

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ И ИОННОЙ МИГРАЦИИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ В УНИВЕРСАЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Н. И. Кулинич, Ю. Я. Фиалков, В. Л. Чумак

Одной из основных проблем в теории неводных растворов электролитов является влияние физических и химических свойств растворителя на процессы электролитической диссоциации и ионной миграции.

Известно, что на величину константы электролитической диссоциации K_d и предельной скорректированной электропроводности $\lambda_0\eta$ влияет и диэлектрическая проницаемость среды ϵ , и энергия сольватации ионов [1]. Влияние ϵ на термодинамику электролитической диссоциации и ионной миграции можно выявить лишь в универсальных средах, в которых энергия специфической сольватации существенно меньше энергии электростатических взаимодействий.

В данной работе в широком интервале ϵ (13,5—65,5) исследованы процессы электролитической диссоциации и ионной миграции электролитов с практически несольватируемыми ионами. Это дает возможность выяснить влияние диэлектрической проницаемости на термодинамические характеристики этих процессов в универсальных средах. Изучены растворы синтезированных нами *n*-толуолсульфоната бутилтриоктиламмония $[\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]^+ [\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^-$ и *n*-толуолсульфоната триоктиламмония $[\text{H}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]^+ [\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^-$ в пропиленкарбонате, нитробензоле, а также в смесях пропиленкарбоната с хлорбензолом, нитробензола с четыреххлористым углеродом и пропиленкарбоната с нитробензолом. Элементный анализ двух солей показал достаточно высокую чистоту продуктов.

Растворители очищали по методикам [2, 3] до совпадения физических констант с наиболее достоверными литературными данными. Величины предельных эквивалентных электропроводностей λ_0 и K_d определяли кондуктометрически при температурах 25, 35, 50, 60, 75° ($\pm 0,1^\circ$) в концентрационном интервале $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Первичные данные приведены в работе [4]. Расчет K_d и λ_0 проводили по трехпараметровому уравнению Фуосса—Онзагера—Скиннера [5] на ЭВМ-1022.

Для всех изученных систем наблюдаются хорошо соблюдающиеся линейные зависимости $\ln K_d$ от $1/\epsilon$ и $\ln \lambda_0\eta$ от $1/\epsilon$, что свидетельствует об универсальности выбранных систем [6]. Подобная зависимость установлена для метилсульфата метилтриоктиламмония [7].

По температурной зависимости констант диссоциации рассчитаны энтальпии и энтропии процесса электролитической диссоциации. По методике, описанной в работе [8], были определены температурные составляющие энтальпии ($\Delta H_{д,Т}$) и энтропии ($\Delta S_{д,Т}$), исключая влияние температурного изменения ϵ на процесс электролитической диссоциации. В соответствии с анализом, проведенным в работе [8], зависимости $\Delta H_{д,Т}$ и $\Delta S_{д,Т}$ от $1/\epsilon$ линейны (с коэффициентом корреляции $r = 0,999$): для *n*-толуолсульфоната бутилтриоктиламмония $\Delta H_{д,Т} = 0,5701 + 215,364 \times 1/\epsilon$ кДж/моль, $\Delta S_{д,Т} = -10,30 - 140,212 \cdot 1/\epsilon$ Дж/моль·К; для *n*-толуолсульфоната триоктиламмония $\Delta H_{д,Т} = 10,71 + 190,700 \cdot 1/\epsilon$ кДж/моль, $\Delta S_{д,Т} = 2,999 - 443,180 \cdot 1/\epsilon$ Дж/моль·К.

Процесс электролитической диссоциации *n*-толуолсульфоната триоктиламмония более эндотермичен, чем второй соли, что объясняется меньшей степенью ионофорности $[\text{H}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]^+ [\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^-$ по сравнению с $[\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]^+ [\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^-$. В обоих случаях с паде-

нием ϵ растет эндотермичность процесса диссоциации, что обусловлено усилением электростатического ион-ионного взаимодействия.

Величины $\Delta S_{д,Т}$ для обеих солей уменьшаются с падением ϵ . Это находится в полном соответствии с тем фактом, что упорядоченность системы заряженных частиц больше, чем электронейтральных ионных ассоциатов, и, как очевидно, степень этой упорядоченности повышается с понижением ϵ .

Расчет термодинамических параметров активации электропроводности проводили по модифицированному в работе [9] уравнению Эйринга, основанному на теории переходного состояния [10]: $\Delta G_{\lambda_i}^{\ddagger} = 19,1445 \times$

$\times T \cdot \left(2,7366 + \frac{2}{3} \lg V_m - \lg \lambda_i^0 \right)$, где $\Delta G_{\lambda_i}^{\ddagger}$ — свободная энергия активации электропроводности; V_m — мольный объем.

Величины $\Delta H_{\lambda_0}^{\ddagger}$ и $S_{\lambda_0}^{\ddagger}$ находили из политермических зависимостей $\Delta G_{\lambda_0}^{\ddagger}$. Методом, описанным в работе [11], были разделены интегральные величины энтальпии и энтропии процесса ионной миграции на температурные и диэлектрические составляющие.

В соответствии с анализом, приведенным в работе [11], температурные составляющие $\Delta H_{\lambda_0,Т}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\lambda_0,Т}^{\ddagger}$ для универсальных сред должны являться линейными функциями $1/\epsilon$, что подтверждается нашими данными (коэффициент корреляции всюду 0,999): для *n*-толуолсульфоната бутилтриоктиламмония $\Delta H_{\lambda_0,Т}^{\ddagger} = 0,6666 + 13,82 \cdot 1/\epsilon$ кДж/моль, $\Delta S_{\lambda_0,Т}^{\ddagger} = -1,835 - 64,91 \times 1/\epsilon$ Дж/моль·К; для *n*-толуолсульфоната триоктиламмония $\Delta H_{\lambda_0,Т}^{\ddagger} = -1,031 + 61,39 \cdot 1/\epsilon$ кДж/моль, $\Delta S_{\lambda_0,Т}^{\ddagger} = -7,685 + 107,13 \cdot 1/\epsilon$ Дж/моль·К.

Как видно из приведенных уравнений, эндотермичность активации процесса ионной миграции увеличивается с падением ϵ . Это обстоятельство, согласующееся со всеми данными по температурной зависимости λ_0 в универсальных средах, естественно объясняется повышением энергии ион-ионного взаимодействия, затрудняющего переход мигрирующих ионов в активированное состояние. В данном случае известную роль может играть также ион-дипольное взаимодействие, то есть сольватация ионов изучаемых электролитов нейтральными молекулами аммонийных солей, характеризующихся весьма высокими дипольными моментами ($\mu > 10$) [12, 13].

Термодинамические характеристики процесса ионной миграции четвертичных солей аммония в универсальных средах

| <i>n</i> -Толуолсульфонат бутилтриоктиламмония | | | | | <i>n</i> -Толуолсульфонат триоктиламмония | | | | |
|--|-----------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|-----------------------------------|-------------------------------------|--|---|
| $1/\epsilon \cdot 10^2$ | $\Delta H_{\lambda_0}^{\ddagger}$ | $\Delta H_{\lambda_0,Т}^{\ddagger}$ | $\Delta H_{\lambda_0,\eta}^{\ddagger}$ | $-\Delta H_{\lambda_0,\epsilon}^{\ddagger}$ | $1/\epsilon \cdot 10^2$ | $\Delta H_{\lambda_0}^{\ddagger}$ | $\Delta H_{\lambda_0,Т}^{\ddagger}$ | $\Delta H_{\lambda_0,\eta}^{\ddagger}$ | $-\Delta H_{\lambda_0,\epsilon}^{\ddagger}$ |
| | кДж/моль | | | | | кДж/моль | | | |
| 7,401 | 7,84 | 1,69 | 10,15 | 4,00 | 3,934 | 11,27 | 1,38 | 10,64 | 0,75 |
| 5,291 | 10,11 | 1,40 | 10,61 | 1,90 | 3,066 | 11,38 | 0,85 | 11,29 | 0,76 |
| 3,665 | 11,15 | 1,17 | 10,64 | 0,66 | 2,197 | 12,71 | 0,32 | 12,59 | 0,51 |
| 2,872 | 11,98 | 1,06 | 11,87 | 0,95 | 1,538 | 13,07 | -0,09 | 13,67 | 0,20 |
| 1,536 | 13,09 | 0,88 | 13,67 | 1,46 | | | | | |

Несмотря на рост эндотермичности процесса ионной миграции с падением ϵ , сами величины $\Delta H_{\lambda_0,Т}^{\ddagger}$ весьма малы, что обусловлено незначительным ион-дипольным взаимодействием между ионами электролита и диполями растворителя. Такие небольшие значения $\Delta H_{\lambda_0,Т}^{\ddagger}$ вносят незначительный вклад в соотношение, связывающее $\Delta H_{\lambda_0}^{\ddagger}$ и $\Delta H_{\lambda_0,\eta}^{\ddagger}$ (вязкого течения): $\Delta H_{\lambda_0}^{\ddagger} = \Delta H_{\lambda_0,Т}^{\ddagger} + \Delta H_{\lambda_0,\eta}^{\ddagger} + \Delta H_{\lambda_0,\epsilon}^{\ddagger}$. Значения энтальпий, входящих в это уравнение, для изученных систем приведены в таблице.

Из полученных данных следует, что $\Delta H_{\lambda_0,Т}^{\ddagger} + \Delta H_{\lambda_0,\epsilon}^{\ddagger} \ll \Delta H_{\lambda_0,\eta}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\lambda_0,Т}^{\ddagger} \ll$

$\ll \Delta H_{\lambda_0}^{\pm}$, то есть $\Delta H_{\lambda_0}^{\pm}$ определяется $\Delta H_{\lambda_0\eta}^{\pm}$ [11]. В то время, как величины $\Delta H_{\lambda_0}^{\pm}$ настолько велики, что противоречат физической модели ионной миграции в рамках теории [10], величины $\Delta H_{\lambda_0\eta}^{\pm}$ полностью согласуются с этой моделью.

Зависимости $\Delta H_{д,Т}$ от $\Delta S_{д,Т}$ для обеих солей и всех изученных растворителей укладываются на прямые с $r=1$. Для *n*-толуолсульфоната бутилтриоктиламмония $\Delta H_{д,Т} = -15,246 - 1535,96 \Delta S_{д,Т}$ кДж/моль, для *n*-толуолсульфоната триоктиламмония $\Delta H_{д,Т} = 11,997 - 430,299 \Delta S_{д,Т}$ кДж/моль.

Зависимости $\Delta H_{\lambda_0\eta}^{\pm}$ от $\Delta S_{\lambda_0\eta}^{\pm}$ для данных электролитов также укладываются на прямые с $r=1$. Для *n*-толуолсульфоната бутилтриоктиламмония $\Delta H_{\lambda_0\eta}^{\pm} = 0,2757 - 213,028 \Delta S_{\lambda_0\eta}^{\pm}$ кДж/моль; для *n*-толуолсульфоната триоктиламмония $\Delta H_{\lambda_0\eta}^{\pm} = 3,373 + 573,135 \Delta S_{\lambda_0\eta}^{\pm}$ кДж/моль.

Линейность этих компенсационных зависимостей указывает на единую природу миграции ионов в этих системах, а также на единый механизм диссоциации данных электролитов, зависящий от свойств электролита.

1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов.— М.: Химия, 1976.— 575 с.
2. Органические растворители: Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 518 с.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.— М.: Мир, 1976.— 541 с.
4. Кулинич Н. И. Физико-химический анализ двойных жидких систем *n*-толуолсульфонат бутилтриоктиламмония — индифферентный растворитель.— Киев, 1979.— 20 с.— Рукопись деп. в Укр. НИИТИ 25.06.79, № 1542-Деп.
5. Fuoss R. M., Onsager L., Schinner I. F. The Conductance of Symmetrical Electrolytes.— J. Phys. Chem., 1965, 69, N 8, p. 2581—2583.
6. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов.— Л.: Химия, 1973.— 376 с.
7. Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л. Электролитическая диссоциация триоктилметиламмонийсульфата в неводных растворителях.— Журн. физ. химии, 1975, 49, № 9, с. 2412—2413.
8. Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л. Влияние диэлектрической проницаемости на термодинамические характеристики равновесий в растворах.— Там же, 1979, 53, № 4, с. 885—887.
9. Житомирский А. Н., Эйчис В. Н. Влияние температуры и природы растворителя на подвижность ионов. Методы анализа экспериментальных данных.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 3, с. 237—241.
10. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций.— М.: Изд-во иностр. лит., 1948.— 585 с.
11. Влияние растворителя на квазитермодинамические характеристики ионной миграции / Ю. Я. Фиалков, В. Л. Чумак, А. А. Квитка, В. П. Ковальская.— Журн. физ. химии, 1980, 54, № 7, с. 1829—1832.
12. Дипольные моменты и ассоциация три-*n*-октиламмония в растворах / Н. М. Синицын, Т. М. Буслаева, Г. Н. Карцев и др.— Теорет. и эксперим. химия, 1978, 14, вып. 3, с. 384—391.
13. Klofutar S., Paljk S. Dielectric Properties of Benzene Solutions of Tri-*n*-Octylammonium Halides at 298, 15 K.— Vest. Slov. Kem. Druss., 1982, 29, N 1, p. 13—22.

Киевский
политехнический институт

Поступила 26.04.83

УДК 532.77+541.8

ОСНОВНОСТЬ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ КАК КОЛИЧЕСТВЕННАЯ МЕРА ИХ СОЛЬВАТАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К АМИНАМ

М. Н. Царевская, З. И. Акимова, А. А. Андреева, В. И. Друпова,
Л. И. Деревянко, Н. А. Царевский

Различная электронная плотность отдельных участков молекул апротонных растворителей определяет возможность образования при сольватации как межмолекулярных Н-связей, так и электронодонорных комплексов. В связи с одинаковым механизмом их образования