

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

ІВРЮО Олена Миколаївна



ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЬВАТАЦІЇ ІОНІВ
ХРОМОВОЇ, ТІОЦІАНОВОЇ, БРОМНОВОЇ ТА ХЛОРИНОЇ
КИСЛОТ У СУМІШАХ АЛІФАТИЧНИХ СПИРТІВ ІЗ ВОДОЮ

02.00.04 - фізична хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків - 1994

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00777505 (V)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському державному університеті на кафедрі фізичної хімії.

Науковий керівник

- кандидат хімічних наук
Рубцов Володимир Іванович,
Харківський державний
університет

Офіційні опоненти

- доктор хімічних наук
Чумак Віталій Лукич,
Київський політехнічний
інститут
- кандидат хімічних наук
Кіреєв Олександр Олександрович,
Харківський інженерно-
педагогічний інститут

Провідна установа

- Російський хіміко-технологічний
університет ім. Д.І. Менделєєва

Захист відбудеться " 3 " червня 1994 р. о 14 год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради Ф 053.06.06
Харківського державного університету (310077, м. Харків,
майдан Свободи, 4, ауд. 7-80).

З дисертацією можна ознайомитися в Центральній науковій
бібліотекі Харківського держуніверситету.

Автореферат відправлено " 3 " травня 1994 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, кандидат хімічних
наук, доцент

Сен

Л.О. Слета

ЛННБ ім. В. Стефаника
АН України

Актуальність теми. Насущною проблемою сучасного етапу розвитку теорії розчинів є деталювання фізичної моделі іон-молекулярної взаємодії в розчині, що передбачує проведення порівняльного зіставного аналізу властивостей розчинів різної хімічної природи як розчинника, так і розчиненої речовини на рівні кількісних узагальнень. Виникає інтерес до аналізу зміни характеру взаємодії в міру поступового ускладнення природи розглядаємих об'єктів. Фізико-хімічні й термодинамічні властивості сумішей води з нижчими аліфатичними спиртами, а також термодинаміка галогенід-іонів і катіонів лужних металів у водно-спиртових системах відносно добре вивчені.

В даній роботі вжито заходів виявити загальні закономірності в енергетиці міжчасткової взаємодії багатоатомних аніонів відмінної геометричної й електронної будови: хромат-, тіоціанат-, бромат- і перхлорат-іонів в зіставленні із поведінкою простіших об'єктів у цих системах. Вивчення термодинамічних властивостей у гомологічному ряду аліфатичних спиртів дозволяє з'ясувати роль посилення гідрофобності алкільного радикала в проявленні міжчасткових взаємодій.

Підставою для проведення системного математичного аналізу і моделювання індивідуальних внесків у іон-молекулярну взаємодію є розширення банку даних по термодинамічних властивостях розчинів. Методами дослідження в даній роботі використані потенціометричний і калориметричний методи. Потенціометричний метод дослідження, як термодинамічно однозначний і точний, дозволяє отримати повний набір термодинамічних функцій при вивченні температурної залежності термодинамічних властивостей розчинів. Відомості, що є в літературі, відносно політермічного дослідження характеристик електродів, оборотних до багатоатомних іонів, обмежені переважно вивченням водних розчинів або областю малих домішок неводного компоненту.

Робота проводилась на кафедрі фізичної хімії Харківського держуніверситету згідно планової теми "Хімічна термодинаміка. Дослідження термодинамічних властивостей рідких розчинів, багатокомпонентних і багатофазних систем", ДР № 0186.0133659, шифр ЦКІ 2.19.3.1.

Мета роботи: Виявлення особливостей і закономірностей проявлення мікмолекулярних взаємодій у залежності від природи аніону, бінарного розчинника й температури на підставі аналізу термодинамічних характеристик сольватації стехіометричних сумішей іонів ($2H^+$, CrO_4^{2-}), (H^+ , SCN^-), (H^+ , BrO_3^-), (H^+ , ClO_4^-) в системах: вода-метанол, вода-етанол, вода-пропанол-2 по усьому складу змішаного розчинника.

В задачу роботи входило:

- потенціометричним методом визначити стандартні потенціали електродів другого роду в системі вода-одноатомний спирт в широкому інтервалі температур й складу розчинника;

- калориметричним методом визначити ентальпії розчинення перхлорату натрія в системі вода-метанол, вода-пропанол-2 при стандартній температурі;

- розрахувати стандартні термодинамічні характеристики сольватації й переносу іонів хромової, тіоціанової, бромоватої і хлорної кислот у вивчаємих сумішах; оцінити внески індивідуальних іонів в сумарні характеристики;

- з'ясувати закономірності зміни термодинамічних властивостей стехіометричних сумішей і індивідуальних іонів в залежності від параметрів іонів і розчинника; виявити особливості сольватації багатоатомних часток в зіставленні термодинамічних властивостей досліджуваних аніонів із властивостями галогенід-іонів у водно-спиртових сумішах.

Наукова новизна:

- визначені стандартні потенціали $Ag|Ag_2CrO_4$ електрода в системі вода-метанол (із вмістом 0, 10, 30, 50, 70, 90% мас. спирту), $Ag|Ag_2CrO_4$ і $Ag|AgSCN$ електродів в системі вода-етанол (із вміщенням 10, 30, 50, 70% мас. і 0, 10, 30, 50, 70, 90, 100% мас. спирту відповідно), $Ag|Ag_2CrO_4$,

$Ag|AgSCN$, $Ag|AgBrO_3$ - електродів в системі вода-пропанол-2 (із вміщенням 10, 20, 30, 50, 70, 80% мас.; 10, 20, 30, 50, 70, 80, 90% мас., 0, 10, 20, 30, 50, 70% мас. спирту відповідно) в інтервалі температур 278,15 - 338,15 K;

- визначені ентальпії розчинення іонів $NaClO_4$ в сис-

темі вода-метанол, вода-пропанол-2 при 298,15 К по усьому складові змішаного розчинника;

- на основі температурної залежності ЕРС гальванічних елементів розраховані термодинамічні функції сольватації ($2H^+$, CrO_4^{2-}), (H^+ , SCN^-), (H^+ , BrO_3^-) іонів у досліджуваних розчинниках;

- установлений вид залежності енергії Гіббса сольватації від густини енергії когезії, розрахованої, зважаючи на неідеальність системи вода-спирт;

- виявлена схильність до переважливості сольватації SCN^- , CrO_4^{2-} аніонів молекулами водно-спиртових сумішей порівняно із водою і протилежний ефект у випадку CrO_4^{2-} , BrO_3^- іонів;

- визначений вплив довжини алкільного радикалу на ефект відносної стабілізації аніона у водно-спиртовій системі.

Практична цінність роботи. Точність і певність експериментальних даних відповідають рівню сучасних досліджень, що дозволяє використати їх як довідковий матеріал; значення стандартних потенціалів в аніонсрібних електродах корисні при калібровці і перевірці ІСЕ в області прикладної і фундаментальної електрохімії. Виявлені закономірності змінення термодинамічних властивостей мають значення для розвитку теорії неводних розчинів електролітів.

Публікації і апробація роботи. По темі дисертації опубліковано 14 робіт, з них - 2 статті, 6 депонованих рукописів. Результати досліджень доповідались і обговорювались на I Всесоюзній конференції "Рідкофазні матеріали" (м.Іваново, 1990), У Всесоюзній нараді "Проблеми сольватації й комплексоутворення в розчинах" (м.Іваново, 1991), XIII Всесоюзній конференції з хімічної термодинаміки і калориметрії (м.Красноярськ, 1991), X Менделєєвській дискусії "Періодичний закон" (м.Санкт-Петербург, 1993), Міжнародній конференції "МСТ-93"; Акусто/Електро-93; Сенсор/Техно-93" (м.Санкт-Петербург, 1993), III Російській конференції "Хімія і застосування неводних розчинів" (м.Іваново, 1993).

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із всту-

пу, чотирьох розділів, підсумків, списку літератури та додатку. Робота представлена на 198 сторінках машинописного тексту, містить 92 таблиці та 31 малюнок.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

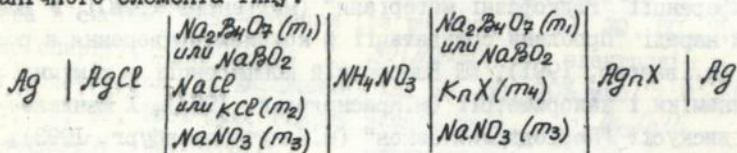
У вступі обґрунтовується актуальність теми, задачі і мета роботи, її новизна і практичне значення.

В першому розділі приведений огляд сучасних уявлень про енергетичні внески у взаємодію іон-розчинник і способів їх оцінки; проаналізована проблема механізму взаємодії аніонів з молекулами протолітичних розчинників. Розглянуті моделі будови і міжчастковій взаємодії в рідких метанолі, етанолі, пропанолі-2 і їх сумішах з водою, а також підсумовані результати різних методів, які свідчать про структурні й термодинамічні проявлення особливостей сольватації хромат-, тіоціанат-, бромат-, перхлорат-іонів.

В другому розділі узагальнені і критично проаналізовані літературні потенціометричні дані, присвячені вивченню аніон-срібних електродів у воді і змішаних розчинниках.

Особливу увагу приділено аналізу різних методик приготування електродів і рекомендаціям по виготовленню електродів преципітатним методом.

Описана методика проведення експерименту і обробки експериментальних даних, характеристика використаних речовин. Стандартний потенціал електродів $Ag|Ag_nX$, (де $X^{n-} \equiv CrO_4^{2-}, SCN^-, BrO_3^-, WO_4^{2-}, C_2O_4^{2-}$) визначений шляхом дослідження гальванічного елемента типу:



Використання боратного буферу дозволило працювати в фіксованій області рН в якій кислоти досліджуваних аніонів цілком дисоціюють. Як електролітичний ключ використано агар-агаровий мост з NH_4NO_3 . Дифузійний потенціал, який виникає за рахунок різниці аніонного складу, можна вважати досить малим, що встановлено шляхом дослідження вивчаємих електродів в лан-

цюгах без переносу. Вимірювання ЕРС проводились на потенціометрі Р-363-Ікласу точності 0,001 по компенсаційній схемі з дзеркальним гальванометром М-95 в ролі нуля-інструменту. Відтворюваність ЕРС гальванічного елемента дорівнювала від 0,05 до 0,5 мВ в залежності від типу електродів і складу розчинника. Первинні експериментальні дані приведені в таблицях додатку й публікаціях.

Інтегральні ентальпії розчинення перхлорату натрію вимірювались при 298,15 К в герметичному високочутливому мікрокалориметрі з ізотермічною оболонкою. В ролі датчика температури користувалися термістором СТ-3-19 (чутливість - 10^{-5} К). Для оцінки надійності, стабільності й відтворюваності роботи калориметричної установки вимірювали ентальпії розчинення КСІ у воді при 298,15 К. Середньоквадратична похибка вимірювань дорівнювала від 0,05 до 0,1 кДж·моль⁻¹ у залежності від вмісту спирту в системі (відносна похибка 0,5 - 1%). Розрахунок стандартних ентальпій розчинення проводили з використанням значень ентальпій розведення розчину до стану безконечного розведення.

Апроксимація експериментальних даних по МНК проводилась з вибіркою найкращих рішень на основі дисперсійного аналізу.

В третьому розділі описано розрахунок термодинамічних функцій сольватації стехіометричних сумішей іонів на підставі температурної залежності ЕРС гальванічних елементів. Температурна залежність теплосмості кристалічних Ag_2CrO_4 , $AgSCN$, Ag_2O_3 , відсутня в вигляді експериментальних даних, одержана на основі: а) адитивних схем; б) рівнянь, обґрунтованих зв'язком дебаєвської температури і ентропії за схемами Ландія Н.А.; в) на основі сполучення рівнянь Нернста-Ліндемана й Магнуса-Ліндемана. Розрахунок ентропії іонів в газовому стані базується на моделі ідеального газу і адитивності внесків в стандартну ентропію по ступенях свободи. Проведено критичний аналіз довідкових даних по стандартних ентальпіях утворення іонів і сполук, використаних у розрахунках.

У четвертому розділі дана інтерпретація термодинамічних функцій сольватації, поданих в ізомолекулярній шкалі. Поділ сумарних термодинамічних функцій на індивідуальні іонні внес-

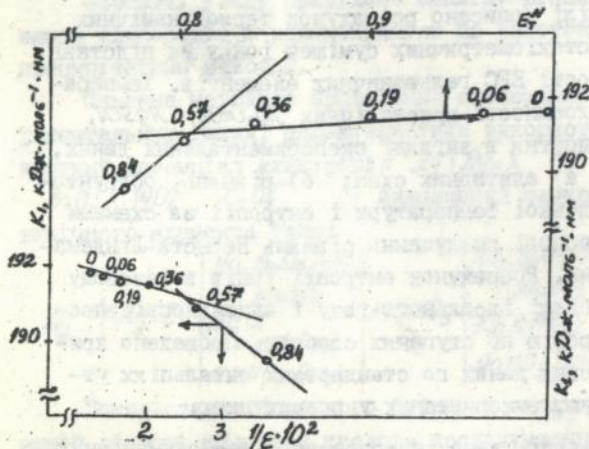
ки проведено на основі гіпотез Ph_4As^+ , Ph_4P^+
 $(iPr)_3BuN^+ = PhB^-$ (поділ $\Delta_s G^\circ$ і $\Delta_s H^\circ$ в системі метанол-
 вода; $\Delta_s G^\circ$ в системі етанол-вода); $\chi_{BH^+} = \chi_{H^+}$ (на осно-
 ві спектрофотометричних даних) (поділ $\Delta_s G^\circ$ в системі пропанол-2-вода).

Залежність енергії Гіббса сольватації $\Delta_s G^\circ$ від
 властивостей середовища і іонів

Залежність $\frac{\Delta_s G^\circ(nH^+, \chi^{n-})}{n^2}$, де n - заряд аніону,
 від параметра $a = \left[\frac{1}{n^2 n^+} + \frac{1}{2 \chi^{n-}} \right]$ при розрахунку якого використані
 значення термохімічних радіусів багатоатомних іонів, лінійна в
 індивідуальних і бінарних розчинниках:

$$\frac{\Delta_s G^\circ(nH^+, \chi^{n-})}{n^2} = k_0 + k_1 \cdot a \quad (I)$$

де k_1 є деяким параметром "електростатичності". k_1 зменшу-
 ється із зменшенням діелектричної проникності середовища в мі-
 ру зростання вмісту спирту в системі. Однак ця залежність не є
 чітко лінійною і має ізлом в межах чималого вмісту спирту, що
 пов'язане, певно, як із структурним ефектом, так і з процесом



пересольватації
 в системі (мал. I).
 Таким чином, вза-
 емодія електро-
 статичного харак-
 теру, хоча і є
 домінуючою, але
 не обумовлює аб-
 солотно енергію
 сольватації в
 системі. Для k_1
 характерне також
 корелювання з ак-
 цепторним числом
 змішаних розчин-
 ників.

Мал. I. Залежність k_1 від діелектричних ($1/\epsilon$)
 і електроноакцепторних (E_N^N - акцеп-
 торне число по Лімроту-Рейхарду) вла-
 стивостей розчинника вода-метанол, $T =$
 298,15 К, (цифри над точками означа-
 ють мольну частку неводного компоненту)

Одним із ін-
 формативних пара-

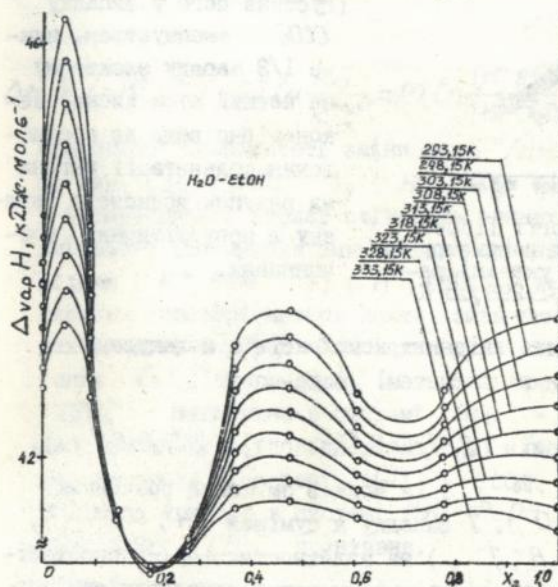
метрів, відображаючих здібність розчинника стабілізувати розчинену речовину, є фактор когезії. Із способів кількісного вираження густини енергії когезії E_{coh} найбільш адекватним предстас її розрахунок через параметр розчинності Гільдебрандта, бо ентальпія випаровування суть безпосередня енергетична міра міжмолекулярної взаємодії в розчиннику:

$$E_{coh} = \delta^2 \quad (2)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta_{vap}H - RT}{V_M}} \quad (3)$$

В роботі густина енергії когезії визначена за формулами (2), (3) на основі ентальпій випаровування змішаних розчинників, одержаних через експериментальні дані по тиску пару:

$$\Delta_{vap}H = RT^2 \cdot \frac{d \ln P}{dT} \quad (4)$$



Мал. 2. Ентальпія випаровування в системі вода-етанол

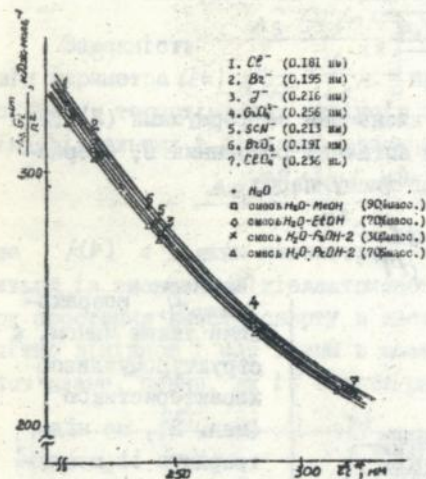
$\Delta_{vap}H$, розрахована таким чином, є структурочутливою характеристикою (мал. 2), що підтверджує її можливу значимість як параметра розчинника.

В роботі виявлена залежність енергії Гіббса сольватації стехіометричних сумішей іонів від густини енергії когезії системи вода-спирт, описувана в межах експериментальної похибки для всіх систем р'внян-

НЯМ ВИДУ:

$$-\Delta_S G^\circ(nH^+, \chi^{n-}) = a_0 + a_1 E_{coh} + a_2 (E_{coh})^2 + a_3 (E_{coh})^3 \quad (5)$$

Екзотермічність величини $\Delta_S G_i^\circ$ зменщується із збільшенням радіусів аніонів. Збільшення параметру z_i^{5*} (z_i^{5*} розрахований з величин $\Delta_S G_i^\circ$ за рівнянням Борну) (мал. 3) відповідає збільшенню радіусів іонів (кристалографічних для

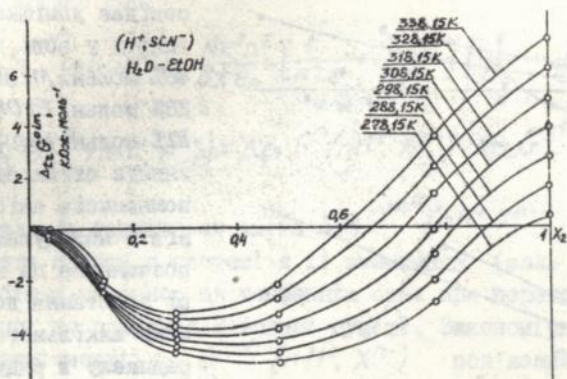


Мал.3. Залежність енергії Гіббса сольватації від параметру z_i^{5*} (в дужках указані радіуси аніонів), $T=298,15$ К

одноатомних й термохімічних для багатоатомних) у випадку всіх об'єктів, крім ClO_4^- , що підтверджує факт його надзвичайно малої прихильності до сольватації. Висока поляризуємість й делокалізація заряду по атомах іону (густина його у випадку ClO_4^- зменщується, ніжче 1/3 заряду електрону на кожний атом кисню) закономірно веде до послаблення сольватації аніона за рахунок водневого зв'язку в протолітичних розчинниках.

Відносна стійкість аніонних комплексів з молекулами розчинника в системі вода-спирт

Процес переносу іонів ($2H^+, CrO_4^{2-}$), (H^+, BrO_3^-), як і (H^+, Cl^-), (H^+, Br^-) із води в змішаний розчинник несамоцинний ($\Delta t_z G^\circ > 0$). У випадку ж сумішей (H^+, SCN^-), (H^+, ClO_4^-), як і (H^+, I^-) на залежностях $\Delta t_z G^\circ$ спостерігаються області, де сольватація іонів у водно-спиртових сумішах переважлива порівняно з чистою водою (мал. 4). По мірі росту температури і вмісту спирту в системі $\Delta t_z G^\circ(nH^+, \chi^{n-})$ стає



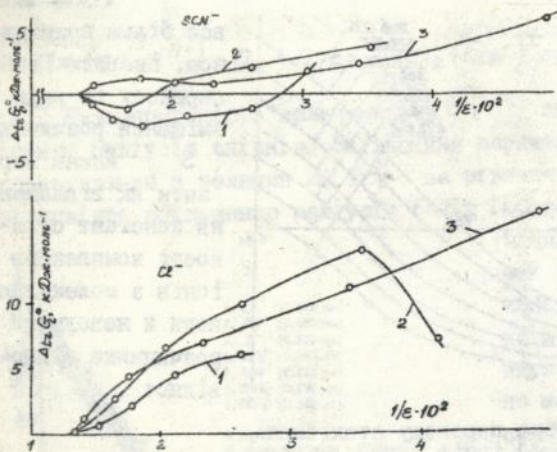
все більш позитивною. Енергію Гіббса переносу із води в змішаний розчинник (S) можна виразити як відношення констант стійкості комплексів іонів з молекулами води й неводного розчинника відповідно:

Мал.4. Енергія Гіббса переносу стехіометричних сумішей іонів

$$\Delta t_2 G^\circ(nH^+, \chi^{n-}) = RT \ln \frac{K_{ст.}^S}{K_{ст.}} = RT \ln \frac{[H^+ \cdot PS]^n \cdot [\chi^{n-} \cdot qS] \cdot [H_2O]^{l+m}}{[H^+ \cdot lH_2O]^n \cdot [\chi^{n-} \cdot mH_2O] \cdot [S]^{p+q}} \quad (6)$$

Враховуючи особливості зміни $\Delta t_2 G^\circ(nH^+, \chi^{n-})$, можна вважати, що для $(2H^+, CrO_4^{2-})$, (H^+, BrO_3^-) , як і для іонів хлоридної та бромоводневої кислот стійкість іонних комплексів з молекулами змішаного розчинника зникає порівняно із стійкістю їх у воді; для (H^+, SCN^-) , (H^+, CeO_4^-) , як і для іодоводневої кислоти спостерігається деяке зміцнення цих комплексів в сумішах спиртів з водою. Для індивідуальних іонних складових $\Delta t_2 G_i^\circ$ іонів CrO_4^{2-} , BrO_3^- позитивна; $\Delta t_2 G_i^\circ$ іонів SCN^- , CeO_4^- негативна в системі $H_2O - MeOH$ до самих 80, 90% мас. метанолу відповідно (для γ^- іону $\Delta t_2 G_i^\circ < 0$ до 60% мас. спирту); в системі $H_2O - EtOH$ $\Delta t_2 G^\circ(SCN^-) < 0$ до 50% мас. спирту; в системі $H_2O - PrOH-2$ величина $\Delta t_2 G_i^\circ$ для SCN^- , CeO_4^- позитивна.

Аналіз ізодіелектричних розрізів $\Delta t_2 G_i^\circ$ (фактично виключається взаємодія з огоченням розчинника, обумовлена зарядом іона) (мал. 5) свідчить, що домішки спирту до води в області порівняно високої діелектричної проникності: $\epsilon > 50$ (що від-



Мал.5. Залежність енергії Гіббса переносу іонів від величини оберненої діелектричної проникності водно-спиртової суміші, $T = 298,15 \text{ K}$ (1-вода-метанол, 2-вода-етанол, 3-вода-пропанол-2)

повідає домішкам спирту у воді до 46% мольн. $MeOH$; 28% мольн. $EtOH$; 17% мольн. $PrOH-2$) знижує стійкість комплексів аніонів з молекулами розчинника по мірі зростання довжини алкільного радикалу в ряду $MeOH < EtOH < PrOH-2$; в області низької діелектричної проникності ($\epsilon < 50$) цей ефект стає більш істот-

ним для етанолу, ніж для пропанолу-2.

Із зростанням електроноакцепторних властивостей змішаного розчинника екзотермічність енергії Гіббса сольватації в цілому збільшується, що найбільш характерно у випадку CrO_4^{2-} , BrO_3^- іонів, в той час як особливості SCN^- , CrO_4^- іонів проявляються в незначній зміні $\Delta t_2 G_i^0$ в міру зростання E_T^N , а у випадку водно-метанольних сумішей навіть в появі незначного мінімуму екзотермічності. Очевидно, це пов'язане або із зміцненням взаємодії іона з молекулами розчинника в водно-спиртових сумішах порівняно із взаємодією з водою, наприклад, утворенням сольватів шляхом міцної взаємодії по атому H , що можливо у випадку SCN^- і J^- іонів, або, що можливо у випадку CrO_4^- іона, навпаки надзвичайно малою схильністю до сольватації аніону і малою різницею енергії сольватації його у воді і в спирті.

Розподіл термодинамічних функцій переносу на енергетичні внески проведено в межах уявлень про домінуючий внесок фактора діелектричної проникності в зміни в області подальшої сольвата-

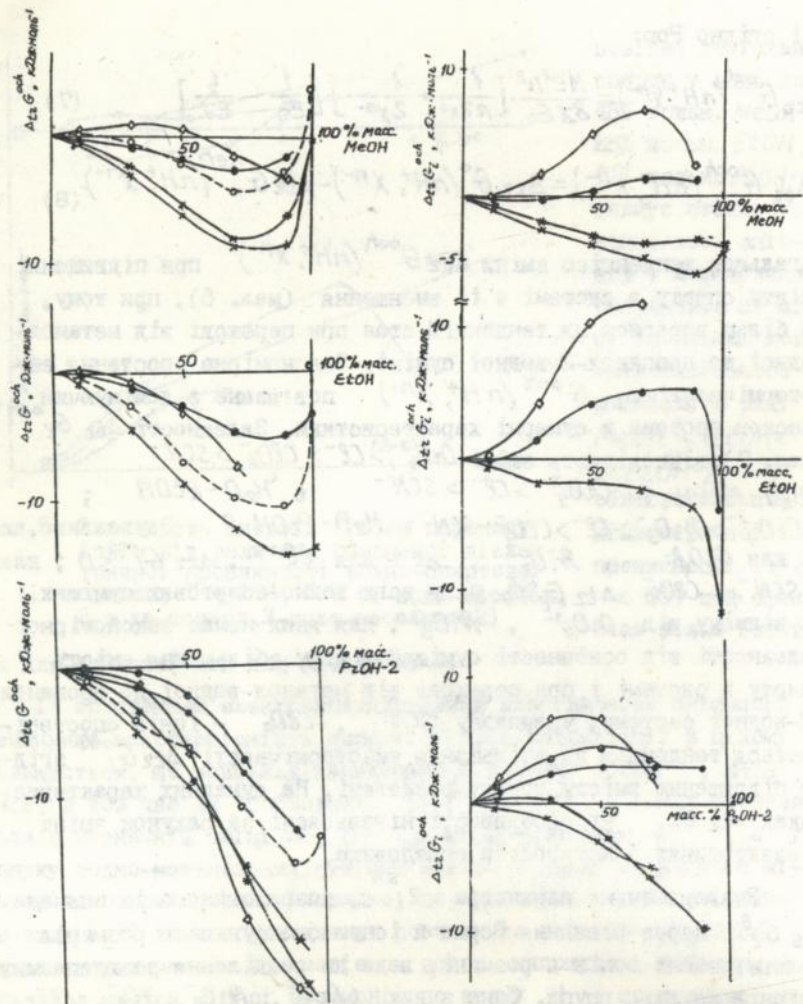
ці згідно Роя:

$$\Delta t_z G^{oe\ell} (nH^+, \chi^{n-}) = \frac{Ne^2 n^2}{8\pi \epsilon_0} \left[\frac{1}{n^2 n^+} + \frac{1}{2 \chi^{n-}} \right] \left[\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_v} \right] \quad (7)$$

$$\Delta t_z G^{och} (nH^+, \chi^{n-}) = \Delta t_z G^{\circ} (nH^+, \chi^{n-}) - \Delta t_z G^{oe\ell} (nH^+, \chi^{n-}) \quad (8)$$

Загальною тенденцією зміни $\Delta t_z G^{och} (nH^+, \chi^{n-})$ при підвищенні вмісту спирту в системі є її зменшення (мал. 6), при тому, що більш виразною ця тенденція стає при переході від метанол-водної до пропанол-2-водної суміші. Закономірне зростання екзотермічності $\Delta t_z G^{och} (nH^+, \chi^{n-})$ пов'язане з домінуючим внеском протона в сумарні характеристики. Залежності $\Delta t_z G_i^{och}$ (мал. 7) відповідають зміні $CrO_4^{2-} > Cl^- > ClO_4^- > SCN^-$ в $H_2O - MeOH$; $CrO_4^{2-} > Cl^- > SCN^-$ в $H_2O - EtOH$; $CrO_4^{2-} > BrO_3^- > Cl^- > ClO_4^- > SCN^-$ в $H_2O - PrOH-2$. Зауважливо, що для CrO_4^{2-} , BrO_3^- , як і для Cl^- , $\Delta t_z G_i^{och} > 0$; для SCN^- , ClO_4^- $\Delta t_z G_i^{och} < 0$ у всіх водно-спиртових сумішах. На відміну від CrO_4^{2-} , BrO_3^- , для яких немає закономірної залежності від основності сумішей в міру збільшення вмісту спирту в системі і при переході від метанол-водної до пропанол-2-водної системи, у випадку SCN^- , ClO_4^- - іонів спостерігається тенденція до збільшення екзотермічності $\Delta t_z G_i^{och}$ згідно підвищенню вмісту спирту в системі. На сумарних характеристиках $\Delta t_z G_i^{\circ}$ ці особливості нівельовані за рахунок зміни діелектричних властивостей середовища.

Розгляд зміни параметра $Z_i^{s^*}$, розрахованого із значень $\Delta S G_i^{\circ}$ через рівняння Борна й існуючого функцією розмірів сольватованих іонів в розчині, веде до розділення розглядаємих аніонів на дві групи. Одна з них (CrO_4^{2-} , BrO_3^- , IO_3^- , Cl^- , Br^-) характеризується "розрихненням" сольватної оболонки порівняно із гідратного згідно збільшення вмісту спирту у водно-спиртовій системі. Найбільш характерно це для BrO_3^- , IO_3^- , що пов'язане із механізмом їх сольватації, ґрунтованим на заміщенні атомів кисню молекул води на атоми кисню іону. Друга група (SCN^- , ClO_4^- , N_3^- , I^-) характеризується відносним "стискуванням" сольватної оболонки згідно збільшенню вмісту



Мал.6. "Хімічна" складова енергії Гіббса переносу

(NH_4^+ ; X^{n-}) іонів в ($\text{X}^{n-} = \text{CrO}_4^{2-}$ (ϕ); SCN^- (\times); BrO_3^- (\circ); CeO_4^- ($*$); Ce^- (\bullet))

і систему (-o-), $T=298,15 \text{ K}$

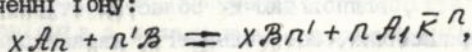
Мал.7. "Хімічна" складова енергії Гіббса переносу індивідуальних іонів

(CrO_4^{2-} (ϕ); SCN^- (\times); BrO_3^- (\circ); CeO_4^- ($*$); Ce^- (\bullet)), $T=298,15 \text{ K}$

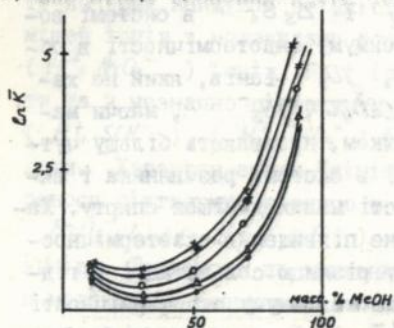
спирту в системі. Для з'ясування виявлених особливостей особливо була б інформація про склад сольватної оболонки.

На залежностях логарифму константи рівноваги послідовного

заміщення молекул співрозчинника A на молекули B в найближчому оточенні іону:



розрахованої в межах координаційної моделі і принципу статистичної імовірності заміщення, від складу змішаного розчинника (мал. 8) має місце ідентичний хід залежності у всіх вивчених системах



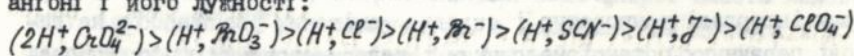
для багатоатомних і галогенідних аніонів. Згідно ходу $\ln \bar{K}$ для всіх об'єктів домінує гідратна оболонка в області малих і середніх вмістів спирту у системі, в той час як істотне зростання $\ln \bar{K}$, яке свідчить про реальний процес пересольватації, відбувається лише в області малих вмістів води.

Мал. 8. Константа селективної сольватації іонів (SCN^- (\times); CeO_4^{2-} ($*$); Ce^- (\cdot); Br^- (Δ); J^- (\circ)) в системі вола-метанол, $T = 298,15 \text{ K}$

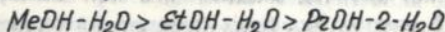
Ентальпійні і ентропійні характеристики сольватації

Абсолютні значення Δh_{hydr}^0 (nH^+ , X^{n-}) відповідають

зменшенню екзотермічності згідно зменшенню густини заряду на аніоні і його лужності:



Максимум ендотермічності при низьких температурах, пов'язаний із стабілізуючим впливом малих домішок спирту на структуру води, виявляється при все менших вмістах спирту при переході



відповідно областям утворення клатратних сполук в системі вола-спирт. Висота максимуму зменщується згідно зменшенню електроноакцепторності водно-спиртової суміші. В залежності від природи аніону висота максимуму зникається в ряду: $(H^+, CeO_4^{2-}) > (H^+, SCN^-) \approx (2H^+, CeO_4^{2-}) > (H^+, BrO_3^-) > (H^+, Ce^-)$.

Виявлена різна швидкість зростання екзотермічності ентальпійних та ентропійних характеристик стехіометричних сумішей іонів з підвищенням температури при різних вмістах неводного

компоненту в системі. Поява областей сближення $\Delta_S H^\circ (nH^+, \chi^{n-})$
 $\Delta_S S^\circ (nH^+, \chi^{n-})$, відповідаючих областям структурної пере-
будови або макророзчинника, або сольватів, характерна в різній
мірі для різних систем розчинників ($MeOH-H_2O > EtOH-H_2O >$
 $> PrOH-2-H_2O$) і для різних сумішей іонів (для (H^+, SCN^-) ,
 (H^+, Cl^-) більше, ніж для $(2H^+, CrO_4^{2-})$, (H^+, ReO_3^-))).

На індивідуальних іонних $\Delta_S H_i^\circ$ і $\Delta_S S_i^\circ$ в системі во-
да-метанол виявлена присутність максимуму ендотермічності в об-
ласті $\sim 10\%$ моль. у випадку ClO_4^- , IO_3^- іонів, який не ха-
рактерний для CrO_4^{2-} . Очевидно, ClO_4^- , IO_3^- , маючи ма-
лу здібність до взаємодії з розчинником, проявляють більшу цут-
ливість до мікмолекулярної взаємодії в системі розчинника і ви-
явленню структурного ефекту в області малих домішок спирту. Ха-
рактер зміни $\Delta_S H_i^\circ$ вказує на істотне підвищення екзотермічності
у випадку CrO_4^{2-} іону і незначну різницю сольватації і гід-
ратації у випадку ClO_4^{2-} . Присутність максимуму екзотермічності
в області $\sim 70\%$ моль. для SCN^- , N_3^- іонів не спостерігається
у випадку CrO_4^{2-} , ClO_4^- , IO_3^- іонів.

ПІДСУМКИ РОБОТИ

1. Одержані термодинамічні характеристики сольватації іонів
хромової, тіоцианової, бромоватої, хлорної кислот в сумішах
аліфатичних (метанол, етанол, пропанол-2) спиртів з водою в широ-
кому інтервалі температур і складу змішаних розчинників на ос-
нові первинних потенціометричних і калориметричних даних; прове-
дено розділення енергії Гіббса сольватації в усіх досліджених
системах розчинників, а також ентальпій і ентропій сольватації
в системі вода-метанол на іонні складові при $T = 298,15$ К.

2. Проаналізований внесок значущих параметрів багатоатом-
них аніонів в енергію Гіббса сольватації стехіометричних сумі-
шей (nH^+, χ^{n-}) і індивідуальних іонів (χ^{n-}): заряду, ра-
діусу, молярної маси аніона, внесків в ентропію іона в газовій
фазі по ступінням свободи. Встановлено вид взаємозв'язку між
 $\Delta_S G^\circ (nH^+, \chi^{n-})$ і густиною енергії когезії водно-спиртових
систем.

3. Аналіз абсолютних значень $\Delta_S G^\circ$ і $\Delta_S H^\circ$ стехіометрич-

них сумішей (nH^+ , X^{n-}) і індивідуальних іонів (X^{n-}) свідчить, що схильність до сольватації і міцність міжмолекулярної взаємодії аніонів з молекулами протолітичних розчинників знижується згідно зменшенню густини заряду і основності аніонів в ряду: $CrO_4^{2-} > BrO_3^- > SCN^- > CeO_4^-$

4. Із аналізу $\Delta_{tr} G^\circ(nH^+, X^{n-})$ витікає, що домішки спирту до води знижують стійкість комплексів стехіометричних сумішей іонів з молекулами розчинника у випадку ($2H^+$, CrO_4^{2-}), (H^+ , BrO_3^-) іонів, як і іонів хлор- та бромоводневої кислоти та й незначно підвищують стійкість цих комплексів у випадку (H^+ , SCN^-), (H^+ , CeO_4^-) іонів як і іонів йодоводневої кислоти. Характер зміни "хімічної" складової енергії Гіббса переносу підтвержує різницю в енергетиці сольватації CrO_4^{2-} , BrO_3^- ($\Delta_{tr} G_i^{och} > 0$) і SCN^- , CeO_4^- ($\Delta_{tr} G_i^{och} < 0$) іонів. Тенденція до зниження стійкості аніонних комплексів з молекулами розчинника по мірі додання спирту до води змінюється в залежності від довжини алкільного радикалу спирту в ряду $MeOH < EtOH < PrOH-2$ в області малих й середніх домішок спирту ($\epsilon > 50$); в області чималих вмістів спирту ($\epsilon < 50$) дія домішок етанолу переважає над дією домішок пропанолу-2: $MeOH < PrOH-2 < EtOH$

5. Максимум ендотермічності на ентальпійних і ентропійних характеристиках при низьких температурах детермінується в першу чергу структурним фактором системи вода-спирт. Висота максимуму $\Delta_S H^\circ(nH^+, X^{n-})$ знижується, а положення зміщується в область малих домішок спирту згідно зростанню довжини вуглеводневого радикалу спирту. Знайдено існування областей в системі вода-спирт, для яких характерна різна швидкість зростання екзотермічності ентальпійних та ентропійних характеристик сольватації згідно підвищенню температури.

Основний зміст роботи відображено в публікаціях

І. Термодинамические характеристики переноса ионов перхлората натрия из воды в метанол и изопропанол и их водные смеси / А.П.Керн, Н.В.Бондарев, В.В.Александров, Е.Н.Цурко // I Всесоюз. конф. "Жидкофазные материалы" (1980): Тез. докл. - Иваново, 1990. - С.52.

2. Определение термодинамических характеристик переноса растворенных частиц различной природы из воды в водные смеси на основе одноатомных, двухатомных спиртов и эфира / В.В. Александров, А.П. Керн, Т.В. Ларина, Е.Н.Цурко // XIII Всесоюз.конф. по химической термодинамике и калориметрии (1991): Тез.докл. - Красноярск, 1991. - М.202.

3. Александров В.В., Рубцов В.И., Цурко Е.Н. Специфические особенности сольватации ионов CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, BrO_3^- в смесях пропанола-2 с водой // У Всесоюз.совещ. "Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах" (1991): Тез.докл.-Иваново, 1991. - С. 25.

4. Александров В.В., Рубцов В.И., Цурко Е.Н. Термодинамические характеристики переноса (H^+ , SCN^-), (H^+ , BrO_3^-) ионов в смесях пропанол-2-вода при температурах 278,15 - 338,15 К//Журн. хим.термодинамики и термохимии. - 1993. - Т.2., № 1.-С.45-52.

5. Цурко Е.Н., Рубцов В.И., Александров В.В. Термодинамическое исследование поведения ионов хромовой кислоты в системе пропанол-2-вода методом ЭДС/Харьк.ун-т. - Харьков, 1993. - 42 с.-Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 29 - хп 93.

6. Преципитатный способ изготовления электродов на основе труднорастворимых солей серебра, обратимых к многоатомным анионам/ В.В. Александров, В.И. Рубцов, Е.Н. Цурко, А.М. Конопляная//Харьк.ун-т. - Харьков, 1993. - 19 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 28 - хп 93.

7. Цурко Е.Н., Рубцов В.И., Александров В.В. Стандартный потенциал тиоцианатсеребряного электрода и соответствующие термодинамические свойства в системе пропанол-2-вода/Харьк.ун-т, - Харьков, 1993. - 35 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 30, - хп 93.

8. Александров В.В., Рубцов В.И., Цурко Е.Н. Политермическое изучение стандартного потенциала броматсеребряного электрода в системе пропанол-2-вода/Харьк.ун-т. - Харьков, 1993. - 29 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 31 - хп 93.

9. Цурко Е.Н., Рубцов В.И., Александров В.В. Вторичная периодичность и сольватационные процессы в растворах//Межд.дискуссия "Периодический закон" (1993):Тез.докл. - Спб, 1983. - С.87.

10. Цурко Е.Н., Рубцов В.И., Александров В.В. Новые электродные материалы для исследования многоатомных частиц в растворах//Междунар.конф. "МСТ-93", "Акусто/Электро-93", "Сенсор/Техно-93"

(1993) : Тез. докл. - Спб., 1993. - С.340.

11. Цурко Е.Н., Рубцов В.И., Александров В.В. Моделирование специфического взаимодействия ионов различной природы в системе вода-метанол, вода-пропанол-2/III Росс. конф. "Химия и применение неводных растворов" (1993): Тез. докл. - Иваново, 1993. - С.163.

12. Александров В.В., Рубцов В.И., Цурко Е.Н. Температурная зависимость стандартного потенциала вольфрамат-, оксалатсеребряных электродов, полученных методом осаждения труднорастворимой соли серебра/Харьк.ун-т. - Харьков, 1993. - 20 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 115 - хп 93.

13. Александров В.В., Рубцов В.И., Цурко Е.Н. Высокотемпературная теплоемкость и энтропия кристаллических хромата, бромата и тиоцианата серебра/Харьк.ун-т. - Харьков, 1993. - 18 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 114 - хп 93.

14. Термохимия растворов перхлората натрия в смесях метанол-вода, 2-пропанол-вода/А.П. Керн, Н.В. Бондарев, В.В. Александров, Е.Н. Цурко/ Сб. научн. тр. "Термодинамика сольватации веществ в различных растворителях". - М.: Из-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1991. - С. 18-24.

Подписано в печать 26.04.94. Формат 60x84/16. Офсетн. печать.
Усл.п.л. 1,0. Уч.изд.л. 1,0. Тираж 100. Заказ 111.

Харьков-108, ротاپронт НИЦ ХФТИ.

AB 30.145

AB 30.145