

КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

УДК 541.132.081.7:536.7

КІРСЕНКО Тетяна Володимирівна

ВПЛИВ ПЕРЕСОЛЬВАТАЦІЇ ПРОТОНА НА ТЕРМОДИНАМІКУ
ПРОЦЕСІВ ІОННОЇ АСОЦІАЦІЇ ТА ІОННОЇ МІГРАЦІЇ

02.00.04 - фізична хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого
ступеня кандидата хімічних наук

Київ - 1993

№ 26.973

Робота була виконана на кафедрі фізичної хімії у Київському політехнічному інституті .

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00814561 (P)

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
ФІАЛКОВ Юрій Якович

Дійсні опоненти: доктор хімічних наук, професор
КУБЛАНОВСЬКИЙ Валерій Семенович

доктор хімічних наук, професор
ДОРОШ Анатолія Кузьмич

Ведуча організація: Харківський державний університет

Захист відбудеться *12 квітня* 1993 р. о *15* годині
на засіданні спеціалізованої ради К. 068.14.16 У Київському
політехнічному інституті (Київ ~~56~~, проспект Перемоги, 37,
корп. № 4, ауд. 118).

з дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці інституту.

Автореферат розіслано *3. березня* 1993 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради доцент *[Signature]* А. А. Рудницька

ДВ-26.975

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

У загальному випадку іонні процеси і, особливо, процеси за участю протона, супроводжуються зміною природи та числа сольватації іону. Таким чином, процеси пересольватації відносяться до найважливіших, а інколи і визначальних стадій рівноважних та транспортних процесів за участю іонів. Проте, закономірності, що визначають природу та термодинаміку процесу пересольватації, були вивчені недостатньо. Так, практично не досліджено вплив специфічних розчинників на термодинамічні характеристики цього процесу, практично відсутні дані про вплив донорно-акцепторних властивостей розчинника на термодинаміку як самого процесу пересольватації, так і процесів іонної асоціації та іонної міграції. Повністю відсутній навіть якісний розгляд впливу згаданих факторів на термодинаміку цих процесів.

Процеси пересольватації за участю протонів являють особливий інтерес для теорії електролітних розчинів, оскільки сольватний стан протону - один із основних факторів, що визначають співвідношення міграційного та прототропного (естафетного) механізмів провідності водневих кислот.

Якщо ж ці питання і вивчались якимось мірою, то головним чином досліджувався вплив діелектричної проникності середовища на термодинаміку іонних процесів. Ізодіелектричні розчинники зі змінною енергією сольватації практично не досліджувались, що не дає можливості отримати повну кількісну характеристику співвідносного впливу полярності та донорності на термодинаміку іонних процесів в середовищах, де відбувається процес пересольватації.

Метою роботи є визначення співвідносного впливу сольвоактивності компонентів змішаного розчинника на термодинаміку процесу пересольватації та іонної асоціації, а також на термодинаміку активації процесу іонної міграції Н-кислот.

Наукова цінність та новизна роботи. Виходячи з кондуктометричних даних, визначено константи та термодинамічні параметри рівноважних і транспортних процесів, що відбуваються в ізодіелектричних подвійних змішаних розчинниках, обидва компоненти яких специфічно сольватує протон. Вибір пересольватуєчих агентів з донорними числами, які змінюються в широких межах, дозволив зробити

висновок про співвідносний вплив сольватоактивності компонентів змішаного розчинника на термодинаміку іонних процесів.

Знайдено та пояснено зв'язок термодинамічних параметрів процесів іонної асоціації, пересольватації та активації іонної міграції з основністю пересольватувчого агента.

На захист виносяться такі основні положення:

1. Процес пересольватації протона призводить до зменшення констант іонної асоціації кислот тим більше, чим вище донорність пересольватувчого агента.

2. Гіббсова енергія, ентальпія та ентропія процесів іонної асоціації Н-кислот, пересольватації протона і активації іонної міграції є лінійною функцією донорного числа пересольватувчого агента.

3. Компенсаційний ефект процесів асоціації та активації іонної міграції відображає як ступінь протікання процесу пересольватації, так і бар'єрну утрудненість, що зумовлена цим процесом.

Практична цінність. Рекомендації по направленому вибору сольватоактивних компонентів змішаного розчинника дозволяють вибрати оптимальні умови для здійснення іонних процесів в технології електрохімічних виробництв, для розробки аналітичних методик, тощо.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідались на наукових семінарах кафедри фізичної та колоїдної хімії Київського політехнічного інституту, на IV та V Всесоюзних нарадах "Проблеми сольватації та комплексоутворення в розчинах" (м. Іваново, 1989, 1991), на III Всесоюзній конференції "Хімія та застосування неводних розчинів" (м. Харків, 1989), на XII Укр. конференції з неорганічної хімії (м. Ужгород, 1992).

За матеріалами дисертації опубліковано 8 робіт.

Об'єм та структура роботи. Дисертація складається з вступу, трьох розділів, висновків та додатку. Зміст дисертаційної роботи викладено на 130 сторінках машинописного тексту, ілюстровано 8 малюнками. Він містить 17 таблиць, список цитованої літератури містить 97 посилань.

У вступі обґрунтовується вибір теми дисертаційної роботи, показана її актуальність, сформульована мета роботи, а також ос-

новні положення, що виносяться на захист.

У першій главі проведено літературний огляд даних по визначенню констант пересольватації протона різними методами, дано обґрунтування вибору методики розрахунку констант пересольватації протона в подвійних змішаних розчинниках, утворених двома сольвативноактивними компонентами. Розглянуто співвідносний вплив полярності та донорності розчинника на термодинаміку іонних процесів.

Друга глава роботи присвячена опису методик кондуктометричних досліджень процесу іонної асоціації кислот, міграції та пересольватації протона. Наводяться засоби очистки, осушення, перевірки чистоти та зберігання досліджуваних речовин. Описуються умови експерименту, експериментальна апаратура, наводиться оцінка достовірності одержаних результатів вимірів електропровідності.

Дано обґрунтування вибору моделі Ебелінга-Роуза-Гріго для розрахунку параметрів іонної асоціації слабких електролітів та математичний опис алгоритму розрахунку.

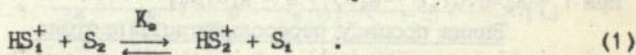
Дано опис методики розрахунку констант та термодинамічних характеристик пересольватації протону, термодинамічних параметрів активації іонної міграції.

У третій главі роботи обговорюються результати досліджень рівноважних та транспортних процесів в ізоелектричних змішаних розчинниках пропанол – пересольватуєчий агент.

ЗМІСТ РОБОТИ

Термодинамічний аналіз процесу пересольватації протона.

В розчинах Н-кислот у бінарних змішаних розчинниках, утворених двома сольвативноактивними розчинниками S_1 та S_2 , встановлюється рівновага, яку схематично можна представити таким чином :



Константа рівноваги такого процесу, що являє собою константу пересольватації протона, буде мати вигляд :

$$K_a = \frac{[HS_2^+]}{[HS_1^+] \cdot [S_2]} \quad (2)$$

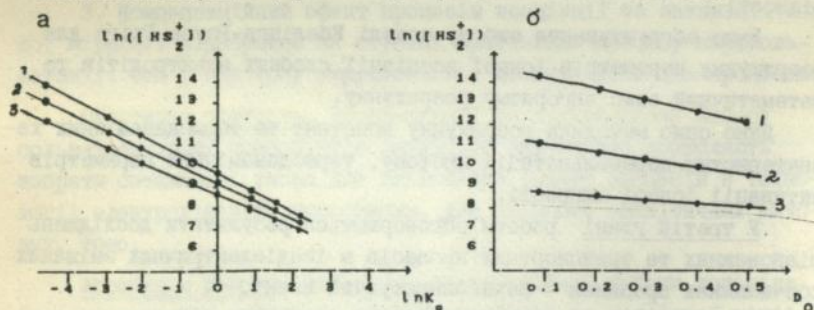
Позначивши концентрацію $[HS_2^+]$ – у; вихідну концентрацію протонів $[H^+]$ – H_0 ; вихідну концентрацію $[S_2]$ – D_0 ; рівноважні

концентрації $[HS_2^+]$ та $[S_2]$ відповідно $(H_0 - y)$ і $(D_0 - y)$, та підставивши ці позначення в (2), одержимо після нескладних перетворень:

$$y^2 - y \cdot (H_0 + D_0 + 1/K_a) + H_0 D_0 = 0 \quad (3)$$

Якщо прийняти $H_0 = 10^{-3}$ моль/л (електропровідність трифтороцтової кислоти вимірювалась в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) та розв'язати рівняння (3) відносно "y", визначимо концентрацію пересольватованих протонів $[HS_2^+]$ при різних K_a та D_0 .

З мал. 1 можна побачити, що вже при малих добавках другого компонента с низьким значенням енергії сольватації (α , відповідно, з малими величинами K_a) в розчині присутні протони, сольватовані компонентом S_2 , причому при малих значеннях K_a швидкість збільшення концентрації форми $[HS_2^+]$ росте із збільшенням D_0 .



Мал. 1. Залежність концентрації пересольватованих протонів $\ln([HS_2^+])$ від:

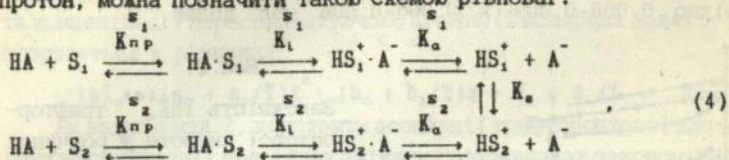
а) константи пересольватації ($\ln K_a$) при 1 - $D_0=0.1$; 2 - $D_0=0.3$; 3 - $D_0=0.5$;

б) концентрації пересольватуєчого агента при 1 - $K_a=0.01$; 2 - $K_a=5$; 3 - $K_a=100$;

Вплив процесу пересольватації протона на константи іонної асоціації кислот.

Для вивчення іонної асоціації трифтороцтової кислоти у змішаних розчинниках н-пропанол - пересольватуєчий агент в ізодіелектричних змішаних розчинниках як пересольватуєчі агенти обрані сполуки: гексаметилфосфортриамід (ГМФТА), диметилсульфоксид (ДМСО), пропіленкарбонат (ПК), бензол (Б) та 1,2-дихлоретан (ДХЕ), що являють собою ряд із закономірно зменшуючою донорністю.

Процес дисоціації Н-кислоти у подвійному змішаному розчиннику $S_1 - S_2$, обидва компоненти якого специфічно сольватують протон, можна позначити такою схемою рівноваг:



де K_a - константа рівноваги процесу пересольватації.

Величина звичайної константи асоціації відповідно наведеної схеми рівноваг, описується рівнянням:

$$K_a^{o6} = K_a^{S_1} + (K_a^{S_2} - K_a^{S_1}) \cdot \frac{K_a \cdot [S_2]/[S_1]}{1 + K_a \cdot [S_2]/[S_1]} - \frac{K_a^{S_2} \cdot K_a}{1 + K_a \cdot [S_2]/[S_1] \cdot K_1^{S_2} \cdot K_{np}^{S_2} \cdot [S_1]} \quad (5)$$

У подвійних змішаних розчинниках, де другий компонент S_2 за своєю основністю значно перевищує перший S_1 , тобто рівновагу (4) зсунуто праворуч, рівняння (5) може бути приведено до вигляду:

$$K_a^{o6} = K_a^{S_1} + (K_a^{S_2} - K_a^{S_1}) \cdot \frac{K_a [S_2]/[S_1]}{1 + K_a \cdot [S_2]/[S_1]} \quad (6)$$

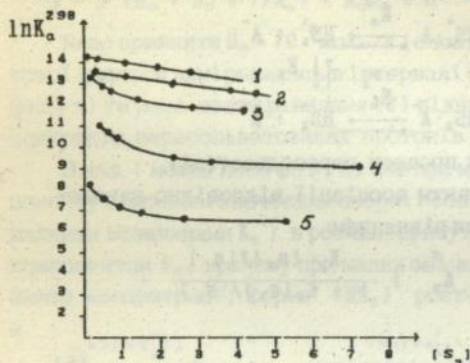
Враховуючи, що процес пересольватації вивчався при малих добавках другого компоненту, а отже зміною діелектричної проникності (ДП) змішаного розчинника у порівнянні із ДП вихідного розчинника можна знехтувати, то вважаючи, що в даних умовах $K_a^{S_1}$ і $K_a^{S_2}$ постійні, рівняння (6) можна навести в лінеаризованій формі:

$$\frac{1}{K_a^{o6} - K_a^{S_1}} = \frac{1}{K_a^{S_2} - K_a^{S_1}} + \frac{1}{(K_a^{S_2} - K_a^{S_1}) \cdot K_a \cdot [S_2]/[S_1]} \quad (7)$$

У всіх вивчених змішаних розчинниках зміною ДП можна знехтувати, а отже при введенні в пропіловий спирт ДМСО і ГМФА, що значно перевищують за основністю пропанол, має виконуватися умова $K_a^{S_2} < K_a^{S_1}$ відповідно рівнянню (7), а отже збільшення вмісту згаданих добавок повинно вести до зменшення K_a^{o6} .

На мал. 2 наведені залежності $\ln K_a$ трифтороцтової кислоти у подвійних змішаних розчинниках н-пропанол - пересольватуєчий агент при 298 К від концентрації добавок, що вводяться в розчин.

Із графіка випливає, що при введенні в пропанол високоосновних компонентів - ДМСО та ГМФТА процес пересольватації протона практично завершується, коли концентрація добавок досягає відповідно 0.008-0.009 і 0.005-0.006 мол. долей.



Мал. 2

Залежність $\ln K_a^{298}$ трифтороцтової кислоти у розчинах пропанолу від концентрації пересольвувачого агента:
1) ДХЕ, 2) Б, 3) ПК, 4) ДМСО, 5) ГМФТА.

Із збільшенням вмісту пересольвувачого агента у подвійному змішаному розчиннику молекули добавки, що вводиться, заміщують молекули спирту у сольватній оболонці протона. Проникнення високоосновного пересольвувачого агента в менш основну спиртову оболонку протону призводить до посилення дисоціації трифтороцтової кислоти.

Протікання процесу пересольватації протона у всіх досліджених змішаних розчинниках призводить до збільшення радіуса сольватної оболонки протона, послаблюючи зв'язок між протоном та аніоном трифтороцтової кислоти та посилюючи дисоціацію останньої.

Як видно з мал. 2, зменшення констант асоціації спостерігається і при введенні в систему ПК, Б і ДХЕ, що поступаються за основністю пропіловому спирту. При цьому, як видно з графіка, на дослідженому інтервалі концентрацій змішаних розчинників пропанол - Б, пропанол - ДХЕ залежність $\ln K_a - [S]$ ніяких зламів не зазнає, тобто пересольватація протона цими компонентами завершується при значно більш високому вмісті останніх в суміші.

Пояснення цьому факту може бути дано в рамках розглянутої вище моделі. Оскільки концентрація добавки значно вище концентрації трифтороцтової кислоти, то вплив величини енергії сольватації протона молекулами низькоосновної добавки на протікання процесу пересольватації менше, ніж вплив концентрації пересоль-

ватуьчого агента.

Масив експериментальних даних, що включає константи іонної асоціації, наведений у вигляді залежності $\ln K_a$ від температури та концентрації пересольватуьчого агента (в молярних долях x), згортається в рівняння:

$$\ln K_a = (a_0 + a_1/T)x^2 + (b_0 + b_1/T)x + d_0 + d_1/T \quad (8)$$

Як видно з мал. 2, константи асоціації трифтороцтової кислоти у досліджених подвійних змішаних розчинниках закономірно зменшуються з підвищенням донорності пересольватуьчого агенту, що може служити ще одним підтвердженням протікання процесу пересольватації в цих системах. Між величинами $\ln K_a$ та донорністю добавки, що вводиться в розчин, існує лінійна залежність. Так, при концентрації пересольватуьчого агенту 0.01 м. д.: $\ln K_a = 0.1511 \cdot DN + 14.123$.

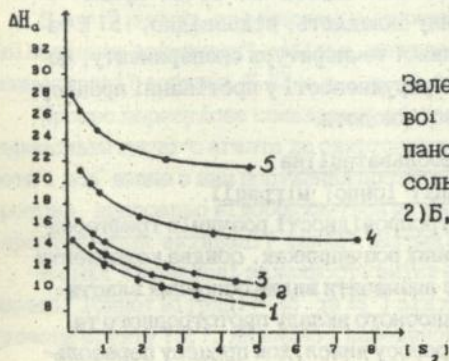
Вплив процесу пересольватації протона на термодинаміку іонної асоціації.

Диференціюванням залежності (8) по температурі отримуємо рівняння для ентальпії та ентропії іонної асоціації:

$$\Delta H_a = -R (a_1 x^2 + b_1 x + c_1) \quad (9)$$

$$\Delta S_a = R (a_0 x^2 + b_0 x + c_0) \quad (10)$$

З наведених на мал. 3 залежностей ентальпії іонної асоціації трифтороцтової кислоти від концентрації пересольватуьчого агенту при 298 К видно, що процес іонної асоціації трифтороцтової кислоти ендотермічний; ендотермічність процесу іонної асоціації закономірно зменшується зі зниженням основності добавки,

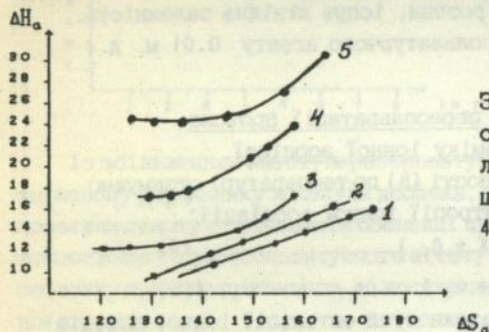


Мал. 3.

Залежність ΔH_a трифтороцтової кислоти в розчинах н-пропанола від концентрації пересольватуьчого агенту: 1) ДХЕ, 2) Б, 3) ПК, 4) ДМСО, 5) ГМФА.

що пов'язано зі зменшенням енергії, що витрачається на витискування молекули з сольватного оточення протону при утворенні іонної пари або недисоційованої молекули неіоногену. Залежність ентальпії іонної асоціації від донорного числа пересольватуючого агента лінійна, наприклад, для 0.01 м. д.: $\Delta H^{\circ} = 0.268 \cdot DN + 12.79$.

З мал. 4 випливає, що в розчинниках пропанол - ГМФТА, пропанол - ДМСО, пропанол - ПК залежність ΔH° від ΔS° зазнає зламу, що свідчить про завершення процесу пересольватації у складах змішаного розчинника, відповідарчих точкам зламу. Треба зазначити, що склади змішаних розчинників в точках зламу на залежності ΔH° від ΔS° відповідають складам в точках зламу на залежності $\ln K_a - [S_2]$ для тих самих систем.



Мал. 4.
Залежність ΔH° від ΔS° у системах трифтороцтова кислота - пропанол - протоноакцептор: 1) ДХЕ, 2) Б, 3) ПК, 4) ДМСО, 5) ГМФТА.

В системах пропанол-Б, пропанол-ДХЕ зламу на компенсаційній залежності не спостерігається, монотонність цієї залежності свідчить про спільну сольватацію протона на всьому інтервалі складу подвійного змішаного розчинника. Зал жності ΔH° от ΔS° прямолінійні; тангенси їх кутів нахилу складають, відповідно, 157 К та 208 К, тобто значнонижче середньої температури експерименту, що вказує на відсутність бар'єрної утрудненості у протіканні процесу іонної асоціації трифтороцтової кислоти.

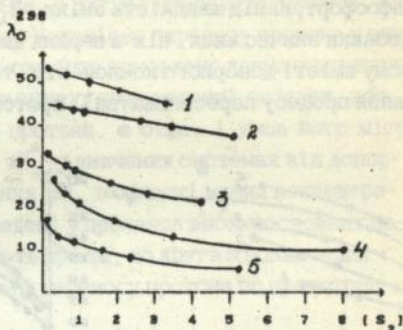
Вплив процесів пересольватації на термодинаміку активації іонної міграції.

Порівняльне вивчення електропровідності розчинів трифтороцтової кислоти у подвійних змішаних розчинниках, обидва компоненти яких сольватоактивні, дозволяє визначити вплив основних властивостей добавок на зміну співвідносного вкладу прототропного та іон міграційного механізмів переносу внаслідок процесу пересоль-

ватації протона, що відбувається в таких системах.

На мал. 5 наведені залежності λ_0 від концентрації добавки $[S_2]$. Як видно з наведених на графіку ізотерм, при введенні в спиртовий розчин трифтороцтової кислоти добавок бензолу та дихлоретану λ_0 монотонно зменшується на всьому інтервалі змішаного розчинника.

Мал. 5.
Залежність λ_0 від вмісту пересольвувачого агента в пропанолових розчинах трифтороцтової кислоти: 1) ДХЕ, 2) Б, 3) ПК, 4) ДМСО, 5) ГМФА.



При переході до більш основних добавок — ПК, ДМСО, ГМФА — спостерігається різке зменшення величини λ_0 , причому найнижчих значень молярна електропровідність досягає у випадку ГМФА.

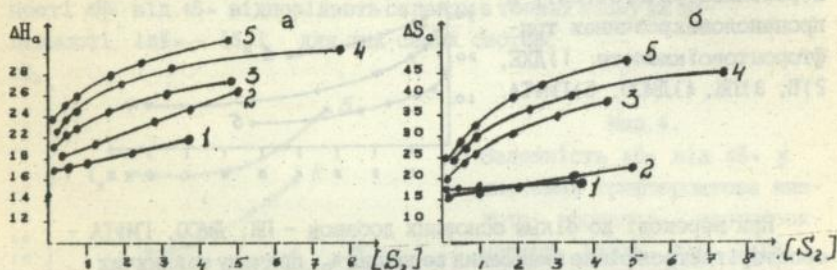
При додаванні до пропільового спирту бензолу чи дихлоретану швидкість зміни величини λ_0 практично постійна. В розчинах, що містять більш основні компоненти, швидкість зміни λ_0 на ділянці, яка відповідає малій кількості другого компонента, значно вища, що пов'язано з перебудовою сольватної оболонки протона високоосновними компонентами, яка настає при більш низьких концентраціях пересольвувачого агента.

З мал. 5 видно, що величини λ_0 закономірно зменшуються зі збільшенням донорності добавки, що вводиться до розчину. Так, при концентрації добавки 0.02 м. д.: $\lambda_0 = 0.84 \cdot DN + 41.1$.

Процес перебудови сольватної оболонки протону при додаванні пересольвувачого агента до спиртових розчинів трифтороцтової кислоти і пов'язане з ним порушення прототропного механізму переносу протона, природньо відображається на величинах термодинамічних характеристик активації іонної міграції досліджуваних систем.

На мал. 6 наведені залежності зміни ентальпії та ентропії активації іонної міграції (ΔH^\ddagger та ΔS^\ddagger) від концентрації пересольвувачого агента $[S_2]$. Як видно з наведеного графіка, величини $\Delta H^\ddagger_{\lambda_0}$

та $\Delta S_{\lambda_0}^\ddagger$ збільшуються у всіх випадках з підвищенням вмісту другого компонента змішаного розчинника. Введення в розчин дихлоретану на величині $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$ відбивається незначно. При додаванні бензолу спостерігається монотонне збільшення $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$. В розчинниках пропанол - пропіленкарбонат, пропанол - диметилсульфоксид, пропанол - гексаметилфосфортриамід швидкість зміни $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$ зі збільшенням концентрації добавки значно вища, ніж в перших двох випадках, особливо при малому вмісті донорного компоненту, та визначається швидкістю протікання процесу пересольватації протона на цьому інтервалі кон-



Мал. 6. Залежність термодинамічних параметрів (а- $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$, б- $\Delta S_{\lambda_0}^\ddagger$) активації іонної міграції трифтороцтової кислоти у змішаних розчинниках пропанол - пересольватуєчий агент: 1) ДХЕ 2) Б, 3) ПК, 4) ДМСО, 5) ГМФТА концентрації пересольватуєчого агента, яка в свою чергу залежить від донорних властивостей добавки. Тому при введенні у спиртовий розчин трифтороцтової кислоти невеликих добавок ГМФТА швидкість зміни $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$ найбільша. При подальшому збільшенні вмісту основного компоненту швидкість зміни $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$ знижується.

Ентальпія активації іонної міграції значно зростає із збільшенням донорності добавки; ця залежність описується лінійним рівнянням, наприклад, для 0.01 м. д.: $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger = 0.24 \cdot DN + 17.7$.

Критерієм співвідносного вкладу прототропного механізму у загальний перенос струму є відношення величин $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$ та ΔH_{η}^\ddagger . При цьому відношення $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger / \Delta H_{\eta}^\ddagger < 1$, вказує на можливість переносу струму по прототропному механізму, а близькість величин $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$ та ΔH_{η}^\ddagger (тобто $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger / \Delta H_{\eta}^\ddagger \rightarrow 1$) вказує на відсутність прототропного механізму; ступінь відхилення цього відношення від одиниці вказує на міру вкладу останнього.

Одержані дані узгоджуються з цим положенням. Дійсно, величини $\Delta H_{\lambda_0}^{\#}$ та $\Delta H_{\eta}^{\#}$ в розчині трифтороцтової кислоти упропанолі дорівнюють, відповідно, 14.34 кДж/моль та 17.23 кДж/моль.

При введенні в пропанольні розчини трифтороцтової кислоти пересольватуєчих агентів із збільшенням їх концентрації відношення $\Delta H_{\lambda_0}^{\#} / \Delta H_{\eta}^{\#}$ все більше наближається, а потім і перевищує одиницю, що вказує на порушення естафетного механізму переносу протона у вивчених змішаних розчинниках і може бути зумовлено двома причинами: руйнуванням власної структури спирту при введенні добавки, або зміною сольватного оточення протона, а отже, і умов його міграції.

Безпосередня залежність $\Delta H_{\lambda_0}^{\#}$ у вивчених системах від донорності добавки, різке збільшення $\Delta H_{\lambda_0}^{\#}$ в області малих концентрацій другого компонента при введенні у пропанол високоосновних пересольватуєчих агентів свідчать про те, що друга з позначених причин є вирішальною в порушенні переносу протона по прототропному механізму.

Величини $\Delta S_{\lambda_0}^{\#}$ збільшуються як із підвищенням концентрації пересольватуєчого агента (мал. 6а), так і з ростом його основності, наприклад, для концентрації 0.01 м.д.: $\Delta S_{\lambda_0}^{\#} = 0.441 \cdot DN + 19.6$.

Зазначені закономірності природньо пояснюються припущенням, згідно з яким перехідний стан протона пов'язаний з частковою або навіть повною десольватацією. Оскільки ступінь сольватації збільшується зі збільшенням концентрації пересольватуєчого агента та з ростом його донорності, то очевидно, що дезорганізація сольватного комплексу в процесі активації іонної міграції, а отже, і величина $\Delta S_{\lambda_0}^{\#}$ мають збільшуватися в цьому ж напрямі.

Між величинами $\Delta H_{\lambda_0}^{\#}$ та $\Delta S_{\lambda_0}^{\#}$ в кожній з досліджених систем існує лінійна залежність:

$$\Delta H_{\lambda_0}^{\#} = a \Delta S_{\lambda_0}^{\#} + b \quad (11)$$

Коефіцієнти цього рівняння наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

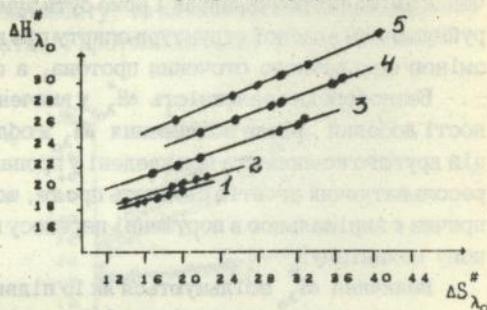
Коефіцієнти рівняння (11).

Пересольватуєчий агент	a	b
Дихлоретан	147.6	15.8
Бензол	293.6	13.5
Пропіленкарбонат	327.3	14.2
Диметилсульфоксид	351.7	13.5
Гексаметилфосфортриамід	385.5	14.4

Як видно з таблиці 1 та мал. 7, тангенсикутів нахилу цих прямих (ізокінетична температура) послідовно збільшується з ростом донорності добавки. Тільки у випадку дихлоретану ізокінетична температура нижче середньої температури, при якій вивчається процес (286 К). У всіх інших випадках величина ізокінетичної температури перевищує середню температуру експерименту тим більше, чим вище основність добавки, що підтверджує висунуте раніше

Мал. 7.

Залежність $\Delta H_{\lambda_0}^{\#}$ від $\Delta S_{\lambda_0}^{\#}$ трифтороцтової кислоти в системах пропанол - протоноакцептор: 1) ДХЕ, 2) Б, 3) ПК, 4) ДМСО, 5) ГМФТА.



припущення про те, що процес активації міграції протона супроводжується десольватацією (частковою або навіть повною) протона в процесі переходу через активаційний бар'єр.

Таким чином, термодинамічні параметри активації іонної міграції трифтороцтової кислоти у подвійних змішаних розчинниках пропанол - пересольватуєчий агент демонструють різко немонотонну залежність від складу розчинника на ділянці від 0 до 0.05 м. д., коли у ролі пересольватуєчого агента виступають основні ГМФТА, ДМСО, ПК, що відображує зміни у механізмі переносу протона. Поступове утруднення переносу по прототропному механізму спостерігається і при додаванні низькоосновних компонентів - Б та ДХЕ, хоча процес пересольватації протона на дослідженому інтервалі концентрації у цих випадках ще не завершений.

Термодинаміка процесів пересольватації протона.

Значення констант пересольватації протона, розрахованих в інтервалі температур 248.15 - 323.15 К, для трифтороцтової кислоти в досліджених змішаних розчинниках наведені в таблиці 2.

Як видно из даних таблиці 2, константи рівноваги процесу пересольватації послідовно збільшуються зі збільшенням донорного числа пересольватуєчого агента; ця залежність лінійна та опису-

Таблиця 2.

Константи пересольватації протона трифтороцтової кислоти у змішаних розчинниках пропанол - протоноакцептор.

Пересольвату- ючий агент	lnK _s					
	248.15	258.15	273.15	298.15	308.15	323.15
ГМФА	15.33	15.05	14.61	12.93	12.58	11.96
ДМСО	9.88	9.59	9.19	8.28	8.26	7.96
ПК	8.77	8.64	7.60	7.57	7.28	6.56
Б	4.23	4.10	3.85	3.80	3.61	3.52
ДХЕ	4.09	3.92	3.81	3.55	3.64	3.51

ється рівнянням: $\ln K_s = 0.16123 \cdot DN + 5.39$.

У всіх системах дотримується точна лінійна залежність логарифма констант пересольватації ($\ln K_s$) протона від зворотної температури:

$$\ln K_s = a/T + b \quad (12)$$

Коефіцієнти рівняння (12), а також розраховані за цими коефіцієнтами величини ентальпії та ентропії процесу пересольватації, наведені в таблиці 3.

Таблиця 3.

Коефіцієнти рівняння (12).

Пересольвату- ючий агент	a	b	$-\Delta H_s,$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta S_s,$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
ГМФА	3736.9	0.39	31.63	4.1
ДМСО	2066.1	1.58	17.17	13.1
ПК	1671.3	1.91	13.90	15.9
Б	431.8	2.30	3.59	19.1
ДХЕ	188.4	3.01	1.56	25.2

Як видно з таблиці 3, процес пересольватації протона екзотермічний; екзотермічність закономірно зростає зі збільшенням донорності добавки: $\Delta H_s = -0.67614 \cdot DN - 2.346$.

Збільшення екзотермічності процесу пересольватації протона з ростом донорності добавки свідчить про те, що при введенні у спиртовий розчин трифтороцтової кислоти високоосновних компонентів - ДМСО та ГМФА, енергія сольватації протона якими значно більше

енергії сольватації протона спиртом, процес пересольватації протикає значно швидше, ніж в розчинах, що містять менш основні компоненти.

Аналогічна залежність спостерігається і для ΔS_s :

$$\Delta S_s = -0,419 \cdot DN + 22,426$$

Між величинами ΔH_s та ΔS_s також існує залежність, що описується рівнянням:

$$\Delta H_s = 0,811 \cdot \Delta S_s - 30,862 \quad (13)$$

Одержані залежності термодинамічних параметрів процесу пересольватації протона підтверджують припущення про вирішальний вплив сольвоактивності компонентів змішаного розчинника на термодинаміку іонних процесів в умовах постійності діелектричної проникності.

В додатку наведені первинні кондуктометричні дані, програми розрахунків λ_0 і K_a .

ВИСНОВКИ

1. З метою визначення співвідносного впливу сольвоактивності компонентів змішаного розчинника на термодинаміку рівноважних та транспортних процесів за участю Н-кислот, кондуктометричним методом в інтервалі температур 248 - 323 К визначені константи асоціації та граничні молярні електропровідності пропанольних розчинів трифтороцтової кислоти, що містять добавки пересольватуєчих агентів - гексаметилфосфортриамід, диметилсульфоксид, пропіленкарбонат, бензол, 1,2-дихлоретан, які являють собою ряд з донорністю, що закономірно зменшується.
2. Встановлено, що збільшення вмісту пересольватуєчого агента у розчині у всіх випадках призводить до зменшення констант іонної асоціації трифтороцтової кислоти, що йде закономірно з підвищенням донорності пересольватуєчого агента.
3. Проаналізовані особливості термодинаміки процесу іонної асоціації трифтороцтової кислоти у вивчених змішаних розчинниках. Встановлено, що величини ентальпії іонної асоціації визначаються величинами енергії сольватації добавок, що вводяться до розчину. Збільшення ентальпії іонної асоціації при переході від дихлоретану до гексаметилфосфортриаміду лінійно залежить від донорних чисел пересольватуєчих агентів.
4. Показано, що термодинамічні параметри активації іонної міграції трифтороцтової кислоти у подвійних змішаних розчинниках

н-пропанол – пересольватуєчий агент демонструють різко немонотонну залежність від складу розчину, коли у ролі пересольватуєчого агента виступають високоосновні ДМСО, ГМФА, що відображає зміни у механізмі переносу протона. Різниця ентальпії та ентропії активації іонної міграції при введенні в розчин низькоосновних компонентів – бензолу та дихлоретану свідчить про утрудненість переносу протона по прототропному механізму. Встановлено лінійний характер залежності ентальпії та ентропії активації іонної міграції від донорних чисел добавок: при збільшенні донорності другого компоненту змішаного розчинника величини $\Delta H_{\lambda_0}^{\#}$ та $\Delta S_{\lambda_0}^{\#}$ збільшуються.

5. Визначені і проаналізовані константи та термодинамічні параметри процесу пересольватації протона. Показано, що константи пересольватації та екзотермічність процесу пересольватації збільшуються з ростом основності добавки. В досліджених системах встановлено лінійний характер залежності логарифму констант пересольватації, ентальпії та ентропії процесу пересольватації протона від величини донорного числа пересольватуєчого агента.

Основний зміст дисертації опублікований в роботах:

1. Дорофєєва Н. Г. , Кірсенко Т. В. , Фіалков Ю. Я. Вплив сольватоактивності компонентів змішаного розчинника на термодинаміку процесу пересольватації // Укр. хім. журн. - 1992.- Т.58, № 12.- С. 1065-1069.
2. Дорофєєва Н. Г. , Кірсенко Т. В. , Фіалков Ю. Я. Вплив сольватоактивності компонентів змішаного розчинника на термодинаміку міграції протона // Укр. хім. журн. - 1992.- Т.58, № 12.- С.1069-1072.
3. Кірсенко Т. В. , Дорофєєва Н. Г. Електропровідність трифтороцтової кислоти у подвійних змішаних розчинниках на основі н-пропанолу. - Київ, 1992.- 20с.- Деп. в УкрІНТЕІ 9.07.92; №1039-ук92.
4. Кірсенко Т. В. , Дорофєєва Н. Г. Константи асоціації трифтороцтової кислоти у розчинниках на основі н-пропанолу при різних температурах. - Київ, 1992.- 8с.- Деп. в УкрІНТЕІ 9.07.92; №1038-ук92.
5. Фіалков Ю. Я. , Дорофєєва Н. Г. , Кірсенко Т. В. Термодинаміка пересольватації протонних комплексів електронодонорними молекулами в розчинах // Тези допов. ІV Всесоюзної наради "Проблеми сольватації та комплексоутворення в розчинах". - Іваново, 1989.- с. 91.
6. Фіалков Ю. Я. , Дорофєєва Н. Г. , Кірсенко Т. В. Термодинаміка

процеса іонної асоціації в системах Н-кислота спирт - протон-акцептор // Тези допов. III Всесоюзної конференції "Хімія та застосування неводних розчинів". - Харків, 1989. - т. 1, С. 163.

7.. Фіалков Ю. Я., Дорофєєва Н. Г., Кірсенко Т. В. Константи пересольватації протона у змішаних розчинниках на основі н-пропанолу // Тези допов. V Всесоюзної наради "Проблеми сольватації та комплексоутворення в розчинах". - Іваново, 1991. - с. 169.

8. Дорофєєва Н. Г., Кірсенко Т. В., Фіалков Ю. Я. Термодинамічні параметри міграції протона у розчинниках на основі н-пропанолу // Тези допов. XII Української конференції з неорганічної хімії. - Ужгород, 1992. - С. 172.

Підп. до друку. 24.2.93 . Формат 60x84/16 Папір офс

Друк офс. Умовн. друк. арк. 0,93 Обл.-вид. арк. 0,66 тир. 100.

Зам. 3-3273.

Київська книжкова друкарня наукової книги. Київ, Репіна, 4.

470442

AB 26.973

AB 26.973