; Tarasenko, J. A., *Chemia Fizyczna Roztworów Niewodnych*. PWN: Warszawa, 1983.
5. Marcus, Y., *Ion Solvation*. Wiley: New York, 1985.
6. Schultz, G.; Hargittai, I., Molecular structure of N,N-dimethylformamide from gas-phase electron diffraction. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, (19), 4966-4969.
7. Elzaro, R. A., Microwave spectra of methyl difluorophosphine borane, N-methylformamide, and N,N-dimethylformamide. *Diss. Abstr. Int. B* **1973**, 34, (3), 1052-1053.
8. Ohtaki, H.; Itoh, S.; Yamaguchi, T.; Ishiguro, S.-i.; Rode, B. M., Structure of Liquid N,N-Dimethylformamide Studied by Means of X-Ray Diffraction. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, (11), 3406-3409.
9. Rabinovitz, M.; Pines, A., Hindered internal rotation and dimerization of N,N-dimethylformamide in carbon tetrachloride. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, (7), 1585-1589.
10. Stewart, W. E.; Siddall, T. H., Nuclear magnetic resonance studies of amides. *Chem. Rev.* **1970**, 70, (5), 517-551.
11. Radnai, T.; Itoh, S.; Ohtaki, H., Liquid Structure of N,N-Dimethylformamide, Acetonitrile, and Their 1 : 1 Molar Mixture. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, (11), 3845-3852.
12. Borrmann, H.; Persson, I.; Sandström, M.; Stålhandske, C. M. V., The crystal and liquid structures of N,N-dimethylthioformamide and N,N-dimethylformamide showing a stronger hydrogen bonding effect for C-H \cdots S than for C-H \cdots O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 393-402.
13. Desfrancois, C.; Périquet, V.; Carles, S.; Schermann, J. P.; Adamowicz, L., Neutral and negatively-charged formamide, N-methylformamide and dimethylformamide clusters. *Chem. Phys.* **1998**, 239, (1-3), 475-483.
14. Burgess, J., *Metal Ions in Solutions*. Ellis Horwood: Chichester, 1978.

15. Libuś, W., *Elektrochemia*. PWN: Warszawa, 1975.
16. Franks, F., *Woda*. WNT: Warszawa, 1988.
17. Marcus, Y.; Hefter, G., Ion Pairing. *Chem. Rev.* **2006**, 106, (11), 4585-4621.
18. Buchner, R.; Chen, T.; Hefter, G., Complexity in "Simple" Electrolyte Solutions: Ion Pairing in MgSO₄(aq). *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, (7), 2365-2375.
19. Akilan, C.; Hefter, G.; Rohman, N.; Buchner, R., Temperature effects on ion association and hydration in MgSO₄ by dielectric spectroscopy. *ChemPhysChem* **2006**, 7, 2319-2330.
20. Chen, T.; Hefter, G.; Buchner, R., Ion association and hydration in aqueous solutions of nickel(II) and cobalt(II) sulfate. *J. Solution Chem.* **2005**, 34, 1045-1066.
21. Akilan, C.; Hefter, G.; Rohman, N.; Buchner, R., Ion Association and Hydration in Aqueous Solutions of Copper(II) Sulfate from 5 to 65 °C by Dielectric Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, (30), 14961-14970.
22. Schrödle, S.; Rudolph, W. W.; Hefter, G.; Buchner, R., Ion association and hydration in 3:2 electrolyte solutions by dielectric spectroscopy: aluminium sulfate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, 71, 5287-5300.
23. Masson, D. O., Solute molecular volumes in relation to solvation and ionization. *Philos. Mag.* **1929**, 8, 218-235.
24. Marcus, Y.; Hefter, G., Standard Partial Molar Volumes of Electrolytes and Ions in Nonaqueous Solvents. *Chem. Rev.* **2004**, 104, (7), 3405-3452.
25. Redlich, O.; Rosenfeld, P., The theory of the molal volume of a dissolved electrolyte. II. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1931**, 37, 705-711.
26. Redlich, O., Molal Volumes of Solute. IV. *J. Phys. Chem.* **1940**, 44, (5), 619-629.
27. Redlich, O.; Meyer, D. M., The Molal Volumes of Electrolytes. *Chem. Rev.* **1964**, 64, (3), 221-227.
28. Marcus, Y.; Hefter, G., On the pressure and electric field dependencies of the relative permittivity of liquids. *J. Solution Chem.* **1999**, 28, (5), 575-592.
29. Marcus, Y.; Hefter, G.; Pang, T.-S., Ionic partial molar volumes in non-aqueous solvents. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 90, (13), 1899-1903.

30. Hepler, L. G., Partial Molal Volumes of Aqueous Ions. *J. Phys. Chem.* **1957**, 61, (10), 1426-1429.
31. Drude, P.; Nernst, W., Uber elektrostriktion durch freie Ionen. *Z. Phys. Chem.* **1894**, 15, 79-85.
32. Choi, Y.-S.; Criss, C. M., Partial molal heat capacities and volumes of electrolytes in nonaqueous solvents and ion-solvent interactions. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1977**, 64, 204-219.
33. Chen, T.; Hefter, G.; Buchner, R.; Senanayake, G., Molar volumes and heat capacities of electrolytes and ions in nonaqueous solvents: 1. Formamide. *J. Solution Chem.* **1998**, 27, (12), 1067-1096.
34. Kawaizumi, F.; Zana, R. R., Partial Molar Volumes of Ions in Organic Solvents from Ultrasonic Vibration Potentials and Density Measurements. II. Ethanol and Dimethylformamide. *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 1099-1105.
35. Bobicz, D.; Grzybkowski, W., Apparent Molar Volumes of Multicharged Cations in Dimethyl Sulphoxide Solutions at 25 °C. *J. Solution Chem.* **2002**, 31, 223-234.
36. Marcus, Y., The standard partial molar volumes of ions in solution. Part 1. The volumes in single non-aqueous solvents at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* **2005**, 118, (1-3), 3-8.
37. Frank, H. S.; Wen, W.-Y., Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. *Discuss. Faraday Soc.* **1957**, 24, 133-140.
38. Hefter, G.; Marcus, Y., A critical review of methods for obtaining ionic volumes in solution. *J. Solution Chem.* **1997**, 26, (3), 249-266.
39. Krakowiak, J. Objętości molowe kationów metali szeregu Mn(II)-Zn(II) w N,N-dimetyloacetamidzie, acetonitrylu i fosforanie trietylowym. PhD Thesis, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2000.
40. Bobicz, D. Objętości molowe soli metali w dimetylosulfotlenku. PhD Thesis, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2001.
41. Gucker, F. T., The Compressibility of Solutions. I. The Apparent Molal Compressibility of Strong Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 2709-2718.
42. Koziel, H. Pozorne objętości molowe oraz ściśliwości adiabatyczne nadchloranów i chlorków metali szeregu Mn(II) - Zn(II) w N,N-dimetyloacetamidzie. PhD Thesis, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2005.

43. Laliberte, L. H.; Conway, B. E., Solute and Solvent Structure Effects in Volumes and Compressibilities of Organic Ions in Solution. *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 4116-4124.
44. Debashis, D.; Bijan, D.; Hazra, D. K., Ultrasonic velocities and isentropic compressibilities of some symmetrical tetraalkylammonium salts in N,N-dimethylacetamide at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* **2004**, 111, 15-18.
45. Davidson, I.; Perron, G.; Desnoyers, J. E., Isentropic compressibilities of electrolytes in acetonitrile at 25 °C. *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 2212-2217.
46. Lankford, J. I.; Holladay, W. T.; Criss, C. M., Isentropic Compressibilities of Univalent Electrolytes in Methanol at 25 °C. *J. Solution Chem.* **1984**, 13, 699-720.
47. Singh, J.; Kaur, T.; Ali, V.; Gill, D. S., Ultrasonic velocities and isentropic compressibilities of some tetraalkylammonium and copper(I) salts in acetonitrile and benzonitrile. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 97, 579-582.
48. Pitzer, K. S., *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 1991.
49. Mer, V. K. I.; Cowperthwaite, I. A., The Heat of Dilution and the Partial Molal Heat Capacity of Zinc Sulfate from the Electromotive Force of Galvanic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, (3), 1004-1013.
50. Ananthaswamy, J.; Atkinson, G., Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures. 4. Pitzer-Debye-Hueckel limiting slopes for water from 0 to 100.degree.C and from 1 atm to 1 kbar. *J. Chem. Eng. Data* **1984**, 29, (1), 81-87.
51. Abraham, M. H.; Marcus, Y., The Thermodynamics of Solvation of Ions. Part 1. - The Heat Capacity of Hydration at 298.15K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1986**, 82, 3255-3274.
52. Abraham, M. H.; Marcus, Y.; Lawrence, K. G., The thermodynamics of solvation of ions. Part 3.—The heat capacity for solvation of gaseous ions in methanol at 298.15 K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, 84, 175-185.
53. French, R.; Criss, C., Effect of charge on the standard partial molar volumes and heat capacities of organic electrolytes in methanol and water. *J. Solution Chem.* **1982**, 11, (9), 625-648.
54. Zana, R.; Perron, G.; Desnoyers, J. E., Ultrasonic Vibration Potentials, Apparent Molal Volumes, and Apparent Molal Heat Capacities of 1:1 Electrolytes in Acetonitrile. *J. Solution Chem.* **1979**, 8, (10), 729-753.
55. Shin, C.; Criss, C. M., Effect of Temperature on Ionic Volumes and Heat Capacities in Methanol. *J. Solution Chem.* **1986**, 15, 307-322.

56. Perron, G.; Trudeau, G.; Desnoyers, J. E., Heat capacities and isentropic compressibilities of electrolytes in propylene carbonate at 25 °C. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1402-1406.
57. Lankford, J. I.; Criss, C. M., Partial molar heat capacities of selected electrolytes and benzene in methanol and dimethylsulfoxide at 25, 40, and 80°C *J. Solution Chem.* **1987**, *16*, 885-906.
58. Criss, C. M.; Cobble, J. W., The Thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions. I. Standard Partial Molal Heat Capacities of Sodium Chloride and Barium Chloride from 0 to 100 °C. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, (15), 3223-3228.
59. Jolicoeur, C.; Philip, P. R.; Perron, G.; Leduc, P. A.; Desnoyers, J. E., A Comparative Study of Bu₄NBr, NaBPh₄, Ph₄PCl, and Ph₄AsCl in Water and Methanol at 25 °C: Partial Molal Volumes, Heat Capacities, and Viscosities. *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3167-3178.
60. Noyes, R. M., Assignment of Individual Ionic Contributions to Properties of Aqueous Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, (6), 971-979.
61. Pasztor, A. J.; Criss, C. M., Apparent molal volumes and heat capacities of some 1:1 electrolytes in anhydrous methanol at 25°C. *J. Solution Chem.* **1978**, *7*, (1), 27-44.
62. Pang, T.-S. Thermodynamics of ion-solvation in nonaqueous solutions. PhD thesis, Murdoch University, Perth, 1995.
63. Gurney, R. W., *Ionic Processes in Solution*. McGraw-Hill: New York, 1953.
64. Shin, C.; Criss, C. M., Partial Molal Heat Capacities of Tetraalkylammonium Bromides in Methanol from 10 to 50 °C. *J. Solution Chem.* **1978**, *7*, 205-217.
65. De Visser, C.; Somsen, G., Enthalpies of solution and heat capacities of tetra-n-butylammonium bromide in several solvents from 278 to 328 K. *J. Chem. Thermodynamics* **1973**, *5*, (1), 147-152.
66. De Visser, C.; Somsen, G., Structure promotion and structure breaking. Heat capacities of caesium bromide, tetramethylammonium bromide and tetra-n-butylammonium bromide in several solvents from 278 to 328 K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1973**, *63*, 1440-1447.
67. Buchner, R., Dielectric Spectroscopy of Solutions. In *Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations*, 1 ed.; Kluwer Academic: Rhodes, Greece, 2002; pp 265-289.
68. Böttcher, C. F. J., *Theory of Electric Polarization, Vol. 1*. 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, 1973.

69. Böttcher, C. F. J.; Bordewijk, P., *Theory of Electric Polarization, Vol. 2*. 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam, 1978.
70. Buchner, R.; Barthel, J., Dielectric relaxation in solutions. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* **2001**, *97*, 349-382.
71. Barthel, J.; Buchner, R.; Eberspächer, P.-N.; Münsterer, M.; Stauber, J.; Wurm, B., Dielectric Relaxation Spectroscopy of Electrolyte Solutions. Recent Developments and Prospects. *J. Mol. Liq.* **1998**, *78*, 83-109.
72. Marquardt, D. W., *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **1963**, *11*, 431-441.
73. Debye, P., *Polar Molecules*. Dover Publications: New York, 1930.
74. Pellat, H., *Ann. Chim. Phys.* **1899**, *18*, 150.
75. Cole, K. S.; Cole, R. H., Dispersion and Absorption in Dielectrics. I. Alternating-Current Characteristics. *J. Phys. Chem.* **1941**, *9*, 341-351.
76. Cole, K. S.; Cole, R. H., Dispersion and Absorption in Dielectrics. II. Direct-Current Characteristics. *J. Phys. Chem.* **1942**, *10*, 98-105.
77. Havriliak, S.; Negami, S., A Complex Plane Analysis of α -Dispersions in Some Polymer Systems. *J. Polym. Sci., Part C* **1966**, *14*, 99-103.
78. Buchner, R. In *What can be learnt from Dielectric Relaxation Spectroscopy about Ion Solvation and Association?*, 30th International Conference on Solution Chemistry, Perth, 2007; Perth, 2007.
79. Onsager, L., Electric Moments of Molecules in Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486-1493.
80. Cavell, E. A. S.; Knight, P. C.; Sheikh, M. A., Dielectric Relaxation in Nonaqueous Solutions. 2. Solutions of Tri(n-butyl)ammonium Picrate and Iodide in Polar Solvents. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1971**, *67*, 2225-2233.
81. Barthel, J.; Hetzenauer, H.; Buchner, R., Dielectric Relaxation of Aqueous Electrolyte Solutions. II. Ion-Pair Relaxation of 1:2, 2:1, and 2:2 Electrolytes. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1424-1432.
82. Scholte, T. G., Theory of the Dielectric Constant of Polar Liquids. *Physica* **1949**, *15*, 437-449.
83. Kirkwood, J. G., The Dielectric Polarization of Polar Liquids. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 911-919.

84. Fröhlich, H., *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss*. 2nd ed.; Clarendon Press: Oxford, 1968.
85. Dote, J. L.; Kivelson, D.; Schwartz, R. N., A molecular quasi-hydrodynamic free-space model for molecular rotational relaxation in liquids. *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, (15), 2169-2180.
86. Powles, J. G., Dielectric Relaxation and the Internal Field. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 633-637.
87. Glarum, S. H., Dielectric Relaxation of Isoamyl Bromide. *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 639-643.
88. Keyes, T.; Kivelson, D., Depolarized Light Scattering: Theory of the Sharp and Broad Rayleigh Lines. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 1057-1065.
89. Kivelson, D.; Madden, P., Theory of Dielectric Relaxation. *Mol. Phys.* **1975**, 30, 1749-1780.
90. Kivelson, D.; Madden, P., Comments on the Dielectric Relaxation of Small Parts of a Large System. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 6557-6559.
91. Płaczek, A.; Warmińska, D.; Grzybkowski, W., Limiting partial molar volumes and expansibilities of ammonium perchlorate, tetraalkylammonium perchlorates, and tetrabutylammonium tetraphenylborate in N,N-dimethylformamide. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, 38, (3), 230-239.
92. Płaczek, A.; Koziel, H.; Grzybkowski, W., Apparent Molar Compressibilities and Volumes of Some 1,1-Electrolytes in N,N-Dimethylacetamide and N,N-Dimethylformamide. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, (3), 699-706.
93. Del Grosso, W. A.; Mader, C. W., Speed of sound in pure water. *J. Acoust. Soc. Am.* **1972**, 52, 1442-1446.
94. Kell, G. S., Precise representation of volume properties of water at one atmosphere. *J. Chem. Eng. Data* **1967**, 12, (1), 66-69.
95. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 68th ed.; CRC Press Inc.: Boca Raton, Florida, 1987-1988.
96. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 77th ed.; CRC Press: Boca Raton, 1996.
97. Barthel, J.; Wachter, R.; Gores, H.-J., In *Modern Aspects of Electrochemistry*, Conway, B. E.; Bockris, J. O. M., Eds. Plenum: New York, 1979; Vol. 13.

98. Stoppa, A.; Hunger, J.; Buchner, R., Conductivities of Binary Mixtures of Ionic Liquids with Polar Solvents. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54, (2), 472-479.
99. Barthel, J.; Feuerlein, F.; Neueder, R.; Wachter, R., Calibration of conductance cells at various temperatures. *J. Solution Chem.* **1980**, 9, 209-219.
100. Hoover, T. B., Conductance of potassium chloride in highly purified N-methylpropionamide from 20 to 40 °C. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 876-879.
101. Barthel, J.; Bachhuber, K.; Buchner, R.; Hetzenauer, H.; Kleebauer, M., A Computer-Controlled System of Transmission Lines for the Determination of the Complex Permittivity of Lossy Liquids between 8.5 and 90 GHz. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 853-859.
102. Grzybkowski, W.; Pilarczyk, M., Molar volumes and mobilities of some divalent transition-metal cations in dimethylformamide. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1983**, 79, 2319 - 2331.
103. Zhao, Y.; Wang, J.; Xuan, X.; Lin, R., Volumetric studies of ion solvation in propylene carbonate + N,N-dimethylformamide electrolyte solutions. *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 307-314.
104. Conway, B. E.; Verrall, R. E.; Desnoyers, J. E., Partial molal volumes of tetraalkylammonium halides and assignment of individual ionic contributions. *Trans. Faraday Soc.* **1966**, 62, 2738-2749.
105. Krakowiak, J.; Bobicz, D.; Grzybkowski, W., Partial Molar Volumes of Tetrabutylammonium Perchlorate and Tetraphenylborate in N,N-Dimethylacetamide, Triethylphosphate, Acetonitrile and Dimethyl Sulphoxide. *J. Mol. Liq.* **2000**, 88, 197-207.
106. Rao, C. P.; Balaram, P.; Rao, N. R., ¹³C nuclear magnetic resonance studies of the binding of alkali and alkaline earth metal salts to amides. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1980**, 76, 1008-1013.
107. Wurm, B.; Münsterer, M.; Richardi, J.; Buchner, R.; Barthel, J., Ion association and solvation of perchlorate salts in N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylacetamide: A dielectric relaxation study. *J. Mol. Liq.* **2005**, 119, (1-3), 97-106.
108. James, D. W.; Mayes, R. E., Ion-ion-solvent interactions in solution. 8. Spectroscopic studies of the lithium perchlorate/N,N-dimethylformamide system. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, (3), 637-642.
109. Kalidas, C.; Hefter, G.; Marcus, Y., Gibbs Energies of Transfer of Cations from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents. *Chem. Rev.* **2000**, 100, (3), 819-852.
110. Hefter, G.; Grolier, J.-P. E.; Roux, A. H., Apparent molar heat capacities and volumes of electrolytes and ions in butanol-water mixtures. *J. Solution Chem.* **1989**, 18, (3), 229-248.

111. Buchner, R.; Hölzl, C.; Stauber, J.; Barthel, J., Dielectric spectroscopy of ion-pairing and hydration in aqueous tetra-n-alkylammonium halide solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 2169-2179.
112. Das, D.; Das, B.; Hazra, D. K., Ultrasonic velocities and isentropic compressibilities of some symmetrical tetraalkylammonium salts in N,N-dimethylacetamide at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* **2004**, 111, (1-3), 15-18.
113. Gill, D. S.; Anand, H.; Puri, J. K., Isentropic compressibilities of some copper(I), sodium(I) and tetraalkylammonium salts evaluated from ultrasonic velocity measurements in acetonitrile + N,N-dimethylformamide mixtures at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* **2003**, 108, (1-3), 265-282.
114. Safonova, L. P.; Svetsova, E. V.; Kiselev, M. G., Partial Molar Volumes of Tetraalkylammonium Ions in N,N-Dimethylformamide. *J. Solution Chem.* **2005**, 34, (5), 529-536.
115. Marcus, Y., Tetraalkylammonium Ions in Aqueous and Non-aqueous Solutions. *J. Solution Chem.* **2008**, 37, 1071-1098.
116. Płaczek, A.; Grzybkowski, W.; Hefter, G., Molar Volumes and Heat Capacities of Electrolytes and Ions in N,N-Dimethylformamide. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, (39), 12366-12373.
117. Yang, Z.; Jianji, W.; Xiaopeng, X.; Ruisen, L., Volumetric studies of ion solvation in propylene carbonate + N,N-dimethylformamide electrolyte solutions. *Can. J. Chem.* **2003**, 81, (4), 307.
118. Marcus, Y.; Hefter, G., Ionic partial molar heat capacities in non-aqueous solvents. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, (5), 757-761.
119. Marcus, Y., *Ion Properties*. Marcel Dekker: New York, 1997.
120. Okan, S. E.; Champeney, D. C., Molar conductance of aqueous solutions of sodium, potassium, and nickel trifluoromethanesulfonate at 25°C. *J. Solution Chem.* **1997**, 26, 405-414.
121. Mukerjee, P., On Ion-Solvent Interactions. Part I. Partial Molal Volumes of Ions in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, (5), 740-744.
122. Alia, J. M.; Edwards, H. G. M., Ion solvation and ion association in lithium trifluoromethanesulfonate solutions in three aprotic solvents. An FT-Raman spectroscopic study. *Vib. Spectrosc.* **2000**, 24, (2), 185-200.

123. Asada, M.; Fujimori, T.; Fujii, K.; Kanzaki, R.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S.-i., Solvation structure of magnesium, zinc, and alkaline earth metal ions in N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, and their mixtures studied by means of Raman spectroscopy and DFT calculations - Ionic size and electronic effects on steric congestion. *J. Raman Spectrosc.* **2007**, 38, (4), 417-426.
124. Ullström, A.-S.; Warmińska, D.; Persson, I., The structure of dimethylsulfoxide-solvated magnesium and calcium ions in solution and the solid state, an overview of the coordination chemistry of hydrated and solvated alkaline earth metal ions. *J. Coord. Chem.* **2005**, 58, 611-622.
125. Cossy, C.; Merbach, A. E., Recent developments in solvation and dynamics of the lanthanide(III) ions. *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, (12), 1785-1796.
126. Ishiguro, S.-i.; Umebayashi, Y.; Kato, K.; Takahashi, R.; Ozutsumi, K., Strong and weak solvation steric effects on lanthanoid(III) ions in N,N-dimethylformamide-N,N-dimethylacetamide mixtures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 3607-3612.
127. Kinchin, A.; Kolker, A. M.; Lebedeva, E. Y., Heat capacity of ion solvation in N,N-dimethylformamide at 233-323 K. *Russ. J. Gen. Chem.* **2000**, 70, (9), 1354-1357.
128. Rudolph, W. W.; Irmer, G.; Hefter, G. T., Raman spectroscopic investigation of speciation in MgSO₄(aq). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 5253-5261.
129. Barthel, J.; Buchner, R.; Wurm, B., The dynamics of liquid formamide, N-methylformamide, N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylacetamide. A dielectric relaxation study. *J. Mol. Liq.* **2002**, 98-99, 51-69.
130. Kaatze, U., The dielectric properties of water in its different states of interaction *J. Solution Chem.* **1997**, 26, 1049-1112.
131. Buchner, R.; Hefter, G. T.; May, P. M., Dielectric Relaxation of Aqueous NaCl Solutions. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, (1), 1-9.
132. Hubbard, J.; Onsager, L., Dielectric dispersion and dielectric friction in electrolyte solutions. I. *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, (11), 4850-4857.
133. Hubbard, J. B., Dielectric dispersion and dielectric friction in electrolyte solutions. II. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, (4), 1649-1664.
134. Hubbard, J. B.; Colonomos, P.; Wolynes, P. G., Molecular theory of solvated ion dynamics. III. The kinetic dielectric decrement. *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, (6), 2652-2661.

135. Wurm, B. Der Einfluß von Temperatur, Elektrolyten und unpolaren Molekülen auf strukturelle und dynamische Eigenschaften von Formamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid. PhD thesis, University of Regensburg, Regensburg, 1997.
136. Szymańska-Cybulska, J.; Kamińska-Piotrowicz, E., Solvation of Cobalt(II) Ion in N,N-Dimethylformamide-Methanol Mixed Solvent: Calorimetry and VIS Spectroscopy Studies. *J. Solution Chem.* **2006**, 35, 1631-1643.
137. Kamińska-Piotrowicz, E.; Stangret, J.; Szymańska-Cybulska, J., Solvation of cobalt(II) and trifluoromethanesulfonate ions in N,N-dimethylformamide-methanol mixed solvent studied by means of FT-IR spectroscopy. *Spectrochim. Acta, Part A* **2007**, 66, 1-8.
138. Krumgalz, B. S.; Barthel, J., *Z. Phys. Chem.* **1983**, 142, 161.
139. Barthel, J.; Bachhuber, K.; Buchner, R., Dielectric Relaxation of NaClO₄ Solutions in Formamide, N-Methylformamide, and N,N-Dimethylformamide. *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1995**, 50a, 65-74.
140. Ohtaki, H., Structural studies on solvation and complexation of metal ions in nonaqueous solutions. *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 1143-1150.
141. Sacco, A.; Piccinni, M. C.; Holz, M., Solvation of Na⁺ in N,N-Dimethylformamide + Methanol Solutions. A Nuclear Magnetic Relaxation Study Using Dynamic Solvent Isotope Effects. *J. Solution Chem.* **1992**, 21, 109-120.
142. Rao, C. P.; Rao, A. M.; Rao, C. N. R., Crystal and molecular structures of alkali- and alkaline-earth-metal complexes of N,N-dimethylformamide. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, (14), 2080-2085.
143. Suzuki, H.; Ishiguro, S.-i., N,N-Dimethylformamide Complex of Aluminium(III) Perchlorate. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, C54, 586-588.
144. Cotton, S. A., Recent advances in scandium chemistry. *Polyhedron* **1999**, 18, 1691-1715.
145. Buchner, R., What can be learnt from dielectric relaxation spectroscopy about ion solvation and association? *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80, (6), 1239-1252.
146. Böttcher, C. F. J., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1946**, 65, 19.
147. Fajans, K.; Joos, G., Molrefraktion von Ionen und Molekülen im Lichte der Atomstruktur. *Z. Phys. A: Hadrons Nucl.* **1924**, 23, 1-46.
148. Pyper, N. C.; Pike, C. G.; Edwards, P. P., The polarizabilities of species present in ionic solutions. *Mol. Phys.* **1992**, 76, (2), 353 - 372.

SPIS LITERATURE

149. Rittner, E. S., Binding Energy and Dipole Moment of Alkali Halide Molecules. *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, (8), 1030-1035.

150. Eigen, M.; Tamm, K., Sound absorption in electrolytes as a consequence of chemical relaxation. I. Relaxation theory of stepwise dissociation. *Z. Elektrochem.* **1962**, 66, 107-121.

Spis publikacji

1. **A. Placzek**, H. Koziel, W. Grzybowski, Volumetric properties of tetraalkylammonium cations in *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide, *Ann. Pol. Chem. Soc.*, **1** (2005) 646-649.
2. **A. Placzek**, D. Warmińska, W. Grzybowski, Limiting partial molar volumes and expansibilities of ammonium perchlorate, tetraalkylammonium perchlorates, and tetrabutylammonium tetraphenylborate in *N,N*-dimethylformamide, *J. Chem. Thermodynamics*, **38** (2006) 230-239.
3. **A. Placzek**, H. Koziel, W. Grzybowski, Apparent molar volumes and adiabatic compressibilities of some 1,1-electrolytes in *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide, *J. Chem. Eng. Data*, **52**(3) (2007) 699-706.
4. **A. Placzek**, W. Grzybowski, G. Hefter, Molar Volumes and Heat Capacities of Electrolytes and Ions in *N,N*-Dimethylformamide, *J. Phys. Chem. B*, **112** (2008) 12366-12373.
5. J. Wawer, J. Krakowiak, **A. Placzek**, W. Grzybowski, Solvation numbers of manganese (II) and zinc (II) perchlorates in methanol obtained from volumetric and compressibility properties, *J. Mol. Liq.*, **143** (2008) 95-99.
6. D. Warmińska, **A. Placzek**, W. Grzybowski, Thermodynamic Properties of Inorganic Salts in Nonaqueous Solvents. V. Apparent Molar Volumes and Compressibilities of Divalent Transition Metal Bromides in *N,N*-Dimethylformamide, *J. Chem. Eng. Data*, **54**(2) (2009) 220-226.
7. D. Warmińska, **A. Placzek**, H. Koziel, W. Grzybowski, Adiabatic Compressibilities of Divalent Transition-Metal Perchlorates and Chlorides in *N,N*-Dimethylacetamide and Dimethylsulfoxide, *J. Chem. Eng. Data*, **54**(3) (2009) 745-751.
8. J. Wawer, **A. Placzek**, D. Warmińska, W. Grzybowski, Usefulness of the Free Length Theory for assessment of the self-association of pure solvents, *J. Mol. Liq.*, **149** (2009) 37-44.

Komunikaty konferencyjne

1. **A. Placzek**, W. Grzybkowski, *Podział cząstkowych molowych objętości elektrolitów na udziały jonowe – wyznaczenie pozornej objętości jonu nadchloranowego w N,N-dimetyloformamidzie*. XLVIII Meeting PTCh, Poznań, 19-23.09.2005
2. W. Grzybkowski, **A. Placzek**, J. Krakowiak, D. Warmińska, *Pozorne molowe objętości, rozszerzalności oraz ściśliwości adiabatyczne soli tetraalkiloamonowych w roztworach*. XLVIII Zjazd PTCh, Poznań, 19-23.09.2005
3. **A. Placzek**, H. Koziel, W. Grzybkowski, *Podział granicznych ściśliwości adiabatycznych na udziały jonowe – możliwości i ograniczenia*. XLIX Zjazd PTCh, Gdańsk, 18-22.09.2006
4. **A. Placzek**, G. Hefter, W. Grzybkowski, *Apparent molar volumes and heat capacities of electrolytes and ions in N,N-dimethylformamide*. 30th International Conference on Solution Chemistry, Perth, 16-20.07.2007
5. J. Wawer, D. Warmińska, **A. Placzek**, *Charakterystyka czystych rozpuszczalników w ujęciu teorii drogi swobodnej*. LI Zjazd PTCh, Opole, 07-11.09.2008

Załącznik

ZALĄCZNIK

Tabela I. Stężenia, gęstości oraz pozorne objętości molowe różnych elektrolitów w DMF w temperaturach 10, 20, 30, 40, 50 and 60 °C.

$m_s /$ mol kg^{-1}	10 °C		20 °C		30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
	NH₄ClO₄											
DMF	0.958076		0.948560		0.939019		0.929437		0.919808		0.910122	
0.03653	0.960513	50.14	0.951030	48.90	0.941520	47.67	0.931971	46.32	0.922379	44.77	0.912729	43.17
0.05332	0.961626	50.36	0.952156	49.18	0.942659	47.99	0.933126	46.63	0.923551	45.09	0.913914	43.58
0.07026	0.962746	50.57	0.953291	49.40	0.943807	48.23	0.934287	46.92	0.924725	45.46	0.915105	43.94
0.1039	0.964968	50.88	0.955530	49.84	0.946072	48.70	0.936579	47.43	0.927041	46.08	0.917451	44.60
0.1408	0.967394	51.23	0.957992	50.13	0.948558	49.05	0.939089	47.86	0.929580	46.55	0.920016	45.16
0.1904	0.970659	51.56	0.961274	50.64	0.951875	49.59	0.942439	48.46	0.932965	47.22	0.923445	45.85
0.2390	0.973852	51.88	0.964498	50.96	0.955128	49.96	0.945721	48.89	0.936280	47.69	0.926789	46.41
0.2890	0.977145	52.15	0.967819	51.26	0.958475	50.31	0.949106	49.24	0.939701	48.08	0.930254	46.80
0.3406	0.980544	52.41	0.971245	51.57	0.961930	50.65	0.952591	49.63	0.943215	48.52	0.933800	47.29

ZALĄCZNIK

Tabela I. kontynuacja.

$m_s /$ $mol\ kg^{-1}$	10 °C		20 °C		30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
	$d /$ $g\ cm^{-3}$	$V_\phi /$ $cm^3\ mol^{-1}$	$d /$ $g\ cm^{-3}$	$V_\phi /$ $cm^3\ mol^{-1}$	$d /$ $g\ cm^{-3}$	$V_\phi /$ $cm^3\ mol^{-1}$	$d /$ $g\ cm^{-3}$	$V_\phi /$ $cm^3\ mol^{-1}$	$d /$ $g\ cm^{-3}$	$V_\phi /$ $cm^3\ mol^{-1}$	$d /$ $g\ cm^{-3}$	$V_\phi /$ $cm^3\ mol^{-1}$
Me₄NCIO₄												
DMF	0.958067		0.948553		0.939014		0.929430		0.919797		0.910117	
0.01523	0.958937	118.87	0.949438	118.34	0.939914	117.77	0.930347	117.00	0.920732	116.09	0.911066	115.44
0.01902	0.959151	119.03	0.949656	118.49	0.940135	117.96	0.930572	117.21	0.920962	116.27	0.911299	115.66
0.02912	0.959718	119.37	0.950233	118.85	0.940720	118.39	0.931168	117.65	0.921569	116.78	0.911916	116.14
0.03309	0.959941	119.47	0.950460	118.94	0.940951	118.47	0.931402	117.78	0.921807	116.94	0.912157	116.33
0.03853	0.960244	119.62	0.950768	119.11	0.941262	118.70	0.931719	118.01	0.922130	117.18	0.912486	116.54
0.04774	0.960757	119.83	0.951288	119.37	0.941792	118.92	0.932257	118.28	0.922676	117.52	0.913042	116.85
0.05313	0.961055	119.96	0.951590	119.53	0.942097	119.12	0.932568	118.48	0.922995	117.67	0.913365	117.04
0.06740	0.961841	120.28	0.952388	119.88	0.942907	119.49	0.933392	118.87	0.923831	118.15	0.914216	117.50
0.08195	0.962642	120.51	0.953200	120.14	0.943731	119.76	0.934229	119.18	0.924679	118.53	0.915082	117.84
0.09648	0.963443	120.68	0.954007	120.39	0.944551	120.01	0.935060	119.48	0.925524	118.85	0.915939	118.19
Et₄NCIO₄												
DMF	0.958067		0.948553		0.939014		0.929430		0.919797		0.910117	
0.02269	0.959351	178.10	0.949863	177.99	0.940349	177.90	0.930795	177.51	0.921190	177.18	0.911533	177.07
0.04218	0.960443	178.45	0.950975	178.41	0.941482	178.34	0.931951	178.05	0.922369	177.76	0.912731	177.69
0.06274	0.961586	178.78	0.952142	178.73	0.942667	178.75	0.933155	178.59	0.923599	178.30	0.913987	178.14
0.08215	0.962663	179.01	0.953234	179.05	0.943781	179.05	0.934288	178.95	0.924748	178.78	0.915156	178.65
0.1147	0.964449	179.45	0.955047	179.57	0.945623	179.64	0.936165	179.57	0.926661	179.43	0.917106	179.29
0.1455	0.966152	179.63	0.956775	179.80	0.947378	179.91	0.937945	179.92	0.928473	179.82	0.918957	179.65
0.1761	0.967825	179.91	0.958473	180.11	0.949101	180.26	0.939700	180.28	0.930257	180.22	0.920766	180.13
0.2062	0.969465	180.15	0.960139	180.37	0.950793	180.55	0.941419	180.60	0.932007	180.56	0.922550	180.48

Tabela I. kontynuacja.

$m_s /$ mol kg^{-1}	10 °C		20 °C		30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Pr₄NClO₄												
DMF	0.958067		0.948553		0.939014		0.929430		0.919797		0.910117	
0.01826	0.958921	247.41	0.949431	247.92	0.939914	248.53	0.930356	248.87	0.920751	249.04	0.911090	249.78
0.02772	0.959359	247.61	0.949880	248.18	0.940374	248.81	0.930828	249.22	0.921238	249.38	0.911587	250.12
0.03739	0.959804	247.80	0.950335	248.44	0.940842	249.04	0.931308	249.49	0.921731	249.72	0.912092	250.41
0.05602	0.960652	248.18	0.951208	248.79	0.941736	249.43	0.932224	249.95	0.922670	250.30	0.913055	250.93
0.07557	0.961532	248.55	0.952108	249.23	0.942660	249.87	0.933171	250.44	0.923642	250.84	0.914058	251.35
0.1050	0.962853	248.91	0.953456	249.68	0.944040	250.38	0.934587	250.97	0.925097	251.41	0.915555	251.88
0.1323	0.964068	249.21	0.954704	249.97	0.945316	250.71	0.935896	251.33	0.926436	251.84	0.916928	252.35
0.1595	0.965279	249.43	0.955944	250.21	0.946585	250.97	0.937195	251.62	0.927766	252.19	0.918295	252.69
0.1889	0.966570	249.71	0.957263	250.53	0.947938	251.30	0.938585	251.96	0.929191	252.54	0.919755	253.09
Bu₄NClO₄												
DMF	0.958067		0.948553		0.939014		0.929430		0.919797		0.910117	
0.02852	0.959148	315.64	0.949672	316.91	0.940173	318.10	0.930632	319.16	0.921050	319.87	0.911409	321.07
0.05393	0.960097	315.96	0.950653	317.28	0.941191	318.45	0.931686	319.57	0.922138	320.56	0.912535	321.70
0.07866	0.961015	316.18	0.951604	317.49	0.942170	318.78	0.932697	319.97	0.923191	320.92	0.913625	322.05
0.1047	0.961969	316.45	0.952588	317.81	0.943187	319.12	0.933756	320.27	0.924277	321.40	0.914750	322.54
0.1431	0.963376	316.69	0.954042	318.08	0.944690	319.41	0.935303	320.67	0.925877	321.84	0.916400	323.04
0.1824	0.964794	316.99	0.955511	318.38	0.946204	319.76	0.936870	321.04	0.927496	322.26	0.918080	323.44
0.2220	0.966232	317.15	0.956990	318.60	0.947732	320.00	0.938448	321.31	0.929126	322.56	0.919765	323.77
0.2619	0.967661	317.37	0.958466	318.83	0.949254	320.26	0.940016	321.62	0.930747	322.90	0.921436	324.15

Tabela I. kontynuacja.

$m_s /$ mol kg^{-1}	10 °C		20 °C		30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Pe₄NBr												
DMF	0.958068		0.948555		0.939014		0.929431		0.919800		0.910111	
0.02929	0.959065	358.01	0.949593	359.67	0.940094	361.30	0.930559	362.70	0.920973	364.22	0.911336	365.45
0.03908	0.959392	358.20	0.949931	359.94	0.940446	361.58	0.930925	363.04	0.921356	364.51	0.911734	365.82
0.04899	0.959718	358.43	0.950272	360.14	0.940801	361.78	0.931294	363.29	0.921739	364.81	0.912135	366.10
0.05902	0.960047	358.60	0.950614	360.33	0.941155	362.02	0.931665	363.52	0.922124	365.07	0.912536	366.40
0.07781	0.960659	358.88	0.951248	360.66	0.941815	362.37	0.932351	363.92	0.922838	365.49	0.913278	366.90
0.09899	0.961340	359.17	0.951957	360.96	0.942550	362.71	0.933114	364.33	0.923633	365.91	0.914104	367.39
0.1273	0.962239	359.51	0.952892	361.32	0.943522	363.10	0.934124	364.77	0.924681	366.41	0.915192	367.95
0.1468	0.962855	359.71	0.953530	361.55	0.944182	363.36	0.934808	365.07	0.925395	366.71	0.915936	368.27
0.1661	0.963457	359.91	0.954154	361.77	0.944832	363.59	0.935484	365.31	0.926092	367.02	0.916658	368.63
0.1963	0.964391	360.19	0.955126	362.07	0.945842	363.91	0.936530	365.68	0.927182	367.40	0.917789	369.05
Hx₄NBr												
DMF	0.958073		0.948561		0.939016		0.929433		0.919802		0.910115	
0.03843	0.959066	425.50	0.949613	427.78	0.940134	429.87	0.930619	431.92	0.921058	433.92	0.911442	435.90
0.04836	0.959315	425.68	0.949876	427.99	0.940414	430.09	0.930914	432.20	0.921371	434.21	0.911772	436.23
0.05808	0.959556	425.84	0.950133	428.14	0.940686	430.27	0.931202	432.41	0.921675	434.45	0.912094	436.47
0.07831	0.960052	426.14	0.950658	428.47	0.941242	430.66	0.931791	432.83	0.922297	434.94	0.912752	436.99
0.0970	0.960504	426.38	0.951136	428.74	0.941748	430.98	0.932329	433.14	0.922864	435.31	0.913353	437.36
0.1270	0.961217	426.74	0.951889	429.15	0.942544	431.44	0.933171	433.66	0.923758	435.83	0.914293	437.99
0.1459	0.961664	426.90	0.952365	429.31	0.943047	431.63	0.933701	433.89	0.924313	436.13	0.914884	438.27
0.1657	0.962123	427.10	0.952851	429.52	0.943561	431.87	0.934243	434.17	0.924889	436.41	0.915487	438.61
0.1951	0.962794	427.39	0.953560	429.84	0.944311	432.22	0.935038	434.54	0.925728	436.82	0.916375	439.05

Tabela I. kontynuacja.

$m_s /$ mol kg^{-1}	10 °C		20 °C		30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Hp₄NBr												
DMF	0.958073	0.948561	0.939016	0.929433	0.919802	0.910115	0.919802	503.78	0.910115	506.37	0.911279	506.37
0.04279	0.958822	493.13	0.939922	498.59	0.930421	501.27	0.930421	503.78	0.911279	506.37	0.911279	506.37
0.05643	0.959049	493.36	0.940198	498.85	0.930721	501.58	0.930721	504.15	0.911632	506.77	0.911632	506.77
0.07086	0.959286	493.56	0.940482	499.15	0.931034	501.86	0.931034	504.48	0.912000	507.12	0.912000	507.12
0.08472	0.959509	493.75	0.940751	499.40	0.931327	502.14	0.931327	504.79	0.912346	507.46	0.912346	507.46
0.1048	0.959828	493.97	0.941137	499.68	0.931749	502.45	0.931749	505.17	0.912839	507.89	0.912839	507.89
0.1228	0.960110	494.15	0.941474	499.94	0.932118	502.73	0.932118	505.48	0.913276	508.20	0.913276	508.20
0.1414	0.960390	494.38	0.941821	500.15	0.932495	502.98	0.932495	505.77	0.913721	508.51	0.913721	508.51
0.1603	0.960674	494.56	0.942158	500.42	0.932866	503.27	0.932866	506.07	0.914162	508.83	0.914162	508.83
0.1906	0.961119	494.83	0.942698	500.76	0.933456	503.64	0.933456	506.47	0.914860	509.27	0.914860	509.27
Bu₄NBPh₄												
DMF	0.958082	0.948568	0.939026	0.929444	0.919813	0.910121	0.939026	568.78	0.910121	571.14	0.910121	571.14
0.01668	0.958516	557.91	0.939536	563.48	0.920404	568.78	0.920404	568.78	0.910757	571.29	0.910757	571.29
0.02323	0.958686	557.94	0.939736	563.51	0.930208	566.27	0.930208	568.90	0.911004	571.29	0.911004	571.29
0.03036	0.958870	557.99	0.939952	563.58	0.930440	566.37	0.930440	568.99	0.911273	571.39	0.911273	571.39
0.03378	0.958958	558.02	0.940055	563.63	0.930552	566.38	0.930552	569.05	0.911401	571.46	0.911401	571.46
0.05121	0.959407	558.10	0.940580	563.78	0.931117	566.56	0.931117	569.22	0.912050	571.76	0.912050	571.76
0.06816	0.959843	558.15	0.941090	563.87	0.931666	566.66	0.931666	569.33	0.912684	571.87	0.912684	571.87
0.09369	0.960494	558.27	0.941850	564.06	0.932481	566.91	0.932481	569.60	0.913625	572.16	0.913625	572.16
0.1182	0.961120	558.33	0.942582	564.15	0.933271	566.98	0.933271	569.73	0.914524	572.38	0.914524	572.38
0.1427	0.961745	558.39	0.943309	564.26	0.934055	567.09	0.934055	569.84	0.915431	572.47	0.915431	572.47
0.1690	0.962408	558.48	0.944085	564.37	0.934890	567.22	0.934890	569.97	0.916394	572.63	0.916394	572.63

Table I. kontynuacja.

$m_s /$ mol kg^{-1}	10 °C		20 °C		30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
NaBPh₄												
DMF	0.958066		0.948546		0.939014		0.929430		0.919797		0.910117	
0.02586	0.959931	278.78	0.950451	279.07	0.940946	279.88	0.931402	280.11	0.921807	280.38	0.912162	280.75
0.03546	0.960623	278.84	0.951156	279.20	0.941661	280.02	0.932132	280.25	0.922551	280.53	0.912920	280.87
0.05140	0.961772	278.95	0.952327	279.36	0.942851	280.13	0.933344	280.43	0.923786	280.73	0.914179	281.04
0.06859	0.963012	279.05	0.953588	279.52	0.944134	280.25	0.934650	280.60	0.925118	280.90	0.915536	281.20
0.08539	0.964225	279.12	0.954819	279.68	0.945386	280.39	0.935925	280.77	0.926419	281.06	0.916863	281.35
0.1044	0.965597	279.22	0.956215	279.79	0.946808	280.47	0.937372	280.88	0.927892	281.20	0.918365	281.49
0.1283	0.967331	279.31	0.957974	279.95	0.948598	280.62	0.939193	281.07	0.929750	281.38	0.920260	281.66
0.1538	0.969175	279.41	0.959846	280.09	0.950507	280.73	0.941135	281.20	0.931725	281.57	0.922276	281.84
0.1689	0.970269	279.46	0.960955	280.17	0.951635	280.81	0.942282	281.30	0.932894	281.67	0.923471	281.93
Ph₄PBr												
DMF	0.958058		0.948546		0.939002		0.929420		0.919790		0.910103	
0.01828	0.960516	291.55	0.951023	291.85	0.941503	291.80	0.931944	291.75	0.922340	291.45	0.912676	291.28
0.02382	0.961259	291.73	0.951772	292.02	0.942259	291.99	0.932707	291.95	0.923110	291.70	0.913454	291.49
0.03591	0.962883	292.01	0.953408	292.33	0.943911	292.30	0.934373	292.32	0.924792	292.11	0.915151	291.94
0.04822	0.964538	292.24	0.955077	292.55	0.945592	292.63	0.936071	292.61	0.926505	292.46	0.916880	292.30
0.06013	0.966140	292.46	0.956692	292.77	0.947221	292.87	0.937712	292.92	0.928160	292.82	0.918554	292.61
0.07767	0.968504	292.71	0.959072	293.07	0.949621	293.21	0.940132	293.30	0.930600	293.26	0.921015	293.11
0.09583	0.970959	292.94	0.961547	293.30	0.952115	293.48	0.942649	293.57	0.933141	293.54	0.923585	293.34
0.1070	0.972461	293.11	0.963064	293.45	0.953644	293.65	0.944188	293.79	0.934692	293.79	0.925144	293.69
0.1196	0.974179	293.24	0.964794	293.60	0.955384	293.86	0.945942	294.02	0.936461	294.04	0.926930	293.94

Tabela I. kontynuacja.

$m_s /$ mol kg^{-1}	10 °C		20 °C		30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$d /$ g cm^{-3}	$V_\phi /$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
NaBr												
DMF	0.958058		0.948546		0.939002		0.929420		0.919790		0.910103	
0.04008	0.961622	10.88	0.952116	9.85	0.942582	8.66	0.933009	7.45	0.923390	6.12	0.913710	4.84
0.06106	0.963473	11.33	0.953967	10.36	0.944430	9.34	0.934862	8.14	0.925240	6.99	0.915568	5.65
0.08045	0.965175	11.73	0.955663	10.89	0.946127	9.89	0.936554	8.84	0.926938	7.66	0.917264	6.43
0.1230	0.968894	12.45	0.959378	11.66	0.949837	10.77	0.940257	9.84	0.930633	8.84	0.920960	7.70
0.1603	0.972166	12.92	0.962635	12.23	0.953080	11.46	0.943494	10.60	0.933870	9.62	0.924197	8.54
0.2020	0.975812	13.40	0.966267	12.78	0.956699	12.07	0.947102	11.29	0.937468	10.39	0.927787	9.40
0.2400	0.979129	13.80	0.969568	13.23	0.959988	12.57	0.950382	11.82	0.940736	11.00	0.931044	10.08
0.2991	0.984336	14.24	0.974747	13.74	0.965140	13.16	0.955516	12.47	0.945860	11.69	0.936163	10.80
0.3558	0.989324	14.70	0.979703	14.25	0.970076	13.71	0.960427	13.09	0.950752	12.37	0.941044	11.53
0.3930	0.992603	14.96	0.982961	14.55	0.973315	14.04	0.963652	13.45	0.953964	12.76	0.944250	11.95
NaClO₄												
DMF	0.958066		0.948546		0.939026		0.929444		0.919808		0.910117	
0.03096	0.960681	36.02	0.951181	34.74	0.941664	34.01	0.932101	32.66	0.922487	31.12	0.912820	29.43
0.04574	0.961930	36.14	0.952437	34.93	0.942921	34.22	0.933366	32.90	0.923762	31.38	0.914104	29.76
0.07671	0.964547	36.38	0.955067	35.25	0.945560	34.46	0.936018	33.23	0.926430	31.82	0.916790	30.28
0.09316	0.965935	36.52	0.956464	35.40	0.946958	34.64	0.937426	33.40	0.927846	32.02	0.918216	30.50
0.1271	0.968807	36.74	0.959339	35.75	0.949847	34.92	0.940327	33.75	0.930760	32.45	0.921149	30.98
0.1552	0.971196	36.89	0.961739	35.91	0.952254	35.08	0.942744	33.94	0.933188	32.69	0.923580	31.34
0.2008	0.975073	37.12	0.965626	36.20	0.956151	35.39	0.946654	34.31	0.937121	33.07	0.927543	31.71
0.2466	0.978997	37.31	0.969551	36.46	0.960091	35.64	0.950605	34.61	0.941077	33.48	0.931529	32.12
0.2771	0.981621	37.40	0.972185	36.56	0.962730	35.75	0.953254	34.74	0.943738	33.62	0.934185	32.36
0.3073	0.984224	37.53	0.974784	36.74	0.965339	35.93	0.955867	34.95	0.946366	33.83	0.936823	32.61

ZAŁĄCZNIK

Tabela II. Stężenia, gęstości, pozorne objętości molowe, prędkości rozchodzenia się fal dźwiękowych, współczynniki ściśliwości adiabatycznej oraz pozorne molowe ściśliwości adiabatyczne różnych elektrolitów w DMF w 25 °C.

Elektrolit	$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$u / \text{m s}^{-1}$	$10^{10} \kappa_s / \text{Pa}^{-1}$	$10^8 K_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
NH ₄ ClO ₄	DMF	0.943791		1457.13	4.990	
	0.03653	0.946280	48.19	1459.61	4.960	-6.281
	0.05332	0.947411	48.56	1460.67	4.947	-6.116
	0.07026	0.948550	48.82	1461.74	4.934	-6.012
	0.1039	0.950805	49.26	1463.69	4.909	-5.753
	0.1408	0.953281	49.57	1465.76	4.883	-5.549
	0.1904	0.956576	50.11	1468.52	4.848	-5.339
	0.2390	0.959814	50.48	1471.40	4.812	-5.242
	0.2890	0.963149	50.80	1474.29	4.777	-5.134
	0.3406	0.966591	51.11	1477.19	4.741	-5.018
Me ₄ NClO ₄	DMF	0.943790		1457.13	4.990	
	0.01523	0.944682	118.09	1458.26	4.978	-2.750
	0.01902	0.944901	118.28	1458.53	4.975	-2.684
	0.02912	0.945481	118.71	1459.25	4.967	-2.571
	0.03309	0.945710	118.77	1459.50	4.964	-2.475
	0.03853	0.946019	118.99	1459.91	4.960	-2.485
	0.04774	0.946545	119.18	1460.55	4.953	-2.417
	0.05313	0.946848	119.37	1460.93	4.948	-2.384
	0.06740	0.947652	119.72	1461.92	4.937	-2.301
	0.08195	0.948469	120.00	1462.85	4.927	-2.165
	0.09648	0.949284	120.22	1463.87	4.916	-2.131
Et ₄ NClO ₄	DMF	0.943790		1457.13	4.990	
	0.02269	0.945114	177.87	1458.89	4.971	0.013
	0.04218	0.946237	178.33	1460.41	4.955	0.070
	0.06274	0.947409	178.78	1462.01	4.938	0.141
	0.08215	0.948513	179.07	1463.49	4.922	0.220
	0.1147	0.950338	179.64	1466.01	4.896	0.319
	0.1455	0.952082	179.87	1468.28	4.872	0.436
	0.1761	0.953791	180.20	1470.68	4.847	0.485
	0.2062	0.955471	180.47	1472.89	4.824	0.584

ZALĄCZNIK

Tabela II. kontynuacja.

Elektrolit	$m_S / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$u / \text{m s}^{-1}$	$10^{10} \kappa_S / \text{Pa}^{-1}$	$10^8 K_S / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
Pr ₄ NClO ₄	DMF	0.943790		1457.13	4.990	
	0.01826	0.944677	248.35	1458.17	4.979	5.556
	0.02772	0.945132	248.56	1458.71	4.972	5.581
	0.03739	0.945594	248.77	1459.26	4.966	5.612
	0.05602	0.946474	249.20	1460.32	4.954	5.671
	0.07557	0.947385	249.63	1461.43	4.942	5.732
	0.1050	0.948752	250.06	1463.10	4.924	5.800
	0.1323	0.950012	250.38	1464.68	4.907	5.838
	0.1595	0.951267	250.62	1466.20	4.890	5.897
0.1889	0.952600	250.96	1467.91	4.872	5.938	
Bu ₄ NClO ₄	DMF	0.943790		1457.13	4.990	
	0.02852	0.944930	317.46	1458.46	4.975	10.24
	0.05393	0.945929	317.86	1459.61	4.962	10.34
	0.07866	0.946892	318.16	1460.70	4.950	10.42
	0.1047	0.947890	318.51	1461.90	4.936	10.46
	0.1431	0.949370	318.76	1463.58	4.917	10.54
	0.1824	0.950860	319.09	1465.30	4.898	10.61
	0.2220	0.952366	319.31	1467.02	4.879	10.67
	0.2619	0.953862	319.57	1468.79	4.860	10.71
Pe ₄ NBr	DMF	0.943787		1457.13	4.990	
	0.02929	0.944850	360.33	1458.20	4.977	13.31
	0.03908	0.945195	360.65	1458.53	4.973	13.40
	0.04899	0.945542	360.89	1458.85	4.969	13.48
	0.05902	0.945885	361.21	1459.18	4.965	13.54
	0.07781	0.946534	361.51	1459.76	4.958	13.64
	0.09899	0.947254	361.86	1460.34	4.950	13.78
	0.1273	0.948212	362.19	1461.08	4.940	13.92
	0.1468	0.948858	362.46	1461.59	4.933	14.00
	0.1661	0.949499	362.66	1462.09	4.927	14.06
	0.1963	0.950490	362.97	1462.80	4.917	14.17

ZALĄCZNIK

Tabela II. kontynuacja.

Elektrolit	$m_S / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$u / \text{m s}^{-1}$	$10^{10} \kappa_S / \text{Pa}^{-1}$	$10^8 K_S / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
H_xNBr	DMF	0.943790		1457.13	4.990	
	0.03843	0.944881	428.65	1458.57	4.975	17.09
	0.04836	0.945148	429.00	1458.90	4.971	17.20
	0.05808	0.945416	429.11	1459.15	4.968	17.34
	0.07831	0.945949	429.60	1459.65	4.962	17.58
	0.0970	0.946451	429.77	1459.99	4.957	17.80
	0.1270	0.947221	430.26	1460.50	4.949	18.06
	0.1459	0.947713	430.42	1460.77	4.945	18.20
	0.1657	0.948209	430.68	1461.03	4.941	18.33
	0.1951	0.948939	431.02	1461.28	4.935	18.53
H_p₄NBr	DMF	0.943790		1457.13	4.990	
	0.04279	0.944658	497.18	1457.95	4.980	22.29
	0.05643	0.944920	497.48	1458.19	4.977	22.35
	0.07086	0.945194	497.72	1458.41	4.974	22.43
	0.08472	0.945450	497.98	1458.64	4.971	22.47
	0.1048	0.945819	498.25	1458.92	4.967	22.55
	0.1228	0.946143	498.48	1459.19	4.964	22.60
	0.1414	0.946472	498.70	1459.41	4.961	22.67
	0.1603	0.946795	498.96	1459.63	4.957	22.73
	0.1906	0.947310	499.28	1459.99	4.952	22.81
Bu₄NPPh₄	DMF	0.943800		1457.13	4.990	
	0.01668	0.944291	562.09	1458.16	4.981	21.93
	0.02323	0.944483	562.13	1458.60	4.977	21.83
	0.03036	0.944691	562.20	1459.10	4.972	21.72
	0.03378	0.944791	562.22	1459.41	4.969	21.54
	0.05121	0.945297	562.35	1460.80	4.957	21.27
	0.06816	0.945786	562.47	1462.22	4.945	21.07
	0.09369	0.946519	562.63	1464.63	4.925	20.73
	0.1182	0.947226	562.69	1466.85	4.907	20.60
	0.1427	0.947928	562.78	1469.21	4.887	20.46
	0.1690	0.948678	562.88	1471.86	4.866	20.32

ZALĄCZNIK

Tabela II. kontynuacja.

Elektrolit	$m_S / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$u / \text{m s}^{-1}$	$10^{10} \kappa_S / \text{Pa}^{-1}$	$10^8 K_S / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
NaBPh ₄	DMF	0.943781		1457.13	4.990	
	0.02586	0.945702	279.38	1458.72	4.969	5.372
	0.03546	0.946413	279.51	1459.48	4.960	5.046
	0.05140	0.947594	279.66	1460.84	4.945	4.662
	0.06859	0.948866	279.82	1462.43	4.928	4.335
	0.08539	0.950107	279.99	1464.12	4.910	4.054
	0.1044	0.951516	280.10	1466.19	4.889	3.753
	0.1283	0.953290	280.23	1469.03	4.861	3.395
	0.1538	0.955178	280.40	1472.35	4.829	3.036
	0.1689	0.956295	280.51	1474.46	4.810	2.831
Ph ₄ PBr	DMF	0.943780		1457.13	4.990	
	0.01828	0.946268	291.87	1459.04	4.964	-0.549
	0.02382	0.947021	292.03	1459.65	4.956	-0.603
	0.03591	0.948665	292.33	1460.99	4.938	-0.645
	0.04822	0.950339	292.61	1462.41	4.920	-0.709
	0.06013	0.951960	292.85	1463.80	4.903	-0.736
	0.07767	0.954353	293.13	1465.92	4.876	-0.791
	0.09583	0.956835	293.41	1468.17	4.849	-0.826
	0.1070	0.958359	293.63	1469.60	4.831	-0.849
	0.1196	0.960095	293.72	1471.24	4.812	-0.883
NaBr	DMF	0.943780		1457.13	4.990	
	0.04008	0.947353	9.31	1459.05	4.958	-7.936
	0.06106	0.949201	9.91	1459.96	4.943	-7.738
	0.08045	0.950900	10.40	1460.77	4.928	-7.588
	0.1230	0.954612	11.27	1462.45	4.898	-7.312
	0.1603	0.957861	11.85	1463.87	4.872	-7.128
	0.2020	0.961486	12.42	1465.66	4.842	-7.039
	0.2400	0.964782	12.91	1467.09	4.816	-6.900
	0.2991	0.969946	13.45	1469.24	4.776	-6.717
	0.3558	0.974892	13.98	1471.04	4.740	-6.515
0.3930	0.978139	14.31	1472.48	4.715	-6.444	

ZALĄCZNIK

Tabela II. kontynuacja.

Elektrolit	$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$u / \text{m s}^{-1}$	$10^{10} \kappa_s / \text{Pa}^{-1}$	$10^8 K_s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
NaClO ₄	DMF	0.943781		1457.13	4.990	
	0.03096	0.946423	34.20	1458.84	4.965	-7.027
	0.04574	0.947681	34.40	1459.61	4.953	-6.914
	0.07671	0.950315	34.76	1461.23	4.928	-6.782
	0.09316	0.951715	34.92	1462.10	4.915	-6.738
	0.1271	0.954597	35.28	1463.82	4.889	-6.608
	0.1552	0.957002	35.42	1465.30	4.867	-6.559
	0.2008	0.960894	35.76	1467.55	4.832	-6.416
	0.2466	0.964822	36.03	1469.96	4.797	-6.342
	0.2771	0.967459	36.15	1471.40	4.774	-6.257
	0.3073	0.970068	36.30	1472.84	4.752	-6.181

ZALĄCZNIK

Tabela III. Stężenia, gęstości, pozorne objętości molowe, masowe i pozorne molowe pojemności cieplne różnych elektrolitów w DMF w 25 °C.

Elektrolit	$m_S / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$c_p / \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$C_p / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Me₄NCIO₄	DMF	0.943141		2.0297	
	0.04700	0.945878	118.79	2.0245	241.2
	0.04709	0.945882	118.82	2.0245	241.3
	0.06312	0.946793	119.27	2.0228	243.2
	0.06633	0.946976	119.33	2.0225	243.7
	0.06916	0.947134	119.44	2.0222	244.3
	0.07231	0.947315	119.46	2.0219	244.0
	0.08883	0.948251	119.74	2.0203	246.1
Et₄NCIO₄	DMF	0.943136		2.0297	
	0.04381	0.945718	177.49	2.0260	381.2
	0.06645	0.947022	178.07	2.0241	382.1
	0.07069	0.947263	178.21	2.0237	381.8
	0.09275	0.948515	178.72	2.0219	382.6
	0.1100	0.949490	179.07	2.0206	383.1
	0.1303	0.950621	179.47	2.0189	383.3
	0.1540	0.951936	179.89	2.0169	383.4
	0.1622	0.952403	179.95	2.0163	383.5
	0.1830	0.953570	180.14	2.0147	384.2
Et₄NBr	DMF	0.943229		2.0297	
	0.02750	0.944873	152.56	2.0277	355.5
	0.03901	0.945595	152.59	2.0270	356.2
	0.04820	0.946238	152.84	2.0263	356.1
	0.06328	0.947114	153.19	2.0253	356.7
	0.06370	0.947165	153.19	2.0253	357.0
	0.09159	0.948832	153.51	2.0234	357.7
	0.09665	0.949225	153.51	2.0230	357.6
	0.1224	0.950808	153.75	2.0214	358.6
	0.1947	0.955062	154.91	2.0167	359.6

ZALĄCZNIK

Tabela III. kontynuacja.

Elektrolit	$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$c_p / \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$C_p / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Et₄NBPh₄	DMF	0.943092		2.0297	
	0.07025	0.946475	431.35	2.0196	785.5
	0.06319	0.946140	431.25	2.0206	785.0
	0.07524	0.946710	431.45	2.0189	786.0
	0.08047	0.946956	431.54	2.0182	786.3
	0.08983	0.947399	431.65	2.0170	787.3
	0.09464	0.947625	431.72	2.0163	787.8
Pr₄NClO₄	DMF	0.943790		2.0297	
	0.089823	0.948050	249.83	2.0228	503.1
	0.095689	0.948323	249.90	2.0223	503.3
	0.097788	0.948421	249.93	2.0222	503.8
	0.1029	0.948657	249.99	2.0219	504.0
	0.1230	0.949590	250.23	2.0204	504.6
	0.1264	0.949744	250.26	2.0201	504.5
	0.1426	0.950493	250.45	2.0189	504.7
	0.1801	0.952202	250.87	2.0164	506.0
	0.1965	0.952941	251.05	2.0152	506.2
	0.2159	0.953811	251.27	2.0138	506.7
Pr₄NBr	DMF	0.943129		2.0297	
	0.06297	0.946459	223.08	2.0258	478.7
	0.06797	0.946717	223.18	2.0256	479.7
	0.1068	0.948707	223.94	2.0232	480.0
	0.1710	0.951886	225.29	2.0197	482.1
	0.2585	0.956117	226.59	2.0153	484.9
	0.4105	0.963521	227.65	2.0079	487.3

ZALĄCZNIK

Tabela III. kontynuacja.

Elektrolit	$m_S / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$c_p / \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$C_p / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Bu₄NClO₄	DMF	0.943143		2.0297	
	0.05530	0.945367	317.43	2.0261	628.5
	0.08500	0.946526	317.94	2.0242	629.2
	0.09229	0.946817	317.94	2.0237	629.3
	0.1095	0.947483	318.19	2.0226	629.3
	0.1280	0.948150	318.79	2.0214	629.5
	0.1877	0.950443	319.14	2.0179	631.3
	0.2117	0.951335	319.39	2.0165	631.4
	0.2681	0.953422	319.88	2.0131	632.0
	0.3594	0.956794	320.43	2.0082	634.1
Bu₄NBr	DMF	0.943129		2.0297	
	0.04749	0.945186	293.23	2.0276	610.7
	0.06689	0.946012	293.50	2.0268	611.0
	0.09847	0.947356	293.77	2.0255	611.3
	0.1896	0.951177	294.48	2.0217	612.0
	0.2639	0.954259	294.94	2.0186	612.3
	0.4188	0.960642	295.65	2.0124	613.1
Pe₄NBr	DMF	0.943143	DMF	2.0297	
	0.02704	0.944129	360.34	2.0286	728.8
	0.03632	0.944465	360.43	2.0283	728.8
	0.04697	0.944837	360.81	2.0279	729.1
	0.05428	0.945095	360.93	2.0276	730.1
	0.08751	0.946236	361.68	2.0264	730.9
	0.09728	0.946566	361.87	2.0261	731.2
	0.1274	0.947622	361.93	2.0250	731.4
	0.1503	0.948368	362.43	2.0242	731.8
	0.2105	0.950319	363.25	2.0223	733.1
	0.2510	0.951632	363.60	2.0210	733.5

ZALĄCZNIK

Tabela III. kontynuacja.

Elektrolit	$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$c_p / \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$C_p / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Hx₄NBr	DMF	0.943185		2.0297	
	0.04844	0.944567	428.73	2.0281	848.9
	0.05779	0.944818	429.05	2.0278	849.3
	0.07647	0.945318	429.48	2.0273	850.7
	0.09032	0.945691	429.65	2.0270	851.7
	0.1042	0.946040	430.04	2.0266	852.3
	0.1189	0.946426	430.23	2.0262	853.0
	0.1471	0.947179	430.35	2.0256	854.4
	0.1813	0.947990	431.11	2.0250	856.3
	0.1995	0.948421	431.41	2.0247	857.2
	0.2424	0.949476	431.78	2.0239	858.2
Hp₄NBr	DMF	0.943141		2.0297	
	0.06445	0.944413	498.12	2.0284	976.5
	0.07949	0.944704	498.20	2.0282	976.7
	0.09786	0.945019	498.74	2.0279	977.1
	0.1106	0.945261	498.77	2.0276	977.3
	0.1323	0.945631	499.17	2.0273	977.8
	0.1578	0.946109	499.20	2.0269	978.1
	0.1962	0.946715	499.87	2.0262	978.3
	0.1942	0.946723	499.61	2.0263	978.3
	0.2459	0.947523	500.33	2.0255	979.0
Ph₄PBr	DMF	0.943183		2.0297	
	0.04458	0.949163	294.70	2.0182	592.2
	0.05027	0.949920	294.96	2.0167	592.6
	0.08717	0.954847	295.97	2.0072	593.1
	0.08040	0.953966	295.48	2.0090	593.0
	0.09363	0.955723	295.97	2.0056	593.5
	0.1182	0.959012	296.53	1.9993	594.1
	0.1481	0.963036	296.96	1.9917	594.5
	0.2055	0.970817	297.70	1.9772	595.5
	0.2252	0.973575	297.59	1.9722	595.5
	0.2353	0.974966	297.68	1.9697	595.9

ZALĄCZNIK

Tabela III. kontynuacja.

Elektrolit	$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$c_p / \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$C_p / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Ph ₄ PCF ₃ SO ₃	DMF	0.942829		2.0297	
	0.1247	0.961190	355.56	1.9900	673.0
	0.1310	0.962112	355.66	1.9880	673.1
	0.1797	0.969434	356.02	1.9728	674.4
	0.1884	0.970756	356.04	1.9700	674.4
	0.2043	0.973169	356.11	1.9651	674.9
	0.2302	0.977108	356.32	1.9571	676.0
	0.2910	0.986444	356.84	1.9383	677.3
NaBPh ₄	DMF	0.943183		2.0297	
	0.06777	0.948121	281.35	2.0192	540.2
	0.08187	0.949153	281.38	2.0171	541.0
	0.09312	0.949980	281.38	2.0155	541.1
	0.1072	0.951011	281.44	2.0132	541.0
	0.1573	0.954697	281.57	2.0057	542.1
	0.2118	0.958748	281.58	1.9976	542.9
	0.2543	0.961922	281.63	1.9912	543.2
	0.2926	0.964768	281.75	1.9857	544.1
	0.3196	0.966814	281.74	1.9819	545.1
0.3478	0.968926	281.85	1.9778	545.3	
NaBr	DMF	0.943104		2.0297	
	0.07997	0.950281	10.22	2.0246	144.8
	0.1097	0.952864	10.98	2.0230	148.1
	0.1216	0.953718	11.19	2.0226	148.9
	0.1718	0.958170	12.65	2.0207	156.3
	0.1991	0.960571	12.75	2.0199	159.7
	0.2270	0.962866	12.78	2.0191	162.4
	0.2360	0.963651	12.89	2.0186	161.8
	0.3419	0.972979	14.16	2.0169	171.4
	0.4839	0.985231	15.22	2.0150	178.5
0.6249	0.997655	16.48	2.0148	185.0	

ZALĄCZNIK

Tabela III. kontynuacja.

Elektrolit	$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$c_p / \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$C_p / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
NaClO ₄	DMF	0.943143		2.0297	
	0.04075	0.946736		2.0252	137.2
	0.06650	0.949045		2.0225	139.9
	0.09614	0.951377	34.37	2.0196	143.3
	0.1170	0.953142	34.75	2.0175	144.4
	0.1754	0.958109	35.42	2.0122	148.6
	0.2092	0.960905	36.14	2.0095	151.8
	0.2362	0.963283	35.96	2.0071	152.7
	0.2957	0.968235	36.89	2.0027	157.1
	0.3352	0.971704	36.84	2.0000	160.0
	0.3917	0.976427	37.54	1.9965	163.7
	0.5013	0.986107	37.67	1.9906	170.5
NaCF ₃ SO ₃	DMF	0.943195		2.0297	
	0.07039	0.950124	71.76	2.0195	203.7
	0.09723	0.952785	72.08	2.0160	207.9
	0.1546	0.958650	72.21	2.0083	210.7
	0.1610	0.959299	72.23	2.0075	211.5
	0.1965	0.962822	72.73	2.0033	214.8
	0.2172	0.964930	72.71	2.0003	213.9
	0.2610	0.969206	73.20	1.9955	218.3
	0.2913	0.972447	73.14	1.9919	219.4
	0.2957	0.972721	73.38	1.9921	222.2
	0.3054	0.973840	73.34	1.9910	222.4
	0.3083	0.974016	73.43	1.9909	222.7
	0.3715	0.980593	73.44	1.9842	226.8
	0.4096	0.984487	73.71	1.9808	229.9

ZALĄCZNIK

Tabela III. kontynuacja.

Elektrolit	$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$c_p / \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$C_p / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
KCF ₃ SO ₃	DMF	0.943154		2.0297	
	0.1034	0.954310	79.69	2.0115	205.85
	0.1419	0.958466	80.15	2.0051	208.48
	0.1639	0.960864	80.27	2.0018	211.46
	0.2028	0.965088	80.72	1.9955	213.40
	0.2327	0.968392	80.79	1.9912	216.44
	0.2512	0.970405	81.00	1.9881	216.46
	0.2940	0.975088	81.40	1.9820	219.83
	0.3063	0.976466	81.45	1.9800	219.62
	0.3122	0.977163	81.32	1.9794	220.69
	0.4465	0.992269	81.96	1.9595	224.76
LiCl	DMF	0.943206		2.0297	
	0.1332	0.948653	-0.74	2.0349	124.8
	0.1677	0.949988	-0.19	2.0362	125.1
	0.2076	0.951513	0.35	2.0381	126.4
	0.2392	0.952759	0.49	2.0395	127.2
	0.2879	0.954612	0.95	2.0420	128.6
	0.3253	0.956022	1.25	2.0439	129.7
	0.3952	0.958572	1.94	2.0482	132.7
	0.4589	0.960997	2.17	2.0516	133.8
	0.5948	0.966062	2.77	2.0599	136.7
LiClO ₄	DMF	0.943192		2.0297	
	0.1133	0.951779	28.38	2.0177	110.2
	0.1593	0.955270	28.63	2.0131	112.0
	0.1876	0.957396	28.94	2.0103	112.5
	0.2479	0.961998	29.19	2.0043	113.7
	0.2978	0.965840	29.30	1.9995	114.4
	0.3473	0.969652	29.49	1.9952	116.5
	0.4561	0.978049	29.96	1.9852	118.3

ZALĄCZNIK

Tabela III. kontynuacja.

Elektrolit	$m_S / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$c_p / \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$C_p / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Mg(CF₃SO₃)₂	DMF	0.943307		2.0297	
	0.03089	0.949579	115.12	2.0202	347.3
	0.04553	0.952541	116.11	2.0158	349.4
	0.04635	0.952722	115.77	2.0156	349.2
	0.06348	0.956192	116.80	2.0104	351.0
	0.07811	0.959218	116.71	2.0060	351.4
	0.09666	0.962992	117.64	2.0005	352.0
	0.1324	0.970444	117.91	1.9900	354.3
	0.1434	0.972696	118.53	1.9866	354.2
	0.1638	0.977014	118.50	1.9811	357.4
	0.1780	0.980030	118.61	1.9768	357.3
	0.1869	0.981776	119.59	1.9742	357.5
	0.2687	0.999420	120.32	1.9509	361.2
	Ca(ClO₄)₂	DMF	0.943137		2.0297
0.03182		0.948908	50.73	2.0201	183.4
0.04149		0.950654	51.36	2.0173	186.9
0.06043		0.954027	53.15	2.0118	188.6
0.1266		0.965859	56.31	1.9929	194.1
0.1437		0.968990	56.53	1.9879	194.4
0.1690		0.973491	57.77	1.9809	196.3
0.1866		0.976797	57.59	1.9764	199.3
0.2104		0.981123	58.26	1.9695	198.9
0.2652		0.991259	59.29	1.9550	203.4
0.3085		0.999287	60.26	1.9430	204.1

ZALĄCZNIK

Tabela III. kontynuacja.

Elektrolit	$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$c_p / \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$C_p / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Ba(ClO₄)₂	DMF	0.943046		2.0297	
	0.02220	0.948903	61.77	2.0197	233.4
	0.05640	0.958018	62.70	2.0046	237.3
	0.07233	0.962267	63.68	1.9977	240.0
	0.09194	0.967579	64.09	1.9894	244.1
	0.1116	0.972904	65.05	1.9811	246.7
	0.1313	0.978349	65.19	1.9726	247.6
	0.1525	0.984193	65.76	1.9643	253.4
	0.1830	0.992756	66.39	1.9517	256.1
	0.2068	0.999447	67.23	1.9418	257.5
	0.2268	1.005209	67.38	1.9339	259.9
Sc(CF₃SO₃)₃	DMF	0.943045		2.0297	
	0.05463	0.960282	173.47	1.9984	425.7
	0.07193	0.965760	175.14	1.9886	427.4
	0.08490	0.969898	176.08	1.9815	430.9
	0.1123	0.978827	176.79	1.9659	431.1
	0.1274	0.983670	178.08	1.9579	435.2
	0.1385	0.987553	177.11	1.9520	437.9
	0.1463	0.990086	177.95	1.9473	436.1
	0.1722	0.998363	180.61	1.9335	440.0
	0.1924	1.005412	180.22	1.9221	439.4
	0.2031	1.008901	181.14	1.9163	440.9
La(CF₃SO₃)₃	DMF	0.943232		2.0297	
	0.01752	0.950642	149.38	2.0184	545.8
	0.02466	0.953669	150.70	2.0139	548.8
	0.05810	0.968047	153.40	1.9939	572.8
	0.08115	0.978134	154.99	1.9804	581.8
	0.1035	0.988030	156.69	1.9672	585.3
	0.1137	0.992629	157.10	1.9615	589.1
	0.1390	1.003955	159.64	1.9471	594.4
	0.1727	1.019195	163.77	1.9289	605.7
	0.1787	1.022010	163.78	1.9252	604.3
	0.1923	1.028471	164.24	1.9184	610.7
0.2251	1.044258	165.49	1.9007	616.0	

ZALĄCZNIK

Tabela III. kontynuacja.

Elektrolit	$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$V_\phi / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$c_p / \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	$C_p / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$	DMF	0.943147		2.0297	
	0.01213	0.946616	182.44	2.0256	626.4
	0.02228	0.949511	183.84	2.0222	627.7
	0.03535	0.953274	184.11	2.0179	627.9
	0.05661	0.959368	186.09	2.0109	629.9
	0.06791	0.962687	185.87	2.0072	631.4
	0.08751	0.968345	187.50	2.0008	632.5
	0.09177	0.969655	186.94	1.9994	632.7
	0.1100	0.974992	188.07	1.9935	633.9
	0.1260	0.979628	189.39	1.9884	634.4
	0.1602	0.989908	190.18	1.9776	637.3
	0.1719	0.993523	189.94	1.9739	637.8
	0.1906	0.999104	191.16	1.9678	637.9
	0.2062	1.003833	191.86	1.9630	639.0