

**Eldonanto:** Internacia Scienca Asocio Esperantista (ISAE)  
**Ĉefredaktoro:** RNDr. Josef Kavka, CSc., Lužná 7, CS-160 00 Praha 6 — Vokovice, Ĉeĥosl.  
**Redaktoro de la ĥemia kajero:** Ing. Jindřich Novák, CSc.  
**Grafika redaktoro:** Bruĉjo Kasini, «Edistudio», c. p. 213, I-56100 Pisa, Italujo  
**Administranto por la pagipovaj landoj:** «Edistudio», pĉk 12230561, Italujo  
**Administranto por la nepagipovaj landoj:** Dr. Václav Hník, CSc., Fakulta architektury ČVUT, Thákurova 7 — CS-166 34 Praha 6 — Dejvice, Ĉeĥoslovakio  
**Kompostis:** «Composit», via Giordano Bruno 8, I-56100 Pisa, Italujo  
**Enpaĝigis:** «Edistudio», c.p. 213, I-56100 Pisa, Italujo  
**Presis:** Tecnostampa coop r.l., Pisa Italujo

### Reguloj por la aŭtoroj:

1. Verki laŭeble pri sia propra originala esplorado tiel, ke ĝin komprenu eĉ alifakaj sciencistoj;
2. Sendi al la ĉefredaktoro la tekston en 2 ekzempleroj, klare tajpitaj sur maldika papero;
3. Maŝinskribi normallitere en la tajp-areo de 165 mm × 250 mm, kun la liniado 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, t.e. kun 40 linioj surpaĝe;
4. Ĉiun vorton neesperantan substreki ondlinie (por la kursiva komposto), dum rektlinia substreko signifas komposton dikliteran;
5. En la teksto noti lokojn, kie troviĝu eventualaj figuroj;
6. Ne forgesi referenc-liston;
7. Aldoni koncizan resumon en sia gepatra lingvo.

### Estraro de ISAE:

**Prezidanto:** Prof. D-ro Carl Stöp-Bowitz, Camilla Colletts vei 3, N- Oslo 2, Norvegio  
**Vicprezidantoj:** Prof. Sin'itirō Kawamura, 424-7 Kinasyō Huzii, Takamatu, 760, Japanio  
Prof. Vasil Peevski D-ro hc., Gogol 9, BG-1504 Sofia, Bulgario  
**Ĝenerala sekretario:** Inĝ. Christian Darbellay, Jostenallee 45, D-4040 Neuss 1, FRG  
**Sekretario-kasisto:** Prof. Paul E. Kustaanheimo, Danmarks Tekniske Højskole, 040 DIA-E, DK-2800 Lyngby, Danlando  
**Aliaj estraranoj:** S-ro Rüdiger Eichholz, direktoro de TC-ISAE, R.R.I, Bailieboro, Ontario, K0L 1B0, Kanado  
D-ro W.A. Verloren Van Themaat, direktoro de IC-ISAE, Volkerakstraat 38f, NL-1079 XT Amsterdam, Nederlando  
D-ro Josef Kavka CSc., Lužná 7, CS-160 00 Praha 6 — Vokovice, Ĉeĥoslovakio  
S-ro Bruĉjo Kasini, c. p. 213, I-56100 Pisa, Italujo  
D-ro Václav Hník CSc., Podjavorinské 1609/6, CS-149 00 Praha 4 — Chodov, Ĉeĥoslovakio  
D-ro Gerhard Kalckhoff, Schuckertstraße 14/XI, D-8000 München 70, F.R. Germanio

## Ekvilibras kaj transportaj ecoj de altgrade koncentritaj akvo-solvaĵoj

Zdeněk Kodejš — Jindřich Novák (Ĉeĥoslovakio)\*

### 1. Enkonduko

Studado okupiĝanta pri solvaĵoj de elektrolitoj apartenis ĉiam al gravaj sferoj de esplorado de fizika ĥemio. Senĉese amasiĝanta nombro da eksperimentaj datoj kaj scioj naskis strikte specialigitajn fakojn de esplorado kiel ekz. studado de la ĥemia kinetiko, meĥanismo de ĥemiaj reakcioj, de spektroj aŭ termodinamikaj aŭ transportaj ecoj de la sal-solvaĵoj. Pli detalan dividon de tiu ĉi parto de fizika ĥemio ja ne estigas sole la uzitaj eksperimentmetodoj. Pli grave estas dispartigi studtemojn laŭ koncentriteco de solvitaj saloj. Tio kondukas al mezurado kaj interpretado de transportaj kaj termodinamikaj ecoj de diluitaj aŭ koncentritaj solvaĵoj kaj al estiĝo de la fizika ĥemio de fanditaj senakvaj saloj. Bedaŭrinde tiuj ĉi sferoj evoluis plejparte tute aŭtonome, senkonsidere al reciprokaj interrilatoj.

Unu el la ĉefaj taskoj de la fizika ĥemio estas klarigo de la problemoj, kia estas strukturo de la speciala likvaĵ-klaso, nome de akvosolvaĵoj de saloj. Pro eksterordinare komplika tasko oni dediĉis la plej grandan klopodon al studado de la limtipo de elektrolit-solvaĵoj, ĉe kiuj oni povis almenaŭ unue aproksimante apliki vicon da simpligaj supozoj, elirantaj el superregado de unu speco de interagaj ĉe partikloj de solvaĵo.

### 2. Koncentritec-regionoj

Ekzistas du bazaj tipoj da elektrolitoj — nome la diluitaj solvaĵoj de saloj kaj la fanditaj saloj — kaj konsekvence ankaŭ du grupoj de modeloj kaj teorioj klarigantaj ties ecojn.

\* inĝenieroj, kandidatoj de ĥemiaj sciencoj, Ústav anorganické chemie, Československá akademie věd, Majakovského 24, 160 00 PRAHA 6.

La modeloj de diluitaj elektrolit-akvosolvaĵoj eliras el imago, ke ekzistas ŝargitaj sferoformaj jonoj en homogena kontinuo, kiu havas difinitan dielektrikan konstanton. Plej kutima ĝenerale akceptata modelo de la fanditaj senakvaj saloj estas bazita sur imago, ke ekzistas iom detruita jona kristalkrado, en kiu estis certa grado de disordigo enigita dum ties faza transiro el la kristala al la likva stato. Tiu manifestiĝas antaŭ ĉio kiel malapero de ordigo de distanc-atingo.

Neceson studadi sistemojn, kies koncentriteco troviĝas inter la menciitaj du limoj, diktas antaŭ ĉio praktikaj industriaj interesoj. Multaj industriaj procedoj estas efektivigataj en akvosolvaĵoj kaj el tiuj oni kutime ankaŭ izolas rezult-produkton. Memkomprene oni klopodas labori kun solvaĵoj laŭeble plej koncentritaj. Dum izolado de solida fazo el ili, oni laboras surlime de ekzistado de likva stato. Oni kreis nombron da modeloj, kiuj servas por ekkompreni ecojn de la koncentritaj salsolvaĵoj, tamen ties aplikebleco estas plejparte limigita en regiono de difinita koncentriteco aŭ por certa fizika eco.

En intervalo de la koncentriteco inter la pura akvo kaj fandita salo ekzistas punkto, en kiu la akvo-solvaĵo jam ne plu estas solvaĵo de salo kaj tiu estiĝas la fandita salo entenanta akvon kiel solvitajn substancojn. El la praktika vidpunkto estas utile dispartigi la tutan regionon de koncentritecoj inter pura akvo kaj fandita salo en kelke da karakterizaj sferoj. Laŭ *Braunstein (1971)* oni povas dividi la tutan amplekson de la koncentritecoj de salsolvaĵoj en kvar subregionojn:

### 2.1. Malkoncentritaj salsolvaĵoj

Temas pri regiono de malkoncentritaj akvosolvaĵoj, por kiuj validas la lima leĝo de *Debye-Hückel*, t.e. de la pura akvo ĝis la koncentriteco de saloj  $c = 0,001 \text{ mol. d}^{-3}$ . Tio validas por plejmulto el la elektrolitoj. La ĵus menciita koncentriteco respondas al la valoro  $x_{\text{salto}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$  en la skalo de la molaraj frakcioj. La modelo de *Debye-Hückel* anstataŭigas malkoncentritan solvaĵon per aro de sferoformaj simetriaj jonoj, kies diametro estas konstanta, ĉirkaŭataj per jona atmosfero, kiu troviĝas en dielektrika kontinuo. La rilato derivita surbaze de tiu ĉi modelo priskribas termodinamikajn ecojn de altgrade malkoncentritaj jon-solvaĵoj (t.e. koncentriteco-korelacio de aktiveco-koefficientoj de solvitaj saloj kaj kun ili ligitaj lim-leĝoj de la interdifuzado, de elektra konduktiveco kaj viskozeco). La *Debye-Hückel*-derivado (1923) bazita sur rilatigo de ŝanĝo de gibsa libera energio, kiun kaŭzas kulombaj in-

teragoj, kondukas al konata ekvacio:

$$\ln \gamma_s = -A \sqrt{c} / (1 + Ba \sqrt{c}) \quad (1)$$

kiu rilatigas aktiveco-koefficientojn de disociitaj saloj kaj la volumenan koncentritecon  $c$ .  $A$ ,  $B$  kaj  $a$  estas konstantoj.

### 2.2. Meze koncentritaj salsolvaĵoj

Regiono de meze koncentritaj solvaĵoj estas plej ofte matematike priskribata surbaze de la disvolvita teorio de *Debye-Hückel*. Oni faris multajn provojn pliampleksigi ties validecon en la sferon de pli grandaj koncentritecoj. La plej kutima procedo dependas en pliigo de nombro da termoj en la ekvacio (1) aŭ en la ekvacioj derivitaj de ĝi. En la koncentritaj solvaĵoj de saloj oni devas respekti interagojn de jonoj kun akvo-molekuloj, kiuj senpere ĉirkaŭas ilin. Unu el sukcesaj provoj pri la matematika priskribo de tiu ĉi koncentriteco-regiono estas la teorio de *Stokes* kaj *Robinson (1948)*. Tiuj ĉi aŭtoroj derivis sekvantan ekvacion por elkalkuli aktiveco-koefficienton ĉe elektrolit-solvaĵoj:

$$\log \gamma_s A \mid Z_1 Z_2 \mid I^{0.5} / (1 + dBI^{0.5}) - (h_s/v_s) \log a_w - \log (1 + 0,018(v_s - h_s)m_s) \quad (2)$$

kie  $A$  kaj  $B$  estas konstantoj por ekvacio de *Debye-Hückel*, v. ekvacion (1);  $Z_1$ ,  $Z_2$  estas absolutaj valoroj de produkto de ŝarĝoj ĉe katjono kaj anjono por respektiva elektrolito,  $I$  estas jon-forto ( $I = 0,5 \sum Z_i^2 m_i$ ,  $m_i$  estas la molaleco de jono  $i$ ),  $d$  parametro, kiu karakterizas grandecon de la jono,  $h_s$  kaj  $v_s$  estas hidratecaj numeroj kaj nombro da jonoj en 1 molo de la elektrolito,  $a_w$  estas aktiveco de akvo kaj  $m_s$  molaleco de la salsolvaĵo. La ekvacio entenas sole du parametrojn,  $d$  kaj  $h$ , kiuj devas esti elkalkulitaj el korelacio inter koncentriteco kaj aktiveco.

Derivado de tiu ĉi ekvacio baziĝas sur la supozo, ke hidrateca numero ĉe la elektrolito estas sendependa de ties koncentriteco. Tiu ĉi supozo ja ne estas plenumita por pli altgradaj elektrolit-koncentritecoj kaj la ekvacio (2) ne sekvas adekvate korelacion de koncentriteco kaj aktiveco-koefficientoj. Ĉe pli altgradaj koncentritecoj, la najbaraj jonoj kun ŝarĝo egalsigna konkuras por akvomolekuloj okaze, ke ties nombro estas malpli alta ol respondas al satigo de ties hidrat-sferoj. Grado de jon-hidrateco kompare al malkoncentritaj solvaĵoj malpliĝas. Kalkulante aktiveco-koefficientojn de solvento, por tiuj ĉi solvaĵoj ni devas konsideri ankaŭ jenajn fenomenojn. Supozante, ke validas hidrateca modelo, oni povas distingi du «tipojn» de la akvomole-

kuloj. La unuaj estas firme ligitaj kun jonoj, kaj la ceteraj funkcias kiel «solvento». De tiu ĉi imago eliras ekz. *Nesbitt (1982)* ĉe derivado de la ekvacio esprimanta korelacion inter la koncentriteco kaj aktivec-koeficientoj pli precize ol la ekvacio de *Stokes-Robinson*.

Ĝis nun ni en nia ekspliko eliris de la ekvacio de *Debye-Hückel*; tamen plialtigante la sal-koncentritecon, oni iom post iom troviĝas en la sfero, kie oni jam ne plu povas paroli pri ekzistado de solvento; kreado de la teorio surbaze de tiu laŭ *Debye-Hückel* ne plu eblas.

### 2.3. Regiono de fanditaj hidratoj

Tiamaniere oni kutime nomas pluan intervalon sur la koncentritec-skalo malgraŭ tio, ke tiu ĉi termino ne estas tute ekzakta, ĉar la strukturo kaj maniero de kunordigado de la akvo-molekuloj en la solida aŭ la likva fazoj (fandaĵo) ne necese devas esti identaj. Tiuj ĉi koncentritaj solvaĵoj estas foje nomitaj «akvofandaĵoj». Ties karakteriza trajto estas malgranda enhavo de akvo, kiu ne sufiĉas por plena satigo de la unua hidrat-sfero ĉe jonoj; tial oni konsideras ilin kompleksaj katjonoj  $M(H_2O)_n^{m+}$ . Se la akvo-kvanto ne sufiĉas jam por kompletigi hidrat-sferojn ĉirkaŭ la jonoj, ekestas redistribuado de la akvo inter la katjonoj kaj anjonoj. Interpretante ecojn de tiu ĉi grupo de solvaĵoj, oni konsideru ekziston de senperaj interagoj inter jonoj kiel en la fanditaj saloj. Sekve de tio, adekvata priskribo de ĉi sistemoj ne eblas sen konsidero de interagoj de la tipoj jono-jono, jono-akvo aŭ akvo-akvo. Analogece inter fanditaj hidratoj kaj senakvaj jon-fandaĵoj estas aplikita por interpretado de ties termodinamikaj kaj transportaj ecoj. Utilec-pruvojn por tiu ĉi procedo oni povas trovi en verkoj de *Braunstein-Braunstein-Hardesty 1970; Braunstein 1971*, kiuj montris uzeblecon de kvazaŭ-krada modelo de fanditaj saloj ĉe interpretado de asociaj ekvilibroj en tiel altgrade koncentritaj akvosolvaĵoj.

Eksterordinaran atenton dediĉis *Jain, Gaur, Islam* kaj kunlaborantoj al solvaĵoj, kiuj estiĝas post fandiĝo de solidaj hidratoj, en kiuj eventuale estas solvitaj pluaĵ neorganikaj saloj. La menciitaj aŭtoroj publikigis grandan nombron da verkoj, kiuj temas pri volumenaj aŭ transportaj ecoj de tiuj ĉi sistemoj. Ni listigas ĉi tie sole iujn el ili kiel ekzemplojn (*Islam — Khan — Kumar — Ahmad — Singh 1981; Gupta — Sharma — Gaur 1980; Jain 1978 — Sharma — Jain — Gaur 1978; Islam — Ismail 1976; Jain — Tamamushi 1980*).

Malalta fandiĝ-temperaturo ĉe hidratoj, ties kapablo solvi egan kvanton de pluaĵ similstrukturaj saloj kaj simileco de ties ecoj al ecoj de fandaĵoj el

senakvaj saloj ebligas realigi vicon da eksperimentoj el regiono de fandaĵoj sen tio, ke oni devas solvi problemojn ligitajn kun laboro ĉe alta temperaturo.

### 2.4. Fanditaj saloj

Se la akvo-koncentriteco en la sistemo malkreskas sub la nivelon de 1 mol-%, oni povas konsideri la sistemon fandita salo entenanta solvitan gason. Por priskribi aktivec-korelacion de akvo rilate ties koncentritecon, *Robinson* kaj *Stokes (1948)* aplikis sukcese analogon de la modelo priskribanta absorbadon de gasoj sur la surfaco de la solida fazo (*Brauner — Emmet — Teller 1938*). Estas interese, ke tiu ĉi simpligita aliro utilas eĉ por la sistemoj menciitaj en la antaŭaj ĉapitroj (*Braunstein — Braunstein 1971; Sangster 1978*).

Evidentas, ke la prezentita divido de la solvaĵoj estas sole formala kaj oni proponis ĝin, por simpligi diskutadon pri ecoj de salsolvaĵoj en la tuta amplekso de la koncentritecoj, do de la pura solvento (ekz. akvo) ĝis la senakva fandita salo. Oni faris kelkajn provojn por krei unuigitan teorion kaj modelon, tamen tiuj ĉi provoj estis sole parte sukcesaj kaj temis sole pri iuj el ties ecoj (*Pitzer 1980; 1981*). Montriĝas ja tute unusignife, ke plejparto de la koncentritec-intervalo, kie ekzistas la salsolvaĵoj, povas esti priskribita surbaze de la teorioj aplikataj por jon-fandaĵoj subkondiĉe, ke oni konsideras influon de la akvo sur iliajn strukturojn.

Ekperimentaj rezultoj akiritaj ĉe studado de la salsolvaĵoj respondas plejparte al sekvantaj imagoj pri ties strukturo. La fanditaj saloj formas jonan kradon, konsistantan el pluse kaj minuse ŝargitaj partikloj kun certa grado de malordigo. La akvo-molekuloj aldonitaj en tiun ĉi sistemon situas en vakaj interkradaj lokoj kun responda orientiĝo de protonoj al la anjonoj kaj de la liberaj elektronoj al katjonoj. Evidentas, ke ĉiuj akvo-molekuloj ĉeestantaj en tia sistemo, estas influataj per forta jona-kampo, kiu superregas reciprokajn interagojn de akvo-molekuloj. La strukturo de solvaĵoj bazita sur alternado de partikloj, kies ŝargoj estas inversaj, restas konservitaj eĉ en koncentritaj solvaĵoj, tamen ombrofenomeno de akvomolekuloj ebligas neglekti la fortojn de la distanca atingo (kulombaj fortoj) kaj konsideri sole la fortojn de la proksima atingo, kiuj rilatas al ecoj de solvento. En altgrade koncentritaj solvaĵoj la plej signifoplenaj estas interagoj inter la jonoj kaj la molekuloj de solvento. Relativa grandeco de diversaj tipoj de la fortoj de la proksima atingo, t.e. hidratigo, kompare al la ceteraj fenomenoj determinas korelacion inter koncentriteco kaj ceteraj ecoj de la solvaĵoj. Influan

de la fortoj de distanca atingo necesas eksplicite konsideri sole en diluitaj solvaĵoj kaj en la solvaĵoj kun nesimetria situo de jonoj. La principo de alternantaj ŝargoj restas en solvaĵo konservita preskaŭ ĝis la regiono de diluitaj salsolvaĵoj, kie tiu ĉi ŝemo ne plu validas kaj la jonoj estas preskaŭ hazarde distribuidaj. Tiun ĉi lastan koncentritec-intervalon priskribas la teorio de *Debye-Hückel*.

### 3. Transportaj ecoj de elektrolit-solvaĵoj

Transportaj ecoj, inter kiujn oni envicigas viskozecan (eventuale fluidecon  $\varphi = I/\eta$ ), elektro-konduktivecon (specifan  $K$  aŭ molaran  $\Lambda$ ) kaj difuz-koefficienton  $D$ , donas utilajn informojn pri strukturo de la elektrolitoj, ĉar grandeco de la migrantaj partikloj kaj aktivad-energio por ties movo estas ligitaj kun la strukturo kaj interagoj en la solvaĵo. Bedaŭrinde rilato inter makro-ecoj (ekz. viskozeco aŭ elektro-konduktiveco) kaj la strukturo de solvaĵoj ne estas simpla kaj eksplicita. Tio kaŭzas, ke multaj konkludoj faritaj surbaze de studado de transportaj ecoj havas parte spekulativan karakteron kaj restas ofte sur la nivelo de komparado.

Formulado de transporta meĥanismo ne povas esti bazita sole sur la termodinamiko de neinvertigeblaj procesoj. Eksperimentajn datojn ne eblas interpreti sen apliko de hipoteza struktur-modelo. Kompara esplorado de transport-ecoj kun spektroskopaj metodoj donu informojn pri la struktur-elementoj en estiĝanta fandaĵo aŭ salsolvaĵoj. Tamen tio ne sufiĉas por ekkompreno de mikrokineta transport-meĥanismo. Novajn atingaĵojn oni atendas de komputora simulado de transportaj procesoj. Tiuj ĉi metodoj estas evoluigataj lastatempe.

Ekzakta kalkulado de transportaj solvaĵ-karakterizoj kaj ekzakte statistika-matematika priskribo de salsolvaĵoj restas ankoraŭ tasko por estonteco, tamen diversaj modeloj kaj sur ties bazo derivitaj ekvacioj povas esti utiligataj por elkalkuli kaj kompari transportajn kaj volumenajn ecojn de elektrolitoj jam nun.

Nia eksperimenta agado fokusiĝis en la regiono de altgrade koncentritaj akvo- aŭ neakvo-solvaĵoj, t.e. en la koncentritec-regiono 2.3. Malgraŭ tio, ke dum lastaj jaroj oni akiris amason da eksperimentaj indikoj kaj realigis esperigajn industriajn aplikojn de tiuj ĉi solvaĵoj kaj ke ne mankas klopodoj akiri novajn indikojn pri strukturo de tiu ĉi klaso de likvaĵoj, tiu ĉi koncentritec-regiono estas ĝis nun relative ne tre priskribita teorie.

Nian intereson vekis sistemoj, kies fandpunkto estas sufiĉe malalta, por ke

ni evitu komplikajn aparatojn ĉe eksperimentado. Elekton de akvo kiel solvento motivas antaŭ ĉio praktikaj kialoj malgraŭ tio, ke ĝi rilate sian strukturon kaj ecojn, ne estas la plej simpla solvento. Ĉe pli alta temperaturo akvo estas tre reagiva kun multaj substancoj. En plimulto de niaj eksperimentaj studoj ni eliris de nitratoj, kiuj kutime estas sub la temperaturo  $100^\circ \text{C}$  rilate la akvon ĥemie pli stabilaj ol ekz. ĥloridoj. Ofte ni ankaŭ primezuris la temperaturon de vitro-transiroj de la solvaĵoj,  $T_g$ .

Ekzistas kelke da problemoj, kiuj estas plej ofte diskutataj en tiu ĉi sfero. Inter tiujn apartenas:

- temperatur-korelacio de viskozeco aŭ elektro-konduktiveco super la temperaturo de likviduso kaj sub tiu ĉi temperaturo, en la metastabila subfridig-regiono,
- koncentritec-korelacio de viskozeco kaj elektra konduktiveco,
- rilatoj inter la transportaj fenomenoj kaj karaktero de solvita salo,
- rolo de solvento en transport-proceso,
- rilato inter asociaj ekvilibroj en la studata sistemo kaj transportaj ecoj.

La rezultoj akiritaj ĉe eksperimentado pri temperatur-dependeco de viskozeco kaj elektra konduktiveco montris klare, ke transportaj ecoj de likvaĵoj dum ties fridigado sub la temperaturon de solidiĝo ne aperigas ajnajn diskontinuojn ĉe temperatur-korelacio de studataj solvaĵoj. La subfridigitaj solvaĵoj do ne estas, el la vidpunkto de la transportaj kaj volumenaj ecoj, io eksterordinara.

Karakteriza eco de plimulto el altgrade koncentritaj solvaĵoj estas ties facila subfridigebleco kaj nearĥenia kondukado, t.e. nelineara korelacio inter  $\ln w$  ( $w$  estas viskozeco aŭ elektra konduktiveco) kaj reciproka absoluta temperatura ( $1/T$ ). Unu el la plej konataj korelacioj inter temperaturo kaj  $\ln w$  estas la empiria ekvacio de *Vogel-Tammann-Fulcher* (aŭ mallonge *VTF*-ekvacio) (*Vogel 1921; Tammann - Hesse 1926*):

$$w = A \exp(B/(T - T_0)) \quad (3)$$

aŭ ties modifita versio derivita surbaze de imagoj de *Cohen* kaj *Turnbul* pri redistribuado de libera volumeno kaj modifita ekvacio de *Doolittle* (*Islam - Ismail 1975*):

$$w = A' \exp(B'/(V - V_0)) \quad (4)$$

kie  $A$ ,  $B$ ,  $T_0$ ,  $A'$ ,  $B'$  kaj  $V_0$  estas empiriaj konstantoj. Iujn el ili ( $T_0$ ,  $V_0$ ) oni konsideras esti ligitaj kun termodinamikaj aŭ strukturaj grandoj, kiuj karakterizas la solvaĵojn.

Tiuj ĉi simplaj ekvacioj malsukcesas ĉe priskribado de temperatur-korelacio de transport-ecoj de solvaĵoj en la intervalo de ties ekzistado ĝis la temperaturo de la vitrotransiro  $T_g$ , ĉar proksime de  $T_o$  iuj solvaĵoj denove kondutas arhenie, kiel oni pruvis eksperimente. Por klarigi tiun ĉi konduton oni proponis la t.n. medio-relaksacian modelon (= *environmental relaxation model ERM*) (Simmons - Macedo 1971), kiu kondukas al kvinparametra ekvacio, tamen por analizo de temperatur-korelacio de la transportaj ecoj ĝi taŭgas sufiĉe precize en malpli granda temperatur-intervalo ol la triparametraj ekvacioj.

Oni eksciis, ke aktivad-energio de transportaj procesoj ( $R d \ln w/d (1/T)$ ) pligrandiĝas, se sinkas la temperaturo kaj kreskas solvaĵ-koncentriteco. Ĝenerale validas, ke  $E\eta > E\lambda$ . Tio atestas pri diferencaj meĥanismoj de ambaŭ transportaj procesoj. Ĉe elektra konduktiveco partoprenas la plej moveblaj eroj de solvaĵo. Kontraste, viskozeco rilatas verŝajne ecojn de solvaĵo kiel la tuto, ĉar izolita movo de solvaĵ-partikloj, kies ŝargo diferencas, ne eblas rilata la postulaton de elektron-neŭtraleco.

Unu el la bazaj problemoj en tiu ĉi sfero de esplorado estas interpretado de koncentritec-korelacio de transportaj ecoj ĉe koncentritaj solvaĵoj. *Angell (1966)* eliris en siaj rezonadoj el la teorio de libera volumeno kaj proponis la ekvacion:

$$1/\eta = A \exp(-k/(N_o - N)) \quad (5)$$

bazitan je supozo, ke validas la ekvacio *VTF* v. (3) en la tuta koncentritec-intervalo, ĉe kiu ekzistas la solvaĵo je difinita temperaturo.  $A$ ,  $k$  kaj  $N_o$  estas parametroj, el kiuj  $N_o$  (ekvalento.  $1^{-1}$ ) estas koncentriteco, ĉe kiu la parametro  $T_o$  el *VTF*-ekvacio egalas al temperaturo de izotermo.

Surbaze de publikigitaj datoj kaj niaj propraj eksperimentaj rezultoj, ni proponis kaj pruvis validecon de korelacio inter la viskozeco, temperaturo kaj koncentriteco de altgrade koncentritaj solvaĵoj, kiu estas aplikebla kaj en la regiono super, kaj sub la likvidus-temperaturo, kies formo estas jena:

$$\ln \eta = A + (B_1 + B_2 x)/(T_1 - T_2 x) \quad (6)$$

El tiu ĉi kvinparametra ekvacio (*Sláma — Kodejš 1979*) oni povas akiri per simpla adapto koncentritec-korelacion por kalkuli temperaturon ĉe difinita viskozeco:

$$T = C + Dx \quad (7)$$

( $A$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $T_1$  kaj  $T_2$  estas konstantoj). La viskozecan de subfridigitaj likvaĵoj oni ĉe la temperaturo  $T_g$  konvencie konsideras esti  $10^{12} - 10^{13}$  Pa.s. Aplikante tiun ĉi valoron en la ekvacio (6), ni venas al korelacio inter la koncentriteco kaj temperaturo de vitro-transiro, kiun oni povas kompari kun eksperimentaj datoj. Diferenco inter la elkalkulitaj kaj primezuritaj valoroj estis akceptebla ĉe solvaĵoj de  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Mg(CH_3COO)_2$ ,  $Ca(NO_3)_2 + CaCl_2$ . Ĉe iuj pluaj sistemoj estis diferenco inter eksperimentaj kaj elkalkulitaj valoroj malpliigebla per enigo de termo  $A = A_1 + A_2 x$ .

La ekvacio (6) permesas paraleligi ampleksajn arojn da aksperimentaj datoj kaj surbaze de trovitaj parametro-valoroj ankaŭ elkalkuli valorojn de viskozeco eĉ en metastabila subfridig-regiono, kie eksperimente oni povas determini ilin jam nefacile aŭ kie tio entute ne eblas rilate la mallongan induktperiodon de kristaliĝo. Estas grave scii valorojn de viskozeco en tiu ĉi regiono por klarigi meĥanisman de kristaliĝo ĉe subfridigitaj solvaĵoj. Tio necesas por ekkompreno de ekzistad-kondiĉoj ĉe subfridigitaj solvaĵoj.

El la industria sperto (vitrofabrikado) oni scias, ke ne simplaj, sed multkomponentaj sistemoj estas pli facile subfridgeblaj kaj tiel ankaŭ vitrigeblaj. Vitrigebleco de tiuj ĉi sistemoj dependas de ties viskozeco. *Uhlmann (1972)* konsideras malkoncentritec-limo de vitrigemo la koncentritecon de likvaĵo, ĉe kiu la solvaĵ-viskozeco ĉe la temperaturo de solidiĝo egalas al 0,01 Pa.s) kaj tial ni orientis nian atenton al determino de influo, kiun havas aldono de tria komponanto en la binarajn sistemojn de la akvo + salo (la sal-koncentriteco estas konstanta) sur solvaĵ-viskozecan. La studon ni komencis ĉe determino, kiel efikas aldono de  $CaCl_2$ ,  $CaBr_2$  kaj  $CaI_2$  al tre bone trastudita sistemo  $Ca(NO_3)_2 + H_2O$ . La rezultoj montris (*Kodejš - Sláma 1981*), ke viskozeco de la ternaraj sistemoj estas en ĉiuj okazoj pli alta ol en la binaraj malgraŭ tio, ke la globforme nesimetria nitrat-jono estas anstataŭigata per la globforme simetria halogen-jono.

La aldono de  $KNO_3$  en pli supre traktita sistemo (do anstataŭigo de  $Ca^{2+}$ -jono per jono  $K^+$ ) viskozecan malpliigas (*Skokánek 1975*).

Rilate la valorojn de jon-diametroj en kristaloj kaj la diametrojn de hidratiĝintaj jonoj (*Nightingale 1959*) tiuj ĉi rezultoj pravigas supozon, ke en la sfero de altgrade koncentritaj solvaĵoj hidratiĝas antaŭ ĉio la katjonoj. Plue tio montras, ke necesas krei strukturan modelon por taksu influon de aldonaĵoj sur viskozecan de tiuj ĉi sistemoj. Kreante tiun ĉi modelon, oni devas konsideri forton kaj karakteron de interagoj inter unuopaj jonoj kaj molekuloj de akvo, ĉar tiuj determinas plejparte transportajn ecojn en la regio-

no de altgrade koncentritaj solvaĵoj.

Unu el la fontoj de informoj pri la forto de tiuj ĉi interagoj estas rezultoj akiritaj ĉe studado de la vapor-tensio ĉe altgrade koncentritaj solvaĵoj, esprimitaj en la formo de la t.n. energi-transporto  $E_{tr}$  ( $= E_a - E_i$ ), t.e. energio necesa por transporti la akvon el volumena akvo-fazo en ties senfine diluitan solvaĵon en senakva salo (Sacchetto — Kodejš 1982; Braunstein — Braunstein 1971; Abraham — Sangster 1979).

Kiel ni jam diris, la akvo ne estas la plej simpla solvento, havante specifan strukturon, kiu detruigās post aldono de iu salo surbaze de ekvilibro inter la diverspecaj fortoj kaj surbaze de la sferaj faktoroj. Por kompreni la ĝenerajn leĝojn de la altgrade koncentritaj solvaĵoj necesos kompari konduton de solvaĵoj de saloj en akvo al tiuj en neakvo-solventoj kaj konsideri fizikajn-ĥemiajn karakterizojn de diversaj solventoj. Pri tio okupiĝas sciencistoj en diversaj laborejoj.

### Termin-klarigoj

**Arhenia** (konduo de solvaĵo): Sistemo kondukas arhenie, se ĝia temperatur-korelacio de transportaj ecoj  $w$  (t.e. viskozeco, elektro-konduktiveco k.t.p.) estas esprimebla helpe de la t.n. arhenia ekvacio ( $w = A \cdot \exp.(-B/RT)$ );  $A, B$  kaj  $R$  estas konstantoj,  $T$  absoluta temperaturo. Noto: Swante Arrhenius estis fama sveda ĥemiisto.

**Hidratigi:** fari, ke ĉirkaŭ respektiva jono troviĝu plimalpli forte elektrostati-ke ligitaj molekuloj de akvo.

**Hidrat-sfero:** Spaco ĉirkaŭ respektiva jono, kie tiu plimalpli elektrostati-ke ligas molekulojn de akvo. Spacon, en kiu molekuloj de akvo rekte najbaras kun respektiva jono, oni nomas **unua hidrat-sfero**.

**Molo:** kvanto de substanco en sistemo, kiu entenas tiom da bazaj unuoj, kiom da karbon-atomoj estas en 0,012 kg (precize) da karbono 12. La baza unuo devas esti specifita kaj ĝi povas esti atomo, molekulo, jono, elektrono k.s., aŭ ĝi povas esti grupo el tiaj partikloj.

**Molaleco:** nombro da moloj de la solvita substanco en 1 kg da solvento. Unuo por molaleco estas molo/kg.

Molara fra kcio  $x_i = n_i / (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i + \dots + n_s)$ , kie  $s$  estās nombro da ĉiuj sistem-konsistaĵoj (inklude la solventon),  $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_s$  estas mas-kvantoj de la konsistaĵoj 1, 2, 3, ...,  $i$ , ...,  $s$  en la sistemo.

**Molaraj procentoj** (Mol-%) = (molara frakcio)  $\cdot 100$

**Solvento** = Cs: rozpouštědlo, En: solvent, Fr: (dis)solvant, It: solvente. La termino **solvilo** (PIV) pli eble taŭgas por ilo ol por substanco.

### Referencoj

- Abraham, M.C. — Abraham, M. — Sangster, J. (1979): Vapor Pressure of Aqueous Solutions of (Ag, Tl, Cs)NO<sub>3</sub> at 98,5° C. — *J. Solution chem.* 8, 647.
- Angell, C.A. (1966): Free Volume-Entropy Interpretation of the Electrical Conductance of Aqueous Electrolyte Solutions in the Concentration Range 2 — 20 N. — *J. Phys. Chem.* 70, 3988.
- Braunstein, H. — Braunstein, J. (1971): Isopiestic Studies of very Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions of LiCl, LiBr, LiNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub> + CsNO<sub>3</sub>, and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + CsNO<sub>3</sub> at 100 to 150° C. — *J. Chem. Thermodynamics* 3, 419.
- Braunstein, H. — Braunstein, J. — Hardesty, P.T. (1973): Hydration and Association Equilibria in Molten Salts Containing Water. III. The Association of Cadmium Ion with Bromide in the Solvent Calcium Nitrate — Water. — *J. Phys. Chem.* 77, 1907.
- Braunstein, J. (1971): Ionic Interaction, Ed. Petrucci, S., Academia Press, New York.
- Braunauer, S. — Emmett, P.H. — Teller, E. (1938): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. — *J. Am. Soc.* 60, 309.
- Debye, P. — Hückel, E. (1923): The Theory of Electrolytes. I. Lowering of Freezing Point and Related Phenomena. — *Physik. Z.* 24, 185.
- Gupta, S. — Sharma, R.C. — Gaur, H.C. (1980): Volumetric Properties of Molten Hydrated Salts. 4. Calcium and Cadmium Nitrate Tetrahydrate with Silver Nitrate. — *J. Chem. Eng. Data* 25, 232.
- Islam, N. — Ismail, K. (1975): Density, Viscosity and Conductance of Molten Calcium Nitrate — 3.99 Water — Potassium Thiocyanate Systems. — *J. Phys. Chem.* 79, 2100.
- Islam, N. — Ismail, K. (1976): Temperature and Composition Dependence of Transport Properties of Cobalt (II) Chloride — Calcium Nitrate Tetrahydrate Melts. — *J. Phys. Chem.* 80, 1929.
- Islam, N. — Khan, M.M. — Kumar, S. — Ahmad, M. kaj Sigh K.P. (1981): Fluidities and Conductances in Molten Hydrates. — *Indian J. Chem.* 20A, 1082.
- Jain, S.K. (1978): Density, Viscosity and Surface Tension of Some Single Molten Hydrated Salts. — *J. Chem. Eng. Data* 23, 170.
- Jain, S.K. — Tamamoshi, R. (1980): Solution Properties of the Molten Hydrates of Zinc Nitrate. — *Can. J. Chem.* 58, 1697.
- Kodejš, Z. — Sláma, I. (1981): Viscosity of Calcium Nitrate — Calcium Iodide Hydrated Melts. — *Chem. Zvesti* 35, 507.
- Nightingale, E.R. (1959): Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. — *J. Phys. Chem.* 63, 1381.
- Nesbitt, H.W. (1982): The Stokes and Robinson Hydration Theory. A Modification with Application to Concentrated Electrolyte Solutions. — *J. Solution Chem.* 11, 415.
- Pitzer, K.S. (1980): Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts. — *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2902.
- Pitzer, K.S. (1981): The Treatment of Ionic Solutions over the Entire Miscibility Range. — *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85, 952.
- Sacchetto, G.A. — Kodejš, Z. (1982): Water Solubility in Molten-salt Mixtures. A Theory for selective Ionic Hydration. — *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 78, 3529.
- Sangster, J. M. (1978): Vapour pressures of Aqueous Solutions of (Ag, Tl, Cd)NO<sub>3</sub> at 98,5° C. I. Braunauer — Emmett — Teller izoterms. — *Can. J. Chem.* 56, 348.
- Sharma, R.C. — Jain, S.K. — Gaur, H.C. (1978): Additivity of Volumes in Hydrated Melts: Mixtures of Calcium and Cadmium Nitrate Tetrahydrates with Ammonium Nitrate. — *J. Chem. Eng. Data* 23, 72.
- Simmons, J.H. — Macedo, P.B. (1971): Analysis of Viscous Relaxation in Critical Oxide Mixtures. — *J. Chem. Phys.* 54, 1325.

- Skokánek, M. (1975): *Thesis, Inst. of Inorg. Chem. ČSAV, Praha.*
- Sláma, I. — Kodejš, Z. (1979): *Temperature and Composition Dependence of the Viscosity of Highly Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions. — J. Solution Chem. 8, 801.*
- Stokes, R.H. (1948): *Ionic Hydration and Activity in Electrolyte Solutions. — J. Am. Chem. Soc. 70, 1870.*
- Uhlmann, D.R. (1972): *A Kinetic Treatment of Glass Formation. — J. Non-Cryst. Solids 7, 337.*
- Tammann, N. — Hesse, W. (1926): *The Dependence of Viscosity upon the Temperature of Supercooled Liquids. — Z. Anorg. Allg. Chem. 156, 245.*
- Vogel, H. (1921): *The Law of the Relation between the Viscosity of Liquids and the Temperature. — Phys. Z. 22, 645.*

## Rovnovážné a transportní vlastnosti vysoce koncentrovaných vodných roztoků

Rovnovážné a transportní vlastnosti vodných roztoků jsou ovlivňovány jak interakcemi mezi molekulami vody, tak interakcemi iontů rozpuštěných solí s molekulami vody. Podíl obou typů interakcí na vlastnostech roztoků závisí na koncentraci rozpuštěných solí v roztoku. Je diskutován vliv struktury roztoků na jejich základní termodynamické a transportní vlastnosti. V přehledu jsou uvedeny modely používané k odvozování vztahů mezi vlastnostmi systémů sůl-rozpouštědlo v oblasti koncentrací ředěných roztoků až po bezvodé solné taveniny. Je diskutována otázka podchladičnosti těchto roztoků v souvislosti s jejich transportními vlastnostmi.

Alven-dato de la manuskripto: 31.3.1983

## Angla-Esperanta telekomunika vortaro

La verkon eldonis la aŭtoro *Christian Bertin*, okaze de **Monda Komunika Jaro** (1983), proklamita de Unuiĝinta Naciaro. La 72-paĝa blukovrila libreto estas produktita per redukta fotokopiado de A4-formata originalo al la formato A5.

La vortaro entenas pli ol 1600 terminojn ne nur por fakuloj, ĉar ĝi enhavas ankaŭ la kutimajn vortojn uzatajn en telekomunikado inter aparatoj kaj personoj.

Apendice troviĝas interesaj tabeloj, ekz. tabelo de literoj kun diakritaj signoj en la latin-alfabetaj lingvoj, tabeloj pri transsendo de Esperanta teksto per internaciaj teleteksa kaj videoteksa servoj.

La eldonaĵo estas mendebla ĉe la aŭtoro. Adreso: 60, *Allée de la Renaudière, F-355100 CESSON-SÉVIGNÉ*, Francio. La baza prezo estas 30 francaj frankoj, t. e. 11,20 nederlandaj guldenoj. Ekde 3 ekzempleroj estas donata rabato.

## Singulet-oksigeno

Ivan Mach\* — Josef Vepřek-Šiška\*\* (Ĉeĥoslovakio)

### 1. Enkonduko

La plejmulto el reakcioj de molekul-oksigeno havas tion malfavorajn parametrojn de aktivigo, ke sub normalaj kondiĉoj la koncernaj reakcioj preskaŭ ne okazas. Relative malalta reagiveco de oksigeno kun organikaj substratoj kaŭzas, ke organikaj molekuloj troviĝas en la atmosfero de nia planedo kaj ne oksidiĝas. La stabilecon de organikaj molekuloj en la oksigen-atmosfero sub normalaj kondiĉoj oni klarigas per spin-baro de la interago de substrat-molekuloj kun oksigeno:



Aliflanke ja oni scias, ke molekul-oksigeno kondiĉas ekzistadon de la hemosfero kaj biosfero tiamaniere, ke ĝi ludas fundamentan rolon ĉe direktita oksidado de organikaj materialoj, ĉe kiuj liberiĝas ĥemi-energio kiel pelforto de la vivprocesoj. Kiamaniere oni do povas liberigi tiun ĉi energion malgraŭ nefavoraj aktivig-parametroj ĉe oksigen-reakcioj, kiuj estas spine bari-taj?

Unu el kondiĉoj por efektiviĝi proceson de oksidado estas ĉirkaŭiri la spin-baron. Ĝenerale oni povas tion atingi per iniciato, t.e. per termika, kataliza, enzima, fotoiniciata aŭ fotokataliza efikadoj. Per la fotoiniciato ĉe la reakcioj de la oksigen-molekuloj estiĝas forte reagopova, aktiva formo de oksigeno — la singulet-oksigeno, kiu reagis kun substrato en spine permesita interago:



\* inĝeniero, kandidato de ĥemiaj sciencoj

\*\* doktoro, inĝeniero, kandidato de ĥemikaj sciencoj. Ambaŭ en: *Ústav anorganické chemie, Československá akademie věd, Majakovského 24, 160 00 PRAHA 6.*