

Высокочастотная электропроводность и донорные числа полярных растворителей

Щербаков В.В. (shcherb@muctr.edu.ru), Барботина Н.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Традиционно принято считать, что растворы электролитов являются проводниками второго рода, а полярные растворители - диэлектриками, причем при увеличении частоты электромагнитного поля проводники приобретают диэлектрические свойства. Это заключение справедливо, однако, если электропроводность (ЭП) и диэлектрическая проницаемость (ДП) вещества не зависят от частоты.

Свойства полярных растворителей в дипольной релаксационной области принято описывать в терминах комплексной ДП ε^*

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1)$$

В простейшем случае, если спад поляризации характеризуется единственным временем релаксации τ , то зависимость активной ε' и реактивной ε'' составляющих комплексной ДП от частоты описывается уравнениями Дебая [1]. Следует, однако, отметить, что описание частотной зависимости электромагнитных свойств вещества можно проводить также в терминах комплексной ЭП[2]:

$$\kappa^* = \kappa' + j\kappa'' \quad (2)$$

В этом выражении κ' - активная, а κ'' - реактивная составляющие комплексной ЭП вещества κ^* . Комплексные ЭП κ^* и ДП ε^* связаны между собой соотношением:

$$\kappa^* = j\omega\varepsilon_0\varepsilon^* = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' + j\omega\varepsilon_0\varepsilon' = \kappa' + j\kappa'' \quad (3)$$

в котором активная удельная ЭП равна

$$\kappa' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \quad (4)$$

В уравнениях (3) и (4) ω - круговая частота, ε_0 - абсолютная ДП вакуума. Подставив в уравнение (4) выражение Дебая для коэффициента диэлектрических потерь ε'' , получаем для активной составляющей удельной высокочастотной (ВЧ) электропроводности полярного растворителя

$$\kappa' = \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) / \{ \tau [1 + (\omega\tau)^2] \} \quad (5)$$

В уравнении (5) ε_s и ε_∞ - соответственно статическая и оптическая ДП полярного растворителя. При увеличении частоты ω происходит возрастание удельной ВЧ ЭП κ' полярного растворителя, которая при условии $\omega\tau \gg 1$ достигает своего предельного значения $\kappa_{\infty,d}$

$$\kappa_{\infty,d} = \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) / \tau \quad (6)$$

При низких частотах электромагнитного поля выполняется условие $\omega\tau \ll 1$. В этом случае уравнение (5) принимает вид

$$\kappa' = \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \tau \omega^2 \quad (7)$$

то есть активная проводимость растворителя возрастает пропорционально квадрату частоты. При используемых в практике низкочастотной (НЧ) контактной кондуктометрии частотах рассматриваемая ЭП растворителя невелика (для воды, например, при частоте 1 кГц и температуре 25°C она составляет $2,1 \cdot 10^{-13}$ См/м) и может не учитываться даже при проведении прецизионных измерений ЭП растворов неорганических электролитов. В

дипольной релаксационной области высокочастотная ЭП полярного растворителя оказывается соизмеримой с НЧ ЭП концентрированных растворов электролитов. В частности, при частоте 10^{10} Гц используя выражение (5) получаем для воды при 25°C $\kappa' = 16,7$ См/м. Эта величина превышает удельную НЧ ЭП 1 М водного раствора KCl.

Предельная ВЧ ЭП полярного растворителя включает не только свою дипольную составляющую, уравнение(6), но также вклад оптической составляющей ДП ϵ_{∞} . В результате для расчета предельной высокочастотной электропроводности полярных растворителей было предложено уравнение[3]:

$$\kappa_{\infty} = \epsilon_0 \epsilon_s / \tau. \quad (8)$$

Рассчитанные согласно выражению (8) с использованием значений ϵ_s и τ величины κ_{∞} некоторых полярных растворителей приведены в табл.1. Наибольшую величину κ_{∞} имеет вода. Снижение κ_{∞} при переходе от воды к бутанолу вызвано уменьшением статической ДП и увеличением времени диэлектрической релаксации. Несмотря на то, что величины статической ДП ϵ_s таких растворителей как формамид и N-метилформамид превышают ϵ_s воды, значения κ_{∞} этих растворителей ниже, чем κ_{∞} воды. Это обусловлено тем фактом, что времена релаксации формамида и N-метилформамида намного больше, чем τ воды.

Таблица 1

Предельная высокочастотная электропроводность κ_{∞} (См/м) некоторых полярных растворителей при 25°C

Растворитель	κ_{∞}	Растворитель	κ_{∞}
Вода	83.5	Пиридин	18.3
Ацетонитрил	80.3	N-метилформамид	13.0
Ацетон	57.3	Этиленгликоль	6.90
Формамид	26.3	Метанол	5.75
Диметилформамид	25.0	Этанол	1.34
Диметилацетамид	22.8	Пропанол	0,825
Диметилсульфоксид	19.3	Бутанол	0.320

Предельная высокочастотная электропроводность воды κ_{∞} в интервале температур 0 - 360°C представлена в табл.2. Приведенные в этой таблице значения κ_{∞} были рассчитаны по уравнению (8) с использованием литературных данных по ϵ_s и τ [4-6].

Как следует из представленных в табл. 2 данных, κ_{∞} проходит через максимум, который имеет место в интервале температур 250 – 260°C . Необходимо отметить, что удельная низкочастотная ЭП воды[7] и ионное произведение воды[8] также достигают максимума в этом температурном интервале. Существование отмеченных максимумов до сих пор не находит своего теоретического объяснения.

Таблица 2

Предельная высокочастотная электропроводность воды в интервале температур 0 - 360°C

T, °C	κ_{∞}	t, °C	κ_{∞}	t, °C	κ_{∞}	t, °C	κ_{∞}
0	44.0	60	134	150	332	260	422
5	50.7	65	148	160	346	270	421
10	60.3	70	156	170	361	280	417
15	67.8	80	180	180	373	290	410
20	76.2	85	188	190	385	300	403
25	83.5	90	198	200	395	310	397
30	91.5	100	239	210	403	320	389
35	102.5	110	260	220	410	330	382
40	111.6	120	279	230	416	340	373
45	119.4	130	298	240	420	350	361
50	126.3	140	315	250	422	360	354

Известно, что ДП жидкостей с водородными связями зависит от их структуры, а время диэлектрической релаксации определяет подвижность молекул растворителя. Таким образом, можно сказать, что предельная высокочастотная проводимость κ_{∞} объединяет структурные и кинетические характеристики полярного растворителя. Этот факт подтверждается представленной на рисунке корреляцией предельной ВЧ ЭП κ_{∞} и донорных чисел (DN) [9] некоторых полярных растворителей. Мы видим, что увеличение донорного числа приводит к снижению величины предельной ВЧ ЭП полярного растворителя, причем на единую кривую укладываются экспериментальные точки для различных по своей природе полярных растворителей.

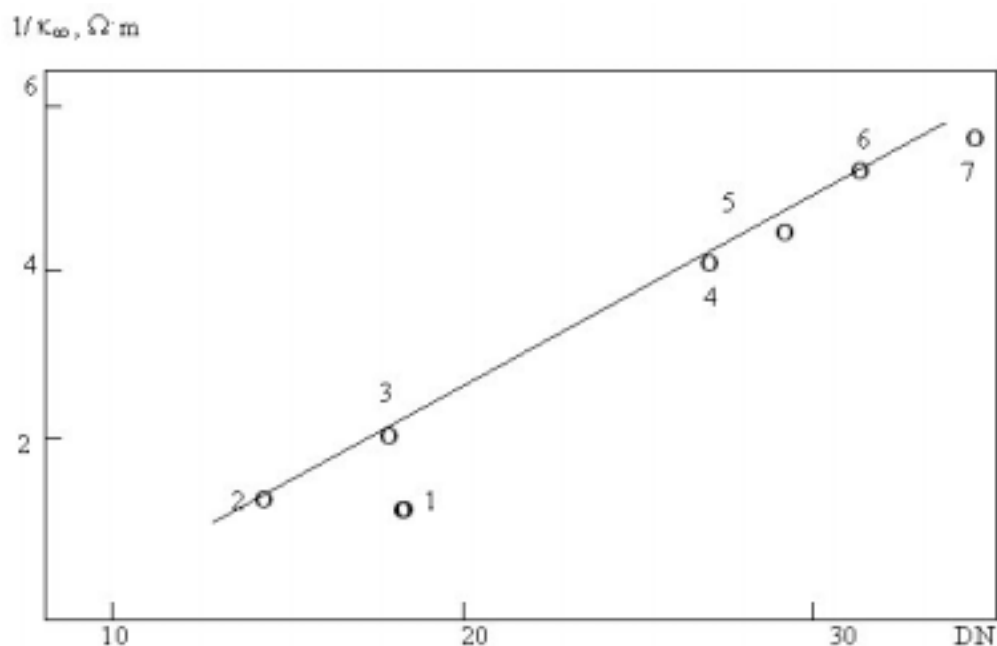


Рис. Зависимость предельной высокочастотной проводимости (κ_{∞}) от донорных чисел (DN) для некоторых полярных растворителей; 1 – вода, 2 – ацетонитрил, 3 – ацетон, 4 – диметилформамид, 5 – диметилацетамид, 6 – диметилсульфоксид, 7 – пиридин

ЛИТЕРАТУРА

1. Debye P. Polar Molecules. New York: Dover, 1929.
2. Хиппель А.Р. Диэлектрики и волны. М.:Изд.иностр.лит.1960.
3. Щербаков В.В.//Электрохимия.1994. Т.30.Вып.11.С.1367.
4. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей. М., Изд. МАИ. 1999.
5. Kaatze U. //J.Chem.Eng.Data, 1989. V. 34. P. 371.
6. Nabokov O.A., Lubimov Yu.A. //Mol.Phys. 1988. V. 65. P.1473.
7. Marshall W.L. //J.Chem.Eng.Data, 1987. V. 32. P. 221.
8. Marshall W.L., Franck E.U. //J.Phys.Chem.Ref.Data. 1981. V.10. P.295.
9. Gutmann V. Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Springer Verlag , Vien , New York , 1968.