

В.С. Проценко, Л.С. Боброва, К.С. Бурмістров, Ф.Й. Данилов

ВИКОРИСТАННЯ ТЕОРІЇ ВАКАНСІЙ ДЛЯ ІНТЕРПРЕТАЦІЇ ДАНИХ ЩОДО ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ІОННИХ РІДИН, ЯКІ МІСТЯТЬ ХРОМ(III) ХЛОРИД, ХОЛІН ХЛОРИД І ДОБАВКИ ВОДИ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

Експериментальні дані щодо електропровідності іонних рідких сумішей, які містять хром(III) хлорид, холін хлорид (ChCl) та воду у молярних співвідношеннях 1:0,5:x або 1:2,5:x, відповідно, де $x=6, 9, 12, 15$ та 18 , проаналізовано з позицій теорії міграції в іонних рідинах, запропонованої Ебботтом. Ця теорія ґрунтується на уявленнях про «дірковий» механізм перенесення іонів у іонних рідинах і передбачає, що рух іонів відбувається шляхом їх перескоків у вакансії, які випадково з'являються поблизу даного іона за рахунок теплових флуктуацій. Важливим положенням теорії є те, що концентрація дірок дуже мала (у порівнянні з концентрацією іонів у рідині), що дозволяє використовувати математичний апарат, справедливий для нескінченно розбавлених розчинів (рівняння Вальдена-Писаржевського). Із зіставлення експериментальних даних, отриманих для інтервалу температур $25-80^\circ\text{C}$, із теоретично запропонованими рівняннями випливає, що вирішальним чинником, який безпосередньо визначає зміни електропровідності, є в'язкість системи. Доведено, що електропровідність всіх зазначених рідких сумішей описується теорією міграції іонів за механізмом пересування їх у вакансії (дірки), при цьому обчислена концентрація цих дірок дуже низька. Таким чином, досліджені системи, що містять CrCl_3 , ChCl та певну кількість доданої води, слід розглядати як іонні рідини, а не як концентровані водні розчини.

Ключові слова: низькотемпературні евтектичні розчинники, теорія вакансій, електропровідність, хром(III) хлорид, холін хлорид.

Вступ

Інтенсивне дослідження різноманітних теоретичних і прикладних аспектів синтезу, властивостей і використання іонних рідин («ionic liquids», IL) є одним з пріоритетних напрямів розвитку сучасної хімії і хімічної технології [1,2]. Серед різних видів IL велика увага останнім часом привертається до систем на основі так званих низькотемпературних евтектичних розчинників («deep eutectic solvents», DES), які були вперше отримані й охарактеризовані Ебботтом (A.P. Abbott) та співавторами [2,3].

Низькотемпературні евтектичні розчинники — це рідкі системи іонної природи (рідкий агрегатний стан зберігається за температур, близьких до кімнатних; у більш загальному випадку, за температур $<100^\circ\text{C}$), що одержані в результаті змішування у певному співвідношенні (евтектичному чи близькому до нього) деяких індивідуальних речовин. Одним із обов'язкових компонентів DES є, як правило, галогенід четвертинної амонієвої основи (найчастіше в ролі такої солі використовують хлорид холіну (ChCl))

хоча відомі й інші варіанти), який у суміші є акцептором водневого зв'язку. Іншим компонентом DES є або сіль металу (галогенід) або так званий донор водневого зв'язку (багатоатомні спирти, амід, карбонові кислоти тощо) [2]. У результаті утворення комплексів за рахунок водневих зв'язків (наприклад, між галогенід-іоном четвертинної амонієвої солі з молекулою донора водневого зв'язку) формується евтектична суміш, температура затвердіння якої суттєво нижча, ніж температура затвердіння окремих компонентів.

Хімічний склад низькотемпературних евтектичних розчинників може бути виражений загальною формулою наступного вигляду [2]:



де Cat^+ — онієвий катіон (катіон тетраалкілзаміщеної амонієвої сполуки, імідазолінію, фосфонію або сульфонію), X^- — основа Льюїса (наприклад, галогенід-іон), Y — кислота Льюїса або Бренстеда, z — кількість молекул Y , що взаємодіють

із аніоном.

Запропонована класифікація різноманітних DES ґрунтується, головним чином, на природі кислоти Льюїса або Бренстеда, що беруть участь в утворенні комплексів (табл. 1) [2]. Представниками першого типу DES у класифікації, що розглядається, є добре відомі системи – рідкі розплави хлороалюмінат+сіль імідазолінію. В цих іонних рідинах формуються комплексні аніони на кшталт $[\text{AlCl}_4]^-$ та $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$.

Таблиця 1

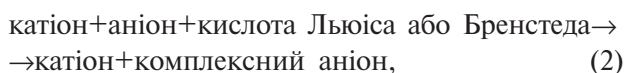
Класифікація різних типів DES (згідно з даними [2])

Умовний номер	Загальна формула	Пояснення позначень
I	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x$	$\text{M}=\text{Zn}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$
II	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zMCl}_x\cdot\text{yH}_2\text{O}$	$\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$
III	$\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zRA}$	$\text{A}=\text{CONH}_2, \text{COOH}, \text{OH}$
IV	$\text{MCl}_x+\text{RA}=\text{MCl}_{x-1}^+\cdot\text{RA}+\text{MCl}_{x+1}^-$	$\text{M}=\text{Al}, \text{Zn}, \text{Cr}; \text{A}=\text{CONH}_2, \text{OH}$

Тип II відрізняється від попереднього використанням при приготуванні сумішей твердих гідратованих солей металів, що суттєво розширює спектр отримуваних таким чином DES. Серед численних переваг DES другого типу слід назвати толерантність до домішкових кількостей води, що, взагалі кажучи, нетипове для більшості ІІ.

Для типу III характерна відсутність у його складі іонів металів. Найбільш вивченими і відомими представниками цього типу є так звані «ethaline» (евтектична суміш хлориду холіну й етиленгліколю, 1:2 (мол.)) та «teline» (евтектична суміш хлориду холіну й карбаміду, 1:2 (мол.)) [4]. Особливістю четвертого типу DES є неорганічна природа катіона Cat^+ (алюміній, цинк, хром(III)), що відрізняє ці суміші від трьох попередніх.

Таким чином, для загального випадку умовну реакційну схему утворення DES можна відобразити наступним чином:



де термін «комплексний аніон» означає продукт взаємодії вихідного аніона і кислоти Льюїса або Бренстеда.

Отже, точно кажучи, DES не є іонними рідинами в класичному розумінні їх складу (рідкий розплав, що містить індивідуальні дис-

кретні аніони), однак за комплексом різноманітних хімічних і фізичних властивостей вони становлять собою повні аналоги іонних рідин і тому зараз розглядаються як особливе покоління останніх [2].

Як і для «традиційних» ІІ, для низькотемпературних евтектичних розчинників притаманні такі корисні на практиці властивості, як нелеткість, непальність, широке «електрохімічне вікно», відносно високі плинність і електропровідність (у порівнянні з органічними розчинниками). У той же час, для DES характерна низка особливих властивостей, які вигідно відрізняють їх від інших ІІ: вони дешеві й легкодоступні, надзвичайно прості в приготуванні. Крім того, DES III типу легко розчиняють оксиди й солі багатьох металів, нерозчинні чи малорозчинні в інших розчинниках. Цей комплекс цінних властивостей DES дозволяє розраховувати на можливість їх успішного використання в різних процесах і технологіях, серед іншого, і для процесів електрохімічного оброблення поверхні [2,4].

Нещодавно було показано, що фізико-хімічні й експлуатаційні характеристики деяких електрохімічних систем на основі DES II та III типів можна суттєво покращити шляхом введення до їх складу певної кількості води [5–7]. Так, наприклад, у [6] досліджено вплив добавки води на низку фізико-хімічних властивостей рідкої системи, яка містить хром(III) хлорид, хлорид холіну й воду в молярному співвідношенні 1:0,5:x, відповідно (де $x=6, 9, 12, 15$ або 18), тобто був використаний DES другого типу з добавками H_2O . Встановлено, що збільшення вмісту води приводить до зменшення густини, в'язкості, поверхневого натягу та до зростання електропровідності, що вельми сприятливе з точки зору потенційного використання цієї системи для електроосадження хромових покриттів. Аналогічні висновки зроблені в роботі [7], де вивчалася рідка система, що включає хром(III) хлорид, хлорид холіну та воду в іншому (не евтектичному) молярному співвідношенні, а саме: 1:2,5:x, відповідно.

Однак залишилось нез'ясованим питання про те, чи можна продовжувати розглядати DES після введення до їх складу певної кількості води іонними рідинами. Простий критерій, який дозволяє встановити, чи є рідка система іонною рідиною, чи концентрованим розчином електроліту, був запропонований Ебботтом та співавторами [8]. Критерій ґрунтується на так званій теорії вакансій (дірок), яка, як відомо [9], описує процеси перенесення в іонних рідинах. Аналіз експериментальних залежностей електропровідності від в'язкості рідин різного складу дозволяє розрізнити механізм діркового перенесення

заряду від міграційного перенесення іонів, при-
таманного для «звичайних» розчинів електролітів
[8]. У даній роботі цей критерій використано
стосовно систем, що описані раніше в [6,7].

Методика експерименту

DES готували шляхом перемішування хло-
риду холіну і $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температурі при-
близно 70°C протягом години до утворення го-
могенної зеленої рідини. В деяких експеримен-
тах до суміші додавали необхідну кількість води
і ретельно перемішували. Методика експеримен-
тального визначення густини, в'язкості, елект-
ропровідності одержаних рідких сумішей деталь-
но описана у наших попередніх публікаціях [5–
7].

Для отриманих сумішей $\text{CrCl}_3 + y\text{ChCl} + x\text{H}_2\text{O}$
(літери x та y вказують на молярні співвідно-
шення) масову частку $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та ChCl , (ω_{Cr}
та ω_{Ch} , відповідно) обчислювали за формулами:

$$\omega_{\text{Cr}} = \frac{266,5}{266,5 + y \cdot 139,5 + (x - 6) \cdot 18}; \quad (3)$$

$$\omega_{\text{Ch}} = \frac{y \cdot 139,5}{266,5 + y \cdot 139,5 + (x - 6) \cdot 18}, \quad (4)$$

де 266,5; 139,5 та 18 г/моль – молярні маси CrCl_3 ,
 ChCl та H_2O , відповідно.

Молярну концентрацію $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та ChCl
у рідкій суміші знаходили за рівняннями:

$$C_{\text{Cr}} = \frac{\rho \cdot \omega_{\text{Cr}}}{266,5 \cdot 10^{-3}}, \quad (5)$$

$$C_{\text{Ch}} = \frac{\rho \cdot \omega_{\text{Ch}}}{139,5 \cdot 10^{-3}}, \quad (6)$$

де ρ – густина рідини (кг/м³), числові значення

молярних мас виражені в кг/моль.

Загальну (сумарну) молярну концентрацію
іонних компонентів у розчині знаходили за фор-
мулою

$$C = C_{\text{Cr}} + C_{\text{Ch}}. \quad (7)$$

Молярну електропровідність обчислювали
за рівнянням:

$$\lambda = \frac{\chi}{C}, \quad (8)$$

де C – питома електропровідність (См/м).

Результати та обговорення

На рис. 1 надані залежності питомої елек-
тропровідності від сумарної молярної концен-
трації іонних компонентів ($[\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + [\text{ChCl}]$)
у рідкій суміші. Обговорюючи ці результати, слід
враховувати, що введення додаткової води до
складу низькотемпературної евтектичної суміші
означає зниження молярної концентрації іонів
у системі. Як видно з отриманих даних, питома
електропровідність знижується при зростанні
концентрації іонів у розчині та збільшується при
підвищенні температури. Можна відзначити та-
кож, що за однієї і тієї ж температури, одна-
ковій кількості доданої води (x), а також при
однаковій молярній концентрації іонних ком-
понентів (C) питома електропровідність систем,
що містять більшу концентрацію хлориду холіну
(тобто $2,5\text{ChCl} + \text{CrCl}_3 + x\text{H}_2\text{O}$), є вищою, ніж
електропровідність систем з відносно меншою
його концентрацією (тобто $0,5\text{ChCl} + \text{CrCl}_3 + x\text{H}_2\text{O}$).

У класичній теорії електропровідності спад-
ний характер залежностей χ , C пояснюється галь-
муванням руху іонів при зростанні їх концент-
рації за рахунок електростатичної взаємодії та
збільшенні в'язкості. Більш яскраво це гальму-
вання руху іонів відображається на концентра-

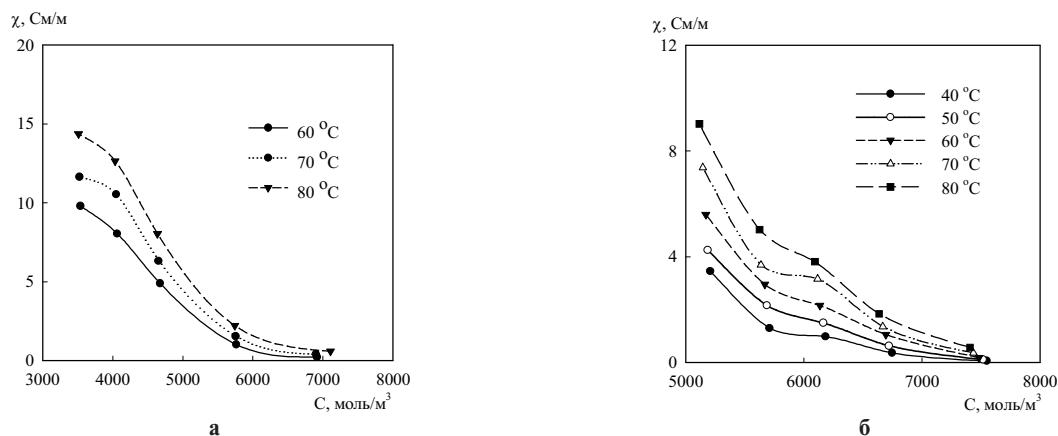


Рис. 1. Вплив концентрації іонних компонентів на питому електропровідність рідких сумішей, що містять $0,5\text{ChCl} + \text{CrCl}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ (а) та $2,5\text{ChCl} + \text{CrCl}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ (б) при різних температурах. При русі уздовж кривих у бік підвищення молярної концентрації точки відповідають значенням $x=18, 15, 12, 9$ та 6 , відповідно

ційних залежностях молярної електропровідності, яка за визначенням перерахована на одиничну концентрацію носіїв заряду.

Залежності молярної електропровідності, обчисленої за формулою (8), від сумарної концентрації іонних компонентів системи має низхідний характер (у статті не наводяться), що, в принципі, є типовим для будь-яких провідників другого роду. Як відомо [10], для «звичайних» розчинів електролітів такі залежності пояснюються електрофоретичним і релаксаційним ефектами гальмування руху іонів у середовищі розчинника. Експериментальні залежності молярної електропровідності від концентрації розчину у багатьох випадках добре випрямляються у координатах емпіричного рівняння «квадратного кореня» Кольрауша, λ , $C^{1/2}$, яке знаходить задовільну теоретичну інтерпретацію у рамках теорії електропровідності Онзагера. Відповідне рівняння Дебая-Хюккеля-Онзагера (Debye-Huckel-Onsager) має вигляд [10]:

$$\lambda = \lambda^0 - (A + B\lambda^0)C^{1/2}, \quad (9)$$

де λ^0 – молярна електропровідність при нескінченному розведенні (при $C \rightarrow 0$), A та B – певні коефіцієнти, що розраховуються теоретично і враховують електрофоретичний та релаксаційний ефекти гальмування іонів, відповідно.

Константи A і B у рівнянні (9) визначаються зарядом іонів (z)¹, температурою (T), діелек-

тричною проникністю середовища (ϵ), та в'язкістю середовища (η)²:

$$A = \frac{ze_0F}{3\pi\eta} \left(\frac{8\pi z^2 e_0^2 N_A}{1000\epsilon kT} \right)^{1/2}; \quad (10)$$

$$B = \frac{e_0^2 \omega}{6\epsilon kT} \left(\frac{8\pi z^2 e_0^2 N_A}{1000\epsilon kT} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

Виявилося, що для систем, що розглядаються в даній роботі, залежності, побудовані у координатах λ , $C^{1/2}$, не є лінійними (рис. 2). Отже, рівняння (9) не дозволяє описати концентраційну залежність електропровідності досліджених рідких сумішей.

Втім слід зазначити, що рівняння (9) справедливе для відносно невисоких концентрацій (принаймні, якщо йдеться про водні розчини). Відоме інше емпіричне рівняння для залежності молярної електропровідності від концентрації, яке добре описує експериментальні дані у великому діапазоні концентрацій і має наступний вигляд [10]:

$$\lambda = \lambda^0 - \text{const } C^{1/3}. \quad (12)$$

Однак експериментальні дані, надані відпо-

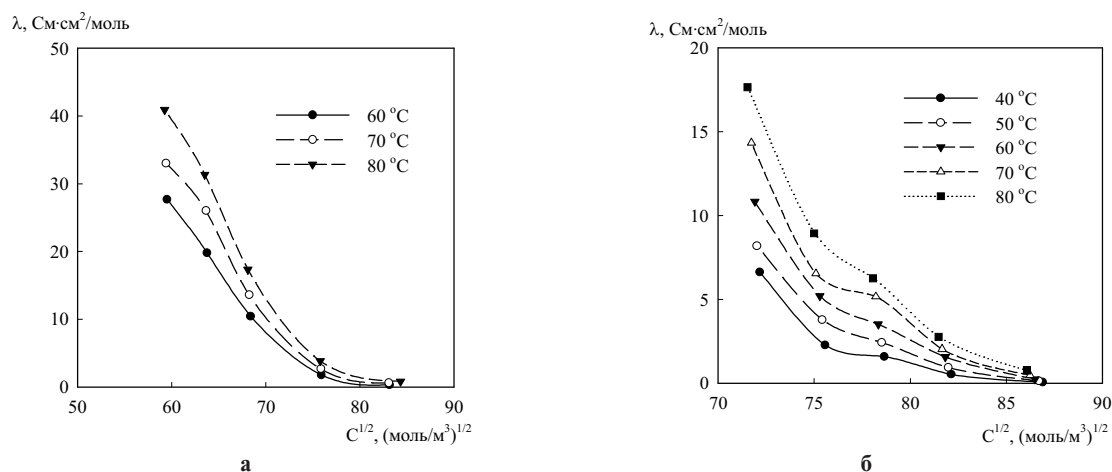


Рис. 2. Вплив концентрації іонних компонентів на молярну електропровідність рідких сумішей, що містять 0,5ChCl+CrCl₃+xH₂O (а) та 2,5ChCl+CrCl₃+xH₂O (б) при різних температурах. При русі уздовж кривих у бік підвищення молярної концентрації точки відповідають значенням $x=18, 15, 12, 9$ та 6 , відповідно

¹ Для спрощення рівняння (10), (11) записані для випадку симетричного бінарного електроліту, тобто співпадаючих абсолютних значень електричного заряду катіонів і аніонів. Читач повинен звернути увагу на ту обставину, що літера z у рівняннях (9) і (10), з одного боку, та у табл. 1, з іншого боку, позначає різні величини. Далі у тексті статті z вказує лише на заряд іона.

² Інші позначення у формулах (10) і (11) є усталеними, а саме: e_0 – заряд електрона, N_A – стала Авогадро, k – стала Больцмана, F – стала Фарадея, π – число пі, ω – числовий коефіцієнт, що залежить від природи електроліту (для симетричного електроліту $\omega=0,1953$).

відно до рівняння (12) у координатах λ , $C^{1/3}$, також не випрямляються (у статті не наводяться).

Таким чином, класичні теорії електропровідності розчинів електролітів, що ґрунтуються на уявленнях про поступовий рух іона разом з його сольватною оболонкою в однорідному в'язкому середовищі з постійною швидкістю (за сталого електричного поля), напевне є неадекватними у випадку систем, що містять рідкі суміші $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ChCl і води. Такий висновок не є неочікуваним, оскільки для опису процесів перенесення електрики в іонних рідинах запропоновані інші теоретичні моделі [8,9], що ґрунтуються на теорії вакансій (дірок). Доцільним видається насамперед коротко викласти основні положення цієї теорії.

Теорія дірок (hole theory) була уперше розроблена Фюртом (F̄rth) ще у середині минулого століття [11], а потім у роботах Бокріса (Bockris) і співавторів [10] набула подальшого розвитку саме для опису процесів перенесення речовини і заряду у іонних рідинах (як для високотемпературних іонних розплавів, так і для низькотемпературних іонних рідин). Підґрунтям теорії дірок є уявлення про те, що у структурі іонних рідин завжди присутні пустоти (дірки або вакансії), що мають різний розмір (від субатомного до кількох іонних діаметрів). Ці вакансії утворюються за рахунок хаотичних теплових флуктуацій, вони постійно з'являються і зникають в об'ємі рідини. Для опису такого явища Бокріс пропонує дотепну візуальну аналогію [10]: якщо б ми змогли швидко зробити поперечний розріз іонної рідини та сфотографувати цей розріз при наномасштабному збільшенні з часом експозиції близько 10^{-11} с, то на фотографії ми б побачили картину, що нагадує швейцарський сир. Слід, однак, ще раз підкреслити, що картина структури іонної рідини не є стати-

чною: вакансії постійно з'являються, часом зливаються до більш крупних агрегатів, часом швидко «розсмоктовуються» та зникають.

При накладенні електричного поля на іонну рідину іон може «перестрибнути» у дірку, яка випадково з'явилася біля нього у напрямку градієнта електричного поля, але тільки в тому випадку, коли розмір дірки не менший за розмір іона. Такий механізм міграції означає, що іони здійснюють стрибкоподібні «перескоки» у вакансії, а не плавно рухаються у в'язкому середовищі, як це зазвичай притаманне для водних і неводних розчинів електролітів [12]. «Перескоки» іонів вимагають певної енергії активації і температурна залежність електропровідності іонних рідин добре підкорюється рівнянню Арреніуса [5–12].

Теоретично показано [10], що середній розмір дірок, що утворюються в іонній рідині, розраховується на підставі рівняння:

$$4\pi \langle r^2 \rangle = 3,5 \frac{kT}{\sigma}, \quad (13)$$

де $\langle r^2 \rangle$ – квадрат середнього радіуса вакансії (дірки); k – стала Больцмана; T – абсолютна температура; σ – поверхневий натяг.

На рис. 3 узагальнені результати обчислень середнього розміру дірок для досліджуваних іонних рідин на основі хром(III) хлориду та хлориду холіну [6,7]. Як видно, середній радіус вакансій збільшується при підвищенні температури та при зростанні кількості доданої води. При цьому середній радіус вакансій вкладається в інтервал від 0,73 до 1,84 Å. Цікаво, що для іонних рідин без додатково введеної води ($x=6$) за

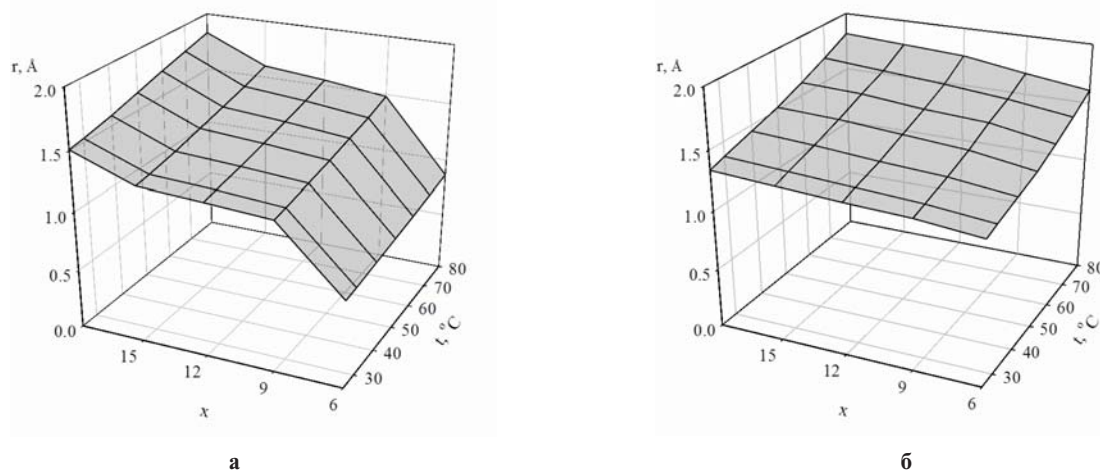


Рис. 3. Вплив вмісту води і температури на середній розмір дірки у рідких сумішах, що містять $0,5\text{ChCl} + \text{CrCl}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ (а) та $2,5\text{ChCl} + \text{CrCl}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ (б)

інших однакових умов середній розмір дірки у системі з відносно меншою кількістю хлорид холіну ($0,5\text{ChCl} + \text{CrCl}_3 + x\text{H}_2\text{O}$) є помітно нижчим, ніж для системи з відносно більшим вмістом цього компоненту ($2,5\text{ChCl} + \text{CrCl}_3 + x\text{H}_2\text{O}$). При додаванні води ці відмінності у величинах η для двох зазначених систем значною мірою нівелюються.

Відомо, що електропровідність низькотемпературних іонних рідин на декілька порядків нижча, ніж електропровідність високотемпературних розплавлених солей [9,10]. Цей факт, головним чином, пояснюється вельми високою в'язкістю DES [9]. Ебботт довів [9], що теорія дірок може бути успішно застосована для інтерпретації експериментальних залежностей в'язкості низькотемпературних іонних рідин від різних факторів, якщо припустити, що поведінка таких систем схожа на поведінку ідеальних газів, але рух іонів визначається наявністю (доступністю) вакансій, в які можуть переміститися частинки.

У цьому контексті важливо зазначити, що концентрація вакансій у низькотемпературних іонних рідинах, як правило, надзвичайно мала. Відповідно до теоретичної моделі теорії дірок [10], справедливим є рівняння, що пов'язує в'язкість та концентрацію вакансій:

$$\eta = \frac{2}{3} n_h r (2\pi m k T)^{1/2} \exp[E_n / RT], \quad (14)$$

де η – в'язкість іонної рідини (Па·с); n_h – кількість дірок в одиниці об'єму (м^{-3}); m – середня маса частинки рідини (кг); E_n – енергія активації в'язкої течії (Дж/моль).

Користуючись рівнянням (14), можливо оцінити об'ємну концентрацію вакансій у досліджених низькотемпературних іонних рідких сумішах (табл. 2). Для виконання відповідних розрахунків енергії активації в'язкої течії були взяті з результатів попередніх досліджень [6,7], а середня маса частинки була обчислена відповідно до [9] як середня геометрична маси всіх частинок, присутніх у рідині. Як видно з результатів розрахунків, концентрація дірок дуже мала (у порівнянні з молярними концентраціями іонів у системі). Це притаманно практично для будь-яких низькотемпературних іонних рідин [9], що дозволяє вважати такі системи нескінченно розведеними стосовно концентрації вакансій.

З отриманих даних випливає, що іонний рух, який фактично визначається міграцією дірок у напрямку, зворотному перенесенню іонів, мож-

на вважати таким, що відбувається за умов, наближених до ідеальності (у тому розумінні цього терміну, який є загальноприйнятим у теорії розчинів), тобто без взаємодії дірок, що є наслідком їх вельми низької концентрації³.

Таблиця 2

Вплив вмісту води і температури на середню розрахункову концентрацію дірок у рідких сумішах

Система	x	T, K	n_h , моль/дм ³
0,5ChCl+CrCl ₃ +xH ₂ O	6	333	$4,17 \cdot 10^{-4}$
		353	$3,79 \cdot 10^{-4}$
	18	298	$3,00 \cdot 10^{-2}$
		333	$2,69 \cdot 10^{-2}$
2,5ChCl+CrCl ₃ +xH ₂ O	6	333	$5,51 \cdot 10^{-6}$
		353	$5,41 \cdot 10^{-6}$
	12	298	$7,07 \cdot 10^{-3}$
		333	$4,99 \cdot 10^{-3}$
		353	$4,67 \cdot 10^{-3}$
	18	298	$6,03 \cdot 10^{-2}$
		333	$4,62 \cdot 10^{-2}$
		353	$4,26 \cdot 10^{-2}$

Тоді, за пропозицією Ебботта [9], для міграції дірок можна скористатися формулою Стокса-Ейнштейна

$$\lambda_i = z_i^2 F e_0 / 6\pi\eta R_i, \quad (15)$$

де λ_i – гранична рухливість і-того іона; z_i – заряд і-того іона; R_i – умовний радіус іона.

Для нескінченно розведеного розчину справедливим є закон Кольрауша

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- . \quad (16)$$

Отже, з урахуванням наведених рівнянь можна записати наступний вираз для питомої електропровідності низькотемпературних іонних рідин [9]⁴:

$$\chi = \frac{z^2 F e_0 \rho}{6\pi\eta M} (R_+^{-1} + R_-^{-1}). \quad (17)$$

Для молярної електропровідності з виразу (17) випливає наступне рівняння:

$$\lambda = \frac{\chi}{\rho/M} = \frac{z^2 F e_0}{6\pi\eta} (R_+^{-1} + R_-^{-1}). \quad (18)$$

З аналізу рівнянь (17) і (18) випливає низ-

³ Умовно кажучи, низькотемпературні іонні рідини можна вважати гранично розбавленими розчинами стосовно концентрації наявних в них дірок.

⁴ При виведенні рівняння (17) для спрощення його вигляду було прийнято $z_+ = z_- = z$, що виконується у багатьох випадках.

ка важливих і цікавих висновків. По-перше, питома електропровідність низькотемпературних іонних рідин не залежить *безпосередньо* від концентрації іонних компонентів у системі. Вплив концентрації на питому електропровідність проявляється тільки *опосередковано* через відповідні зміни густини, середньої молярної маси, в'язкості розчину та розміру іонів.

По-друге, рівняння (18) є теоретичним обґрунтуванням добре відомого експериментального спостереження, відповідно до якого практично всі DES підкорюються правилу Вальдена-Писаржевського

$$\lambda\eta = \text{const} . \quad (19)$$

Правило Вальдена-Писаржевського первісно було запропоновано і теоретично обґрунтовано для пояснення впливу природи розчинника на граничну рухливість іонів (тобто, точно кажучи, у рівняння Вальдена-Писаржевського, на відміну від формули (18), повинна входити величина λ^0 , а не λ). Однак, лінійна залежність у координатах $\ln\lambda$, $\ln\eta^{-1}$ (що випливає з (19)) спостерігалася для різноманітних типів DES [9]. Більш того, у великій кількості випадків [5–7,9] лінійна залежність справедлива і в координатах $\ln\chi$, $\ln\eta^{-1}$, що не може бути поясненим на підставі правила Вальдена-Писаржевського (19), але очевидно впливає з рівняння (17), якщо у першому наближенні вважати, що при варіюванні тими чи іншими параметрами системи (концентрація компонентів тощо) всі величини у правій частині (17), окрім в'язкості, залишаються приблизно сталими⁵.

Таким чином, одну з ключових ідей, викладену у статті Ебботта [9], можна резюмувати наступним чином: рівняння Вальдена-Писаржевського виконується для низькотемпературних іонних рідин, які завідомо не є ідеальними розчинами чи гранично розбавленими розчинами (стосовно концентрації іонів), через те, що міграція іонів здійснюється шляхом їх «перескоків» до дірок, концентрація яких надзвичайно мала, і тому ці системи можна вважати нескінченно розведеними стосовно вакансій, які виступають у ролі фактичних переносників електричного заряду.

Нарешті, наявність прямолінійної залежності у координатах $\ln\chi$, $\ln\eta^{-1}$ може слугувати критерієм того, що певна фізико-хімічна система належить до низькотемпературних іонних рідин і закономірності перенесення заряду в ній у зовнішньому електричному полі описується на

підставі уявлень щодо міграції вакансій, концентрація яких настільки низька, що ця система може розглядатися як нескінченно розведена (стосовно вакансій) навіть при дуже високій концентрації іонних компонентів [9,13].

На рис. 4 представлені залежності логарифму молярної електропровідності від логарифму в'язкості (оберненої в'язкості) для досліджених нами рідких систем, що містять хром(III) хлорид, хлорид холіну і воду. Як видно, всі експериментальні дані, отримані для різних температур і різних співвідношень між кількістю хром(III) хлориду, хлориду холіну та води, добре вкладаються на пряму залежність, що відповідає рівнянню (18) (розрахований коефіцієнт лінійної регресії дорівнює 0,98). При цьому тангенс кута нахилу цієї залежності близький до одиничного значення (обчислене значення дорівнює 1,05), що тривіально випливає з рівняння (18) і притаманно для надзвичайно широкого спектра різноманітних низькотемпературних іонних рідин [8,9,13]. На підставі цих даних можна зробити висновок про те, що електропровідність всіх зазначених фізико-хімічних систем описується теорією міграції іонів за механізмом пересування їх у вакансії (дірки), що з'являються у рідині, і при цьому концентрація цих дірок надзвичайно низька (нескінченно розведені розчини) [9].

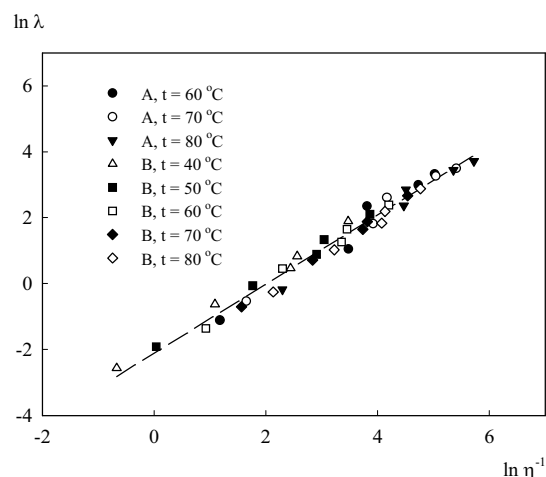


Рис. 4. Залежність логарифму молярної електропровідності від логарифму в'язкості для рідких сумішей, що містять 0,5ChCl+CrCl₃+xH₂O (A) та 2,5ChCl+CrCl₃+xH₂O (B) при різних температурах

Слід вказати, що варіювання співвідношеннями хлорид холіну, хлорид хрому та води у

⁵ Справді, аналіз численних літературних даних показує, що радіус іонів, густина та середня молекулярна маса при зміні якісного та кількісного складу іонної рідини і(або) температури можуть змінитися щонайбільше у кілька разів, а от в'язкість і одночасно електропровідність можуть при цьому змінитися на кілька порядків [2,5–9].

рідкій суміші може вплинути на величини R_i , тобто розміри іонів. У роботі [14] показано, що у досліджуваних нами іонних рідинах тривалентний хром зв'язаний у комплекси наступного складу: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$, причому у системі завжди наявна суміш вказаних комплексів, співвідношення між концентраціями яких залежить від вмісту хром(III) хлориду та хлориду холіну. Підвищення концентрації води сприяє зростанню кількості внутрішньосферно координованих молекул H_2O , а збільшення концентрації хлориду холіну приводить до збільшення кількості іонів Cl^- у внутрішній сфері. Очевидно, що ці зміни у складі комплексів у першому наближенні не повинні суттєво впливати на середній їх розмір і можна з достатньою точністю вважати величини R_i приблизно сталими. Зміна співвідношення між концентраціями зазначених комплексів тривалентного хрому, яка супроводжує зміну співвідношення між «аналітичними» концентраціями хром(III) хлориду, хлориду холіну і води, повинна у той чи інший спосіб впливати також і на величину z у рівнянні (18). Ясно, що для складної суміші іонів з різними електричними зарядами це рівняння стає не у повній мірі коректними, оскільки у такому разі в нього слід підставляти певний «ефективний» заряд іонів, або перетворити цю формулу у більш складну, яка б включала внески зарядів і розмірів всіх іонів, присутніх у рідкій суміші, з урахуванням їх концентрації. У цій роботі ми не ставили перед собою задачу виведення такого складного рівняння, оскільки з інтуїтивних міркувань є очевидним, що це суттєво не вплине на кінцеві висновки, а саме: при змінюванні температури та концентрації компонентів у рідкій іонній рідині вирішальним чинником, що визначає відповідні зміни електропровідності у рівняннях (17) і (18), є, головним чином і насамперед, зміна в'язкості системи. Змінення у величинах, що характеризують розмір іонів та їх електричний заряд, визначають лише певний розкид точок біля прямої лінії на рис. 4.

Висновки

При вивченні властивостей низькотемпературних іонних рідин, які містять DES та додатково введену воду [6,7], принципово важливою є відповідь на наступне питання: чи слід продовжувати розглядати системи з певною кількістю доданої води «справжніми» іонними рідинами, чи при певній концентрації надлишкової води вони набувають властивостей «звичайних» концентрованих водних розчинів. Для отримання відповіді на таке питання в даній роботі проаналізована можливість застосування до досліджених нами систем теоретичної концепції про механізм міграції в низькотемпера-

турних іонних рідинах, розвинутий Ебботтом.

Зазначена теорія ґрунтується на уявленнях про перескоки іонів у вакансії, концентрація яких надзвичайно мала, що дозволяє використовувати математичний апарат, справедливий для нескінченно розбавлених систем (рівняння типу Вальдена-Писаржевського). На підставі зіставлення експериментальних даних стосовно електропровідності досліджених систем із теоретичними моделями показано, що у рідких сумішах, що містять CrCl_3 , ChCl і H_2O у молярних співвідношеннях 1:0,5:х та 1:2,5:х, відповідно, де $x=6, 9, 12, 15$ або 18 , зберігається специфічний механізм міграції іонів шляхом перескоків до вакансії, і тому ці системи слід розглядати як іонні рідини, а не як концентровані водні розчини.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry // Chem. Soc. Rev. – 2008. – Vol.37. – P.123-150.
2. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // Chem. Rev. – 2014. – Vol.114. – P.11060-11082.
3. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures / Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. // Chem. Commun. – 2003. – P.70-71.
4. Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids / A.P. Abbott, K. El Ttaib, K.S. Ryder, E.L. Smith // Trans. Inst. Met. Finish. – 2008. – Vol.86. – P.234-240.
5. Effect of water content on physicochemical properties and electrochemical behavior of ionic liquids containing choline chloride, ethylene glycol and hydrated nickel chloride / V.S. Protsenko, A.A. Kityk, D.A. Shaiderov, F.I. Danilov // J. Mol. Liq. – 2015. – Vol.212. – P.716-722.
6. Bobrova L.S., Danilov F.I., Protsenko V.S. Effects of temperature and water content on physicochemical properties of ionic liquids containing $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and choline chloride // J. Mol. Liq. – 2016. – Vol.223. – P.48-53.
7. Protsenko V.S., Bobrova L.S., Danilov F.I. Physicochemical properties of ionic liquid mixtures containing choline chloride, chromium (III) chloride and water: Effects of temperature and water content // Ionics. – Режим доступу до журн. : <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-016-1826-7>.
8. Abbott A.P., Harris R.C., Ryder K.S. Application of hole theory to define ionic liquids by their transport properties // J. Phys. Chem. B. – 2007. – Vol.111. – P.4910-4913.
9. Abbott A.P. Model for the conductivity of ionic liquids based on an infinite dilution of holes // ChemPhysChem. – 2005. – Vol.6. – P.2502-2505.
10. Bockris J.O'M., Reddy A.K.N. Modern electrochemistry. – Vol.1 (Ionics). – New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 769 p.
11. Fürth R. On the theory of the liquid state. III. The hole theory of the viscous flow of liquids // Math. Proc. Cambridge

Philos. Soc. – 1941. – Vol.37. – P.281-290.

12. Багоцький В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.

13. Xu W., Cooper E.I., Angell C.A. Ionic liquids: ion mobilities, glass temperatures, and fragilities // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol.107. – P.6170-6178.

14. Speciation, conductivities, diffusivities, and electrochemical reduction as a function of water content in mixtures of hydrated chromium chloride/choline chloride / McCalman D.C., Sun L., Zhang Y., Brennecke J.F., Maginn E.J., Schneider W.F. // J. Phys. Chem. B – 2015. – Vol.119. – P.6018-6023.

Надійшла до редакції 10.12.2016

THE APPLICATION OF HOLE THEORY FOR THE INTERPRETATION OF DATA ON CONDUCTIVITY OF IONIC LIQUIDS CONTAINING CHROMIUM(III) CHLORIDE, CHOLINE CHLORIDE AND WATER ADDITIVES

V.S. Protsenko, L.S. Bobrova, K.S. Burmistrov, F.I. Danilov
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The experimental data on the electrical conductivity of ionic liquid mixtures which contain chromium(III) chloride, choline chloride (ChCl) and water in the molar ratios of 1:0.5:x and 1:2.5:x, respectively, where $x = 6, 9, 12, 15$ or 18 , are analyzed in terms of the migration theory developed by Abbott. The theory is based on the conception of hole ions transfer in ionic liquids and presupposes that the motion of ions occurs via their jumps to vacancies which are occasionally originated near a given ion as a result of thermal fluctuations. An important statement of the theory is that the concentration of holes is extremely low as compared with the concentration of ions in liquid; this allows using mathematical formalism which is valid for infinitely diluted solutions (the Walden-Pisarzhevsky rule). It is concluded from the comparison between experimental results obtained in the temperature range from 25 to 80°C and theoretically derived equations that the key factor, that directly determines the changes of conductivity, is a viscosity of the system. It is demonstrated that the conductivity of all investigated liquid mixtures is described by the theory of ions migration via the mechanism of their transfer to the vacancies (i.e. holes), the concentration of these holes being very low. Thus, the investigated systems containing CrCl_3 , ChCl and a certain amount of extra water should be treated as ionic liquids rather than as concentrated aqueous solutions.

Keywords: deep eutectic solvents; hole theory; conductiv-

ity; chromium(III) chloride; choline chloride.

REFERENCES

1. Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 2008, vol. 37, pp. 123-150.

2. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, pp. 11060-11082.

3. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, 2003, pp. 70-71.

4. Abbott A.P., El Ttaib K., Ryder K.S., Smith E.L. Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2008, vol. 86, pp. 234-240.

5. Protsenko V.S., Kityk A.A., Shaiderov D.A., Danilov F.I. Effect of water content on physicochemical properties and electrochemical behavior of ionic liquids containing choline chloride, ethylene glycol and hydrated nickel chloride. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol. 212, pp. 716-722.

6. Bobrova L.S., Danilov F.I., Protsenko V.S. Effects of temperature and water content on physicochemical properties of ionic liquids containing $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and choline chloride. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, vol. 223, pp. 48-53.

7. Protsenko V.S., Bobrova L.S., Danilov F.I. Physicochemical properties of ionic liquid mixtures containing choline chloride, chromium (III) chloride and water: Effects of temperature and water content. *Ionics*, 2016 (in press). Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-016-1826-7>.

8. Abbott A.P., Harris R.C., Ryder K.S. Application of hole theory to define ionic liquids by their transport properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, vol. 111, pp. 4910-4913.

9. Abbott A.P. Model for the conductivity of ionic liquids based on an infinite dilution of holes. *ChemPhysChem*, 2005, vol. 6, pp. 2502-2505.

10. Bockris J.O'M., Reddy A.K.N., *Modern electrochemistry*, vol. 1 (Ionics). Kluwer Academic Publishers, New York, 2002. 769 p.

11. Fьrth R. On the theory of the liquid state. III. The hole theory of the viscous flow of liquids. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1941, vol. 37, pp. 281-290.

12. Bagotsky V.S., *Osnovy elektrokhemii* [Fundamentals of electrochemistry]. Khimiya, Moscow, 1988. 400 p. (in Russian).

13. Xu W., Cooper E.I., Angell C.A. Ionic liquids: ion mobilities, glass temperatures, and fragilities. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, vol. 107, pp. 6170-6178.

14. McCalman D.C., Sun L., Zhang Y., Brennecke J.F., Maginn E.J., Schneider W.F. Speciation, conductivities, diffusivities, and electrochemical reduction as a function of water content in mixtures of hydrated chromium chloride/choline chloride. *Journal of Physical Chemistry B*, 2015, vol. 119, pp. 6018-6023.