

7. Takenchi H., Arat T., Hara J. // J. Molec. Structure. -1986. -146. -P. 197—212.  
 8. Цивадзе А. Ю., Варнек А. А., Хуторский В. Е. Координационные соединения металлов с краун-эфирами. -М.: Наука, 1991.

9. Присяжний В. Д., Дорошенко А. Н., Петрушица И. М. // Укр. хим. журн. -1992. -58, № 5. -С. 369—373.  
 10. Присяжний В. Д., Гафуров М. М., Кузьминский Е. В. и др. // Координац. химия. -1998. -24, № 2. -С. 94—97.

Межведомственное отделение электрохимической энергетики  
 НАН Украины, Киев  
 Институт физики Дагестанского филиала РАН, Махачкала

Поступила 15.12.98

УДК 541.135.2

Ю. Я. Фялков, Т. В. Кирсенко

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Предложен новый подход в разделении интегральных термодинамических характеристик процесса ионной ассоциации в индивидуальных растворителях на температурные и диэлектрические составляющие с использованием уравнения Фуосса. Показано, что истинные термодинамические характеристики наиболее полно отражают природу процесса ионной ассоциации.

В подавляющем большинстве случаев сведения о термодинамике химических равновесий в растворах находятся из политерм констант равновесия. Однако изменение температуры раствора приводит к изменению диэлектрической проницаемости (ДП). Поэтому политерма константы равновесия является двухпараметровой зависимостью:

$$K = f(T, \epsilon), \quad (1)$$

то есть изменение константы равновесия является следствием как изменения температуры, так и температурного изменения ДП. Таким образом, интегральные термодинамические характеристики, находимые дифференцированием (1) по температуре, являются суммой двух составляющих

$$\Delta Y_i = \Delta Y_T + Y_\epsilon, \quad (2)$$

где  $\Delta Y_\epsilon$  — энтальпия либо энтропия процесса, обусловленная температурным изменением ДП, а  $\Delta Y_T$  — энтальпия либо энтропия процесса, относящаяся к собственно химическому равновесию и характеризующая его. Очевидно, что термодинамическими характеристиками, отвечающими физической модели любого химического равновесия в растворе, являются лишь составляющие  $\Delta Y_T$ , которые было предложено называть "температурными" либо "Вант-Гоффовскими" [1].

Общий подход к разделению величин  $\Delta Y_i$  на составляющие  $\Delta Y_T$  и  $\Delta Y_\epsilon$  для химического равновесия в растворителе основывается на вычитании членов, содержащих  $d\epsilon/dT$  либо  $d \ln \epsilon / dT$ , из урав-

нений для  $\Delta Y_i$ , которые выводятся дифференцированием (1) по температуре. Особенно важно определение величин  $\Delta Y_T$  для ионных процессов в растворах, поскольку их равновесие сильно зависит от ДП и, следовательно, вклад температурного изменения ДП в политерму констант равновесия весьма существен. Вот почему разделение интегральных термодинамических характеристик процесса ионной ассоциации  $\Delta Y_i$  на составляющие и последующий анализ величин  $\Delta Y_T$  является обязательным условием установления связи между влиянием природы компонентов электролитного раствора и термодинамикой процесса ионной ассоциации. Несоблюдение этого условия может привести к искаженным, а нередко — и к ошибочным представлениям о природе процесса и влиянии на него природы компонентов электролитного раствора. В монографии [1] метод разделения интегральных термодинамических характеристик химических равновесий в растворах на составляющие подробно рассмотрен для случая бинарных растворителей, в которых можно независимо изменять оба аргумента (1) — температуру и ДП. В случае же индивидуальных растворителей такое независимое изменение, как очевидно, невозможно и требуется иной подход.

Процесс ионной ассоциации является, пожалуй, единственным среди всех типов химических равновесий в растворе, для которого разработан ряд достоверных физических моделей, устанавливающих количественную связь между константой равновесия процесса  $K_{асс}$  и ДП [2—5].

Т а б л и ц а 1

Термодинамические характеристики процесса ионной ассоциации  $(C_2H_5)_4NClO_4$  в ацетонитриле

$T, K$	$K_{ass}$	$\frac{\Delta H_{ass,i}}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta S_{ass,i}}{kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$-\frac{\Delta H_{ass,T}}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$-\frac{\Delta S_{ass,T}}{kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
238.15	20.909	0.79	28.6	13.0	29.0
248.15	21.321	1.02	29.5	13.9	30.8
258.15	21.745	1.23	30.4	15.0	32.5
268.15	22.277	1.42	31.1	16.1	34.2
278.15	22.811	1.60	31.8	17.3	36.0
288.15	23.396	1.79	32.4	18.5	37.8
298.15	24.020	1.93	32.9	19.7	39.6

В этом сообщении для разделения интегральной термодинамики процесса ионной ассоциации на температурные и диэлектрические составляющие используется весьма распространенное уравнение Фуосса [2]:

$$K_{ass} = A \cdot a^3 \exp \frac{B}{a\epsilon T}, \quad (3)$$

где  $a$  — параметр наибольшего сближения ионов,  $a\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $A=2.522 \cdot 10^{21}$ ,  $B=1.66 \cdot 10^{-3}$ .

Логарифмируя и дифференцируя (3) по температуре, в соответствии с классическими уравнениями химической термодинамики находим:

$$\Delta H_{ass,i} = 3RT^2 \frac{d \ln \epsilon}{dT} - \frac{BR}{a\epsilon} \left[ T \left( \frac{d \ln a}{dT} + \frac{d \ln \epsilon}{dT} \right) \right], \quad (4)$$

$$\text{откуда} \quad \Delta H_{ass,\epsilon} = -\frac{BRT}{a\epsilon} \left( \frac{d \ln \epsilon}{dT} \right). \quad (5)$$

Аналогично находим, что

$$\Delta S_{ass,i} = R \left[ \ln A + 3 \ln a + 3T \frac{d \ln a}{dT} - \frac{B}{a\epsilon} \left( \frac{d \ln a}{dT} + \frac{d \ln \epsilon}{dT} \right) \right], \quad (6)$$

где

$$S_{ass,\epsilon} = -\frac{BR}{a\epsilon} \frac{d \ln \epsilon}{dT}. \quad (7)$$

Истинные термодинамические характеристики процесса ионной ассоциации находятся вычитанием из соответствующих интегральных значений и электрических составляющих:

$$\Delta Y_T = \Delta Y_i - \Delta Y_\epsilon. \quad (8)$$

Приведем несколько примеров такого разделения. В табл. 1 приведены термодинамические характеристики процесса ионной ассоциации  $(C_2H_5)_4NClO_4$  в ацетонитриле; данные по температурной зависимости констант ионной ассоциации взяты из работы [6].

Данные по интегральным величинам термодинамических характеристик ионной ассоциации, приведенные в табл. 1, достаточно очевидно противоречат физической модели процесса. Прежде всего обращают на себя внимание знаки величин  $\Delta H_{ass,i}$  и  $\Delta S_{ass,i}$ . В рамках любой модели ионной ассоциации ион-ионное взаимодействие должно быть экзотермично; образование же ионных пар должно приводить к уменьшению энтропии системы. Объяснить экзотермичность процесса ионной ассоциации, также как и положительные значения  $\Delta S_{ass,i}$ , протекающей при образовании ионного ассоциата сольватацией в данном случае трудно, так как тетраалкиламмонийный катион в слабодонорном растворителе сольватирован

весьма слабо, равно как и достаточно крупных размеров перхлорат-анион. На основании анализа температурной зависимости  $\Delta H_{ass,i}$  следовало бы прийти к выводу о повышении эндотермичности с ростом температуры, что в данном случае входит в безусловное противоречие с физической моделью процесса. Кроме того, величины  $\Delta H_{ass,i}$  по абсолютной величине не менее, чем на порядок меньше величин энтальпии ион-ионных взаимодействий в растворителях со средними величинами ДП, к которым относится ацетонитрил.

Из табл. 1 видно, что все эти противоречия снимаются, если анализировать величины  $H_{ass,T}$  и  $S_{ass,T}$ . В соответствии с этими данными процесс ионной ассоциации в действительности экзотермичен, а образование ионных пар приводит к уменьшению энтропии. Экзотермичность процесса закономерно возрастает с ростом температуры.

Полимеры констант ионной ассоциации часто характеризуются минимумом, природа которого очевидна: повышение температуры ведет к падению величины  $K_{ass}$ , понижение же ДП, сопровождающее рост температуры, — к усилению ион-ионного взаимодействия и, следовательно, к увеличению константы равновесия этого процесса. Таким образом, появление экстремума является причиной температурного изменения ДП. Поскольку в этом случае величины  $\Delta H_{ass,i}$  знакопеременны, то анализируя закономерности их изменения с температурой, следовало бы прийти к выводу о том, что в точке экстремума  $K_{ass}$  происходит существенное изменение природы процесса. Примером такого рода системы может быть раствор  $(C_4H_9)_4NBr$  в метаноле [7]; данные по величинам термодинамических характеристик процесса ионной ассоциации сведены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические характеристики процесса ионной ассоциации  $(C_4H_9)_4NBr$  в метаноле

$T, K$	$K_{ass}$	$\frac{\Delta H_{ass,i}}{kJ/mol}$	$\frac{\Delta S_{ass,i}}{J/mol \cdot K}$	$-\frac{\Delta H_{ass,T}}{kJ/mol}$	$-\frac{\Delta S_{ass,T}}{J/mol \cdot K}$
228.15	29.662	-0.71	25.06	21.8	67.2
238.15	29.173	-0.62	25.47	23.1	69.0
248.15	28.937	-0.35	26.55	24.3	38.2
258.15	28.816	0.04	28.09	25.4	38.1
268.15	28.955	0.53	29.94	26.5	37.6
278.15	29.418	1.09	31.99	27.5	37.0
288.15	29.953	1.70	34.17	28.5	36.1
298.15	30.827	2.36	36.41	29.5	35.3

Таблица 3

Термодинамические характеристики процесса ионной ассоциации солей тетрабутиламмония в метаноле (298.15 K)

Соль	$K_{ass}$	$\frac{\Delta H_{ass,i}}{kJ/mol}$	$\frac{\Delta S_{ass,i}}{J/mol \cdot K}$	$-\frac{\Delta H_{ass,T}}{kJ/mol}$	$-\frac{\Delta S_{ass,T}}{J/mol \cdot K}$
$Bu_4NCl$	24.200	2.41	34.6	27.2	32.0
$Bu_4NBr$	30.827	2.36	36.4	29.5	35.3
$Bu_4NI$	44.844	1.39	36.2	33.7	42.8
$Bu_4NClO_4$	63.527	0.30	35.5	37.7	50.0

Анализируя величины  $\Delta H_{ass,T}$ , в отличие от величин  $\Delta H_{ass,i}$ , можно установить, что в действительности процесс ионной ассоциации  $(C_4H_9)_4NBr$  в метаноле во всем интервале температур экзотермичен; аналогично, в отличие от  $\Delta S_{ass,i}$ , находятся в соответствии с природой процесса величины  $\Delta S_{ass,T}$ .

Анализ величин температурных составляющих термодинамических характеристик процесса ионной ассоциации позволяет также избежать ряда противоречий, возникающих при анализе величин  $\Delta Y_i$ . Так, величины  $\Delta H_{ass,i}$  (здесь и всюду далее — при 298.15 K) для ряда  $NaI-KI-CsI$  в этаноле, согласно [7], изменяются закономерно:  $-5.3, -8.1, -6.3$  кДж/моль. В то же время величины  $\Delta H_{ass,T}$  показывают, что экзотермичность процесса ионной ассоциации закономерно изменяется в зависимости от природы катиона:  $-26.7, -28.7, -36.0$  кДж/моль. Поскольку радиусы сольватированных катионов уменьшаются в ряду  $Na^+ - Cs^+$  (величины  $\lambda_0$  в этом ряду составляют

47.21, 50.33, 53.42 [7]) и, следовательно, в этом же ряду уменьшается число сольватации [8], то затраты энергии на десольватацию при образовании ионного ассоциата также уменьшаются, что обуславливает рост экзотермичности процесса. Столь же закономерно изменяются в этом ряду величины  $\Delta S_{ass,i}$ : 10.5, 0.8, 14.0 Дж/(моль·К). В то же время величины  $\Delta S_{ass,T}$  обнаруживают монотонное изменение в зависимости от размера катиона:  $-61.2, -68.4, -85.7$  Дж/(моль·К).

Аналогичная ситуация наблюдается в ряду солей тетрабутиламмония в метаноле [7]. В табл. 3 приводятся величины термодинамических характеристик процесса ионной ассоциации для этих систем. Из данных табл. 3 следует, что компенсационный эффект для зависимости  $\Delta H_{ass,i} = f(\Delta S_{ass,i})$  не соблюдается, отсутствует даже тенденция к закономерному изменению  $\Delta H_{ass,i}$  с изменением  $\Delta S_{ass,i}$ . То есть следовало бы предположить, что с изменением аниона принципиально изменяется природа процесса ионной ассоциации. В действительности же компенсационный эффект с коэффициентом корреляции, практически равном 1, соблюдается для Вант-Гоффовских составляющих:  $\Delta H_{ass,T} = 0.577\Delta S_{ass,T} + 8.93$ .

Приведенные данные показывают, что учет температурного изменения диэлектрической проницаемости при расчете термодинамических характеристик процесса ионной ассоциации позволяет получить данные, отличающиеся существенно более высокой достоверностью по сравнению с соответствующими интегральными величинами  $\Delta H_{ass,i}$  и  $\Delta S_{ass,i}$ .

**РЕЗЮМЕ.** Запропоновано новий підхід до поділу інтегральних термодинамічних характеристик процесу іонної асоціації в індивідуальних розчинниках на температурну та діелектричну складові з використанням рівняння Фуоса. Показано, що істинні термодинамічні характеристики найбільш повно відображають природу процесу іонної асоціації.

**SUMMARY.** A new approach to division of thermodynamic characteristics of the ion association process on the temperature and dielectric components in individual solvents has been developed using Fuoss equation. It has been shown, that true thermodynamic properties completely reflect a nature of the ion association process.

1. Филков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990. -С. 240.
2. Fuoss R. M. // J. Amer. Soc. -1933. -55. -P. 476—485.
3. Lee W. H., Wheaton R. J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt. II. -1978. -74, № 4. -P. 275—281.
4. Barthel J. // Pure and Appl. Chem. -1985. -57, № 2. -P. 335—348.
5. Ebeling W., Grigo M. // J. Solut. Chem. -1982. -11, № 3. P. 151—162.

УДК 541.183

**І. Ф. Миронюк, В. М. Огенко**

## **СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В НАНОЧАСТИНКАХ КРЕМНЕЗЕМУ В ОБЛАСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ У ЙОГО КРИСТАЛІЧНИХ МОДИФІКАЦІЯХ**

Вивчено термічні структурні перетворення у зразках пірогенного кремнезему та одержаного з нього кварцового скла. Зроблено висновок про мікрокристалітну структуру досліджених систем.

Відомо, що дисперсні кремнеземи мають рентгеноаморфну структуру [1, 2], для якої характерна відсутність дальнього порядку в розміщенні складових атомів. Вважається, що структуру аморфних різновидів  $\text{SiO}_2$  формують більш-менш щільно упаковані нанорозмірні мікроглобули [1].

Пірогенний кремнезем (аеросил) являє собою пилоподібний порошок, що складається з величезної кількості окремих аморфних наночастинок сферичної форми. Висновку про невпорядковану структуру наночастинок  $\text{SiO}_2$  можна дійти на базі таких міркувань. Навіть у випадку ідеального кристалу його поверхня є по суті структурним макродефектом, пов'язаним з обривом множини хімічних зв'язків, порушенням періодичності розміщення атомів, а, отже, і потенціалу ґратки, виникненням числених точкових, лінійних, планарних дефектів тощо [2]. Очевидно, що перехід від регулярної об'ємної структури до дефектної поверхневої не може бути стрибкоподібним, а тому поверхнева область кристалу має бути розупорядкованою. Це можна розглядати як структурний наслідок сильного деформуючого впливу поверхні на сусідні об'ємні шари кристалу. Так, встановлено, що поверхневий прошарок монокристалу кварцу завтовшки  $\sim 10$  нм є розупорядкованим [1]. Ясно, що найбільшою мірою зазначеного впливу мають зазнавати тверді тіла зі значною величиною відношення поверхні до об'єму (тонкі плівки, наночастилки дисперсних систем). Підтвердженням справедливості даних міркувань є виявлення сильних внутрішніх напружень у тонких плівках газозафазного наплення, що можуть призводити до внутрішніх тисків порядку гігапаскалів [3]. Слід очікувати, що й у нанорозмірних частинках кремнезему виникають

аналогічні збурюючі ефекти. Додаткового збурюючого впливу об'ємна частина мікроглобул  $\text{SiO}_2$  може зазнавати і через лапласівський тиск [4]. На цій підставі можна припустити, що через внутрішні напруження високодисперсні кремнеземи схильні до структурних перетворень.

Сучасні уявлення про будову аморфних твердих тіл базуються на двох основних моделях – невпорядкованої переплетеної сітки та мікрокристалітної [2]. Перша з них сприймає аморфну фазу як неперервну сітку зчленованих вершинами кремній-кисневих тетраєдрів. Альтернативна модель передбачає існування в аморфній фазі множини локально впорядкованих мікрообластей (мікрокристалітів), яким можна приписати певну кристалічну структуру. Рентгенографічна ідентифікація зазначених впорядкованих структур практично неможлива через їх малі розміри ( $\sim 1.5$ – $2.0$  нм [2]).

У термодинамічному аспекті окремі мікрокристаліти повинні мати значну надлишкову поверхневу вільну енергію і підвищену схильність до агрегації та структурних перетворень [5]. Логічно припускати існування поряд з мікрокристалітами невпорядкованих областей, що забезпечують відсутність різких границь між кристалітами і опосередкований перехід між ними без множини обірваних хімічних зв'язків. У цьому випадку нема підстав припускати надлишкову поверхневу вільну енергію кристалітних мікрофаз [5] в ізольованих мікроглобулах  $\text{SiO}_2$ .

В цілому обидві моделі задовільно відтворюють основні характеристики аморфних кремнеземів (питому густину, середнє значення валентного кута Si–O—Si, функцію радіального розподілу атомної густини тощо) [2]. Разом з тим ряд