

Povzetek

V delu predstavljam rezultate raziskave entalpij mešanja, razredčilnih entalpij, električne prevodnosti in transportnih števil vodnih raztopin alkalijskih, zemljoalkalijskih in tetraalkilamonijevih soli polianetolsulfonske kisline. Meritve sem izvedla v koncentracijskem območju od 0,001 do 0,2 monomol/L in v temperaturnem območju med 5 °C in 40 °C. Eksperimentalne podatke sem primerjala z izračunanimi na osnovi Manningove elektrostatske teorije. Razlike med izmerjenimi in izračunanimi količinami sem pripisala vplivu specifičnih ali necoulombskih interakcij med poliiionom in protiioni.

Entalpija mešanja raztopin polielektrolita in raztopin alkalijskih (pri $r = 4,6$) in zemljoalkalijskih kloridov (pri $r = 2,3$) pada z naraščajočo standardno entalpijo hidratacije alkalijskih in zemljoalkalijskih protiionov. $\Delta_{\text{mix}}H$ polielektrolita in raztopin TAACl pa nemonotono narašča z naraščajočo $\Delta_{\text{hyd}}H$ TAA⁺ ionov. Zato mehanizma substitucije protiionov s hidrofilnimi in hidrofobnimi protiioni najverjetneje nista enaka. Prav tako Me₄N⁺ ion ne izraža tako močnega hidrofobnega karakterja kot ostali TAA⁺ ioni v homologni vrsti. Po svojih substitucijskih lastnostih je podoben protiionom alkalijske vrste.

Soodvisnost entalpije mešanja in $\Delta_{\text{hyd}}H$ alkalijskih protiionov navaja na sklep, da je necoulombški prispevek k entalpiji mešanja (ali razredčilni entalpiji) povezan s hidratacijo in dehidratacijo protiionov v neposredni bližini poliiiona. $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{nc}}$ raztopin polielektrolitov z raztopinami TAA⁺ soli pa najverjetneje povzročajo toplotni efekti, ki izvirajo iz sprememb urejenosti vode ob hidrofobnih površinah alkilnih verig TAA⁺ protiionov. $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{nc}}$ so sorazmereni razliki navideznih velikosti dodanega in prvotno prisotnega protiiona. Zamenjavo velikega protiiona z manjšim spremlja eksotermni, obratno zamenjavo majhnega protiiona z velikim pa endotermni toplotni efekt. To velikostno pravilo velja za hidrofilne in za hidrofobne protiione kakor tudi za različne vrste polielektrolitov.

Razredčilne entalpije raztopin soli PAS⁻ z zemljoalkalijskimi ioni so malo odvisne od narave protiiona in od temperature ter so bolj eksotermne kot jih napoveduje Manningova teorija. Izrazito bolj eksotermne in odvisne od temperature so razredčilne entalpije TAA⁺ soli polianetolsulfonske kisline. Evidentno je, da pri razredčevanju raztopin TAAPAS k razredčilni toploti veliko prispevajo spremembe urejenosti vode okrog hidrofobnih skupin protiionov.

Iz podatkov za prevodnosti raztopin in transportnih števil polielektrolita sem izračunala deleže prostih Li⁺ in Cs⁺ protiionov v raztopinah LiPAS in CsPAS, ki je v raztopinah PAS⁻ večji kot v raztopinah PSS⁻. Vzrok je verjetno iskati v temu, da se protiioni ne morejo toliko približati PAS⁻ poliiionu kot v primeru PSS⁻.

Povzamem lahko, da sem z analizo eksperimentalnih podatkov termokemičnih in transportnih lastnosti raztopin soli polianetolsulfonske kisline dobila nove in med seboj skladne informacije. Najpomembnejše se mi zdi spoznanje, da so spremembe strukture vode okoli ionov in poliiiona najverjetneje glavni vzrok za specifično obnašanje ionov in dominantno določajo razlike v fizikalnih lastnostih raztopin polielektrolitov.