

часть удельной поверхности, приходящаяся на поры с радиусом ниже 4 нм, вероятно, не учитывается в рассчитанной величине. В то же время маловероятно, чтобы эта доля поверхности была практически значимой, так как все процессы с применением оксигидратных адсорбентов требуют достаточно быстрой кинетики. Известно, что скорость процессов обмена и переноса резко снижается при приближении размера пор к размерам ионов и ДЭС. Таким образом, результаты проведенного исследования позволяют сделать вывод о том, что метод Парсонса–Зобеля в принципе применим для определения удельной поверхности гидратированных оксидов многовалентных элементов, но в каждом конкретном случае может потребоваться корректировка метода по концентрациям электролита.

РЕЗЮМЕ. Для оксигидратів Al (III), Ti (IV), Zr (IV) і Sn (IV), що синтезовані з використанням золь–гель методики, за допомогою методу Парсонса–Зобеля розраховані величини питомої поверхні (S). Ці дані співставлені з аналогічними, отриманими методом теплової десорбції азоту. Знайдено, що розходження значень S знаходиться в межах похибки методів і складає не більше 10 %. Показана можливість застосування методу Парсонса–Зобеля для визначення питомої поверхні та максимальної сорбції в розчинах для мезопористих аморфних оксигидратних сорбентів.

Институт общей и неорганической химии НАН Украины им. В.И.Вернадского, Киев

SUMMARY. The specific surface values (S) of Al (III), Ti (IV), Zr (IV) and Sn (IV) (hydr)oxides, which were synthesized by sol-gel technology, were calculated with Parsonse–Zobel method. This date were compared with analogous, which obtain with help of method of thermal desorbtion of nitrogen. It has been found, that difference of values S is comparable to error of methods and doesn't exceed 10 %. It has been shown possibility of apply method Parsonse–Zobel for determination of specific surface and maximum sorbtion in solutions for mezopore amorphous hydrated sorbents.

1. Джейкоб М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. -М.: Мир, 1984.
2. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. -М.: Мир, 1966.
3. Bhave R. R. Inorganic membranes. Synthesis, characteristics and applications. -New York: Van Nosttrand Reinhold, 1991.
4. Бремер Г., Вендландт К.П. Введение в гетерогенный катализ. -М.: Мир, 1981.
5. Comninellis Cli., Pulgarin C. // J. Appl. Electroc. -1993. -23. -P. 108—112.
6. Царев Ю.В., Соколова Е.В., Костров В.В. // Журн. прикл. химии. -2000. -73, № 1. -С. 88—90.
7. Adrizzone S., Spinolo G., Trasatti S. // Electrochim. Acta. -1995. -40, № 16. -P. 2683—2686.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность и пористость. -М.: Мир, 1984.
9. Духин С.С., Сидорова М.П., Яроцук А.Э. Электрохимия мембран и обратный осмос. -Л.: Химия, 1991.

Поступила 23.03.2005

УДК 541.135

В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник

ТЕРМОДИНАМИКА КОНВЕРСИИ ИОННЫХ ПАР В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ HCl

Проведен расчет термодинамических характеристик (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) стадий конверсии контактных ионных пар (КИП) в разделенные растворителем ионные пары (РИП), диссоциации КИП и РИП на ионы многостадийного процесса ионизации HCl в *n*-спиртах от метилового до октилового при 278.15—328.15 К по данным о константах равновесия. Рассмотрено влияние природы растворителя, ионов электролита и температуры на указанные характеристики.

Ранее [1] нами выполнен расчет констант равновесия многостадийного процесса ионизации HCl в *n*-спиртах (от метилового до октилового) при 298.15 К и показано, что в равновесной смеси больше частиц продукта присоединения молекул спирта (М), хлороводорода HClM_{*n*} и ионных пар, причем среди последних в равновесной смеси

преобладают разделенные молекулой растворителя ионные пары (РИП). Закономерности изменения констант равновесия в ряду спиртов объяснены влиянием особенностей структуры спиртов. Для выяснения влияния температуры на ионизацию HCl в *n*-спиртах нами по методике, описанной в работе [1], проведен расчет констант

© В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник, 2006

равновесия процесса ионизации, включающего стадии диссоциации на ионы контактных ионных пар (КИП), РИП, а также конверсии КИП в РИП, при 278.15—328.15 К. Константы диссоциации КИП и РИП были рассчитаны нами по уравнению Фуосса [1] ввиду того, что катионы и анионы в ионной паре в отличие от молекулы HCl связаны преимущественно кулоновскими силами. На основании полученных данных в указанном интервале температур были рассчитаны термодинамические характеристики (ΔG , ΔH , ΔS) указанных выше стадий процесса ионизации HCl. Термодинамические характеристики сольватации молекул HCl в *n*-спиртах и для суммарного процесса ионизации HCl в *n*-спиртах обсуждены ранее [2, 3].

Изменение энергии Гиббса ($\Delta_i G^0$) *i*-го процесса рассчитывали по данным о константах равновесия по уравнению:

$$\Delta_i G^0 = -RT \ln K_i. \quad (1)$$

Изменение энтропии ($\Delta_i S^0$) *i*-го процесса находили дифференцированием по температуре аналитической зависимости $\Delta_i G^0 = f(T)$. Для получения последней значения $\Delta_i G^0$ были аппроксимированы полиномом 1-й степени относительно температуры:

$$\Delta_i G^0 = A_0 + A_1 T. \quad (2)$$

При выборе аппроксимирующей функции руководствовались следующими условиями: сумма квадратов отклонений рассчитанных величин по уравнению (1) от значений полинома (2) при тех же значениях температуры минимальна; дисперсия параметров, найденных по методу наименьших квадратов, минимальна.

Коэффициент корреляции уравнения (2) менялся в пределах от 0.9982 до 1.0000.

Для вычисления термодинамических величин $\Delta_i S^0$ и $\Delta_i H^0$ использовали уравнения:

$$\Delta_i S^0 = -\frac{\partial \Delta_i G^0}{\partial T} = -A_1; \quad (3)$$

$$\Delta_i H^0 = \Delta_i G^0 + T \Delta_i S^0. \quad (4)$$

Значения коэффициента A_0 аппроксимирующего полинома (2) по существу совпадают со значениями $\Delta_i H^0$, а коэффициенты A_1 и $\Delta_i S^0$ связаны между собой соотношением (3).

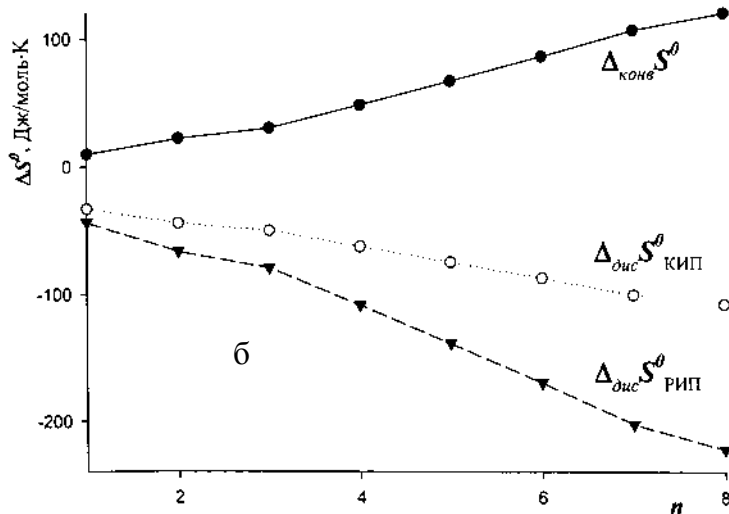
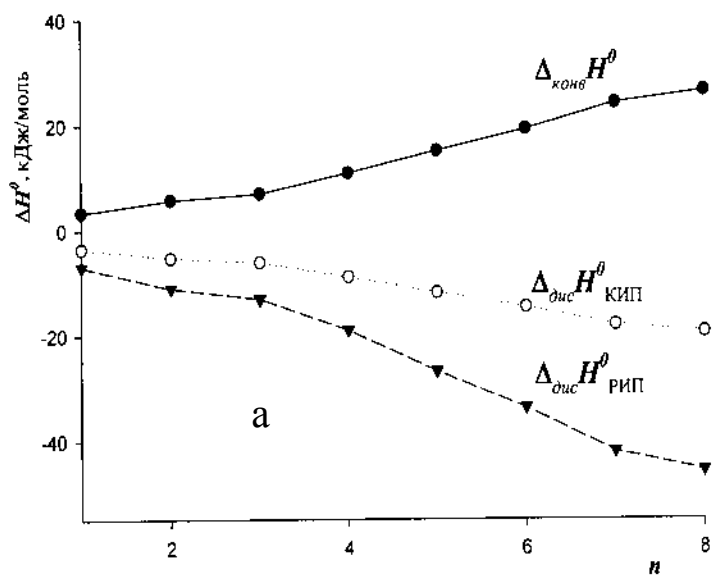
Величины $\Delta_i G^0$, рассчитанные по уравнениям (1), (3), (4) для процессов диссоциации КИП на ионы, РИП на ионы и конверсии КИП в РИП, представлены в таблице, а значения $\Delta_i H^0$ и $\Delta_i S^0$

для тех же процессов приведены на рисунке.

Из таблицы видно, что величины изменения энергии Гиббса конверсии КИП в РИП ($\Delta_{\text{конв}} G^0$) отрицательны во всех спиртах (кроме метанола) и с ростом температуры и числа атомов углерода в молекуле спирта становится более экзотермичной. В метаноле $\Delta_{\text{конв}} G^0 > 0$ и с ростом температуры уменьшается. Положительными являются и значения $\Delta_{\text{конв}} H^0$ и $\Delta_{\text{конв}} S^0$ в изученных спиртах (рисунок). При этом величины изменения энтальпии ($\Delta_{\text{конв}} H^0$) и энтропии ($\Delta_{\text{конв}} S^0$) конверсии с ростом числа атомов углерода в молекуле спирта увеличиваются. Величина и знак значений $\Delta_{\text{конв}} G^0$ в изученном интервале температур в ме-

Величины изменения энергии Гиббса процессов конверсии КИП в РИП ($\Delta_{\text{конв}} G^0$), диссоциации КИП на ионы ($\Delta_{\text{дис}} G^0_{\text{КИП}}$), диссоциации РИП на ионы ($\Delta_{\text{дис}} G^0_{\text{РИП}}$) для HCl в *n*-спиртах

<i>n</i> -Спирт	<i>T</i> , К					
	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15	328.15
	$\Delta_{\text{конв}} G^0$, кДж/моль					
Метанол	0.68	0.60	0.46	0.27	0.22	0.27
Этанол	-0.42	-0.59	-0.79	-1.00	-1.25	-1.52
Пропанол	-1.13	-1.64	-1.64	-1.96	-2.31	-2.71
Бутанол	-2.15	-2.49	-2.76	-3.39	-3.98	-4.37
Пентанол	-2.86	-3.35	-3.92	-4.55	-5.26	-6.06
Гексанол	-3.88	-4.53	-5.28	-6.07	-6.93	-8.04
Гептанол	-4.51	-5.32	-6.24	-7.26	-8.38	-9.61
Октанол	-5.73	-6.67	-7.71	-8.84	-10.09	-11.46
	$\Delta_{\text{дис}} G^0_{\text{КИП}}$, кДж/моль					
Метанол	5.68	5.99	6.38	6.78	7.07	7.28
Этанол	7.23	7.64	8.06	8.51	8.98	9.48
Пропанол	8.22	8.91	9.19	9.72	10.28	10.89
Бутанол	9.35	9.90	10.41	11.19	11.93	12.53
Пентанол	10.15	10.83	11.57	12.35	13.19	14.10
Гексанол	11.14	11.93	12.81	13.70	14.65	15.79
Гептанол	11.79	12.71	13.70	14.77	15.92	17.14
Октанол	12.86	13.86	14.94	16.10	17.33	18.65
	$\Delta_{\text{дис}} G^0_{\text{РИП}}$, кДж/моль					
Метанол	5.01	5.39	5.90	6.51	6.85	7.01
Этанол	7.65	8.23	8.85	9.50	10.23	11.00
Пропанол	9.35	10.55	10.83	11.67	12.60	13.60
Бутанол	11.49	12.40	13.17	14.58	15.91	16.90
Пентанол	13.01	14.18	15.48	16.89	18.44	20.15
Гексанол	15.01	16.46	18.09	19.77	21.58	23.83
Гептанол	16.31	18.03	19.94	22.03	24.31	26.75
Октанол	18.59	20.53	22.65	24.94	27.42	30.11



Зависимость изменений энтальпии (а) и энтропии (б) в процессах конверсии КИП в РИП ($\Delta_{\text{конв}}H^0$ (а), $\Delta_{\text{конв}}S^0$ (б)), диссоциации КИП ($\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{КИП}}$ (а), $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{КИП}}$ (б)) и РИП ($\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{РИП}}$ (а), $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{РИП}}$ (б)) на ионы от числа атомов углерода (n) в молекуле спирта.

таноле определяется энтальпийной составляющей ($\Delta_{\text{конв}}H^0$), а в остальных спиртах — энтропийной ($-T\Delta_{\text{конв}}S^0$).

Самопроизвольный переход системы при конверсии КИП в РИП в спиртах (кроме метанола) обусловлен сильной координацией иона лиония $MH^+(RON_2^+)$. Сам по себе ион лиония является довольно прочным образованием протона с молекулой растворителя [4], что можно объяснить большим поляризующим действием иона H^+ на молекулу спирта и, как следствие, между ними образуется донорно-акцепторная связь. Однако про-

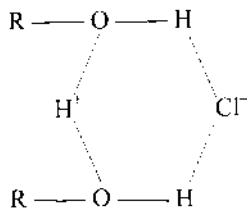
должительность жизни иона лиония $RON\cdot H^+$ в спирте очень мала, так как протон за счет туннельного перехода [5] быстро переходит от одного атома кислорода к другому в случае ориентации к нему нескольких молекул спирта. При переносе протона между молекулами спирта последние сохраняют свою индивидуальность как колебательные системы [5].

Последнее подтверждается и данными работы [6], в которой на основании *ab initio* квантово-химических расчетов было показано, что введение протона в систему, состоящую из молекул метанола, уменьшает длину водородной связи от 1.8 до 1.6 Å в образующемся протонсодержащем сольватокомплексе. Процесс сольватации протона сопровождается разрушением циклических ассоциатов и образованием цепочечных агрегатов, в которых протон сольватируется двумя и более молекулами спирта с образованием водородной связи по типу $CH_3OH \dots H^+ \dots HOCH_3$. Кроме того, под действием протона происходит и упрочнение водородной связи в сольватокомплексе. Экзотермичность процесса сольватации протона возрастает при увеличении числа молекул спирта в сольватокомплексе $(CH_3OH)_m \cdot H^+$: значение изменения энтальпии сольватации протона изменяется от -735 кДж/моль (для иона лиония $CH_3OH_2^+$) до -947 кДж/моль (для сольватокомплекса $(CH_3OH)_4 \cdot H^+$) [6]. Подобный механизм сольватации протона не исключает его эстафетного переноса.

Схематически контактную ионную пару можно представить как образование из иона лиония (алкоксония) и хлорид-иона в виде $(RON_2^+)_c \dots Cl^-$. В КИП положительный заряд иона RON_2^+ только частично нейтрализуется ионом Cl^- , что позволяет присоединиться еще одной молекуле спирта, в результате чего образуется РИП. Алкильная группа молекулы спирта будет стабилизировать структуру иона $(RON)_2 \cdot H^+$, а, следовательно, и РИП за счет положительного индуктивного эффекта алкильного радикала. Рост объема (размера) алкильной группы молекулы спирта уменьшает число ближайших соседей вокруг сольватированного протона по сравнению с водой. В случае внесферной сольватации КИП молекулы растворителя

будут находиться на значительно большем расстоянии от заряда протона, чем при внутрисферной сольватации. Внешняя сольватация КИП приводит к дисперсии заряда катиона H^+ и ослаблению кулоновского взаимодействия между ионами.

Предположительно РИП можно представить как образование из двух молекул спирта и протона, которое ориентируется к $СГ$ -иону атомами водорода:



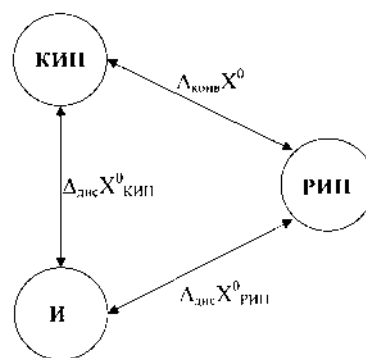
В таком образовании кислотный протон находится в водородной связи [5] между атомами кислорода двух молекул спирта, а его заряд "размазан" между ними. Наличие в РИП уже двух алкильных групп стабилизирует систему за счет роста их донорной способности. В свою очередь отрицательный заряд $СГ$ -иона индуцирует сдвиг электронов от атомов водорода и стабилизирует РИП.

Стабильность ионных пар, и в первую очередь РИП, зависит от растворителя. Влияние последнего проявляется через его диэлектрическую проницаемость (ϵ), сольватирующую способность и стерические факторы. В ряду спиртов — растворителей одной химической природы — уменьшается диэлектрическая проницаемость, растет размер алкильного радикала, что влияет на меж-ионное и ион-молекулярное взаимодействие. Падение ϵ приводит к устойчивости РИП. Рост размеров алкильного радикала, с одной стороны, затрудняет из-за стерических факторов (препятствий) сольватацию и, таким образом, как бы способствует образованию КИП. С другой стороны, между благоприятно ориентированными алкильными радикалами возможно дисперсионное взаимодействие [7]. При этом оно тем больше, чем длиннее углеводородный радикал спирта. Дисперсионное взаимодействие вносит также положительный вклад в стабилизацию РИП, что подтверждается результатами расчета. С ростом числа атомов углерода в молекуле спирта растет концентрация РИП [1].

Несмотря на сильную координацию растворителя катионом H^+ притяжение между ионами в КИП и РИП является довольно существенным для того, чтобы диссоциация $НСI$ в n -спиртах

была незначительной. Однако энергии притяжения между ионом лиония и $СГ$ -ионом недостаточно для того, чтобы вытолкнуть вторую молекулу спирта, то есть чтобы превратить РИП в КИП. Полученные величины $\Delta_{\text{конв}}G^0$, $\Delta_{\text{конв}}H^0$, $\Delta_{\text{конв}}S^0$ (таблица, рисунок) указывают на то, что превращение КИП в РИП связано с перегруппировкой связей. Последняя не требует затраты энергии, что подтверждается положительным значением $\Delta_{\text{конв}}H^0$ во всех спиртах (рисунок, б). При этом эндотермичность $\Delta_{\text{конв}}H^0$ растет с ростом длины углеводородного радикала спирта, что соответствует росту электронно-донорных свойств алкильного радикала. Положительное значение $\Delta_{\text{конв}}S^0$ связано с увеличением подвижности молекул спирта в сольватной оболочке РИП по сравнению с сольватной оболочкой КИП. Положительное значение $\Delta_{\text{конв}}S^0$ во всех спиртах (кроме метанола) при 278.15—328.15 К обуславливает самопроизвольное протекание процесса конверсии КИП в РИП. В метаноле преобладают КИП. С ростом температуры концентрация последних незначительно падает, а концентрация РИП соответственно растет. Положительное значение $\Delta_{\text{конв}}G^0$ в метаноле (таблица) свидетельствует о том, что протекает обратный процесс превращения РИП в КИП (деконверсия). Такая аномалия в метаноле обусловлена наиболее высоким среди спиртов значением его диэлектрической проницаемости и малым размером алкильного радикала.

Для объяснения знака термодинамических величин процесса конверсии ($\Delta_{\text{конв}}G^0$, $\Delta_{\text{конв}}H^0$, $\Delta_{\text{конв}}S^0$) представим схему диссоциации КИП и РИП на ионы в виде термодинамического цикла:



Как следует из схемы

$$\Delta_{\text{конв}}X^0 = \Delta_{\text{дис}}X^0_{\text{КИП}} - \Delta_{\text{дис}}X^0_{\text{РИП}}, \quad (5)$$

где X — термодинамическая характеристика процесса. Из рисунка следует, что значения $\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{КИП}}$

$\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{РИП}}$, $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{КИП}}$ и $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{РИП}}$ отрицательны во всех спиртах. При этом выполняются неравенства:

$$|\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{КИП}}| < |\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{РИП}}|; \quad (6)$$

$$|\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{КИП}}| < |\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{РИП}}|. \quad (7)$$

Неравенство (6) показывает, что процесс диссоциации РИП на ионы является более экзотермичным по сравнению с диссоциацией на ионы КИП. С учетом неравенств (6) и (7) из уравнения (5) следует, что величины $\Delta_{\text{конв}}H^0$ и $\Delta_{\text{конв}}S^0$ для HCl в *n*-спиртах будут положительными. Более высокая экзотермичность процесса диссоциации РИП на ионы по сравнению с КИП связана с тем, что в последнем случае требуется большая затрата энергии на разрыв связи между ионами в ионной паре. С другой стороны, большая экзотермичность (рисунок, а) при диссоциации РИП по сравнению с диссоциацией КИП свидетельствует о том, что РИП является менее рыхлым (более упорядоченным) образованием, так как при диссоциации оба сорта ионных пар переходят в одно и то же по упорядоченности состояние. О большем упорядочении РИП по сравнению с КИП для HCl в ряду *n*-спиртов свидетельствует и изменение относительно друг друга величин $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{КИП}}$ и $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{РИП}}$ (рисунок, б).

Отрицательный знак величин $\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{КИП}}$ и $\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{РИП}}$ указывает на взаимодействие с молекулами растворителя как КИП, так и РИП. В ряду *n*-спиртов от метанола до октанола экзотермичность этих величин растет (рисунок, а). С ростом числа атомов углерода в молекуле спирта увеличивается число мономерных молекул [8], что способствует сольватации и, соответственно, диссоциации. Однако последний процесс лимитируется еще и диэлектрической проницаемостью, которая в ряду *n*-спиртов падает, что способствует устойчивости ионных пар. Более отрицательное значение $\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{РИП}}$ по сравнению с $\Delta_{\text{дис}}H^0_{\text{КИП}}$ соответствует большему энергетическому эффекту при диссоциации РИП, что является закономерным, так как внедрение второй молекулы спирта в ионную пару требует некоторой затраты энергии (для разделения ионов). Поскольку при диссоциации КИП и РИП образуется одно и то же ионное состояние, эта часть энергии высвобождается при диссоциации.

Отрицательное значение $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{КИП}}$ и $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{РИП}}$

(рисунок, б) соответствуют уменьшению подвижности молекул растворителя в сольватных оболочках ионов. Увеличение экзотермичности $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{РИП}}$ по сравнению с $\Delta_{\text{дис}}S^0_{\text{КИП}}$ указывает на то, что КИП являются менее упорядоченными образованиями по сравнению с РИП. Как выше отмечалось, упорядочению РИП способствует алкильная группа молекулы спирта, отрицательный сферический заряд Cl-иона и диэлектрическая проницаемость растворителя.

РЕЗЮМЕ. Проведено розрахунок термодинамічних характеристик (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) стадій конверсії контактних йонних пар (КИП) у розділені розчинником йонні пари (РИП), дисоціації КИП та РИП на йони багатостадійного процесу йонізації HCl у *n*-спиртах від метилового до октилового при 278.15—328.15 K із даних про константи рівноваги. Розглянуто вплив природи розчинника, йонів електроліту та температури на вказані характеристики.

SUMMARY. Calculations of thermodynamic characteristics (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) for ionization and conversion process were performed on the base of equilibrium constants data. Calculations were done for every stage of CIP—SSIP conversion (contact ionic pairs to solvent separated ionic pairs), CIP and SSIP dissociation HCl multi-staged ionization process in normal alcohols from methanol to octanol at 278.15—328.15 K. Influence of the solvent nature, electrolyte ions and temperatures on the mentioned characteristics was considered.

1. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 2. -С. 84—89.
2. Булавин В.И., Вьюнник И.Н., Береговая Н.П., Гуцун О.Э. // Информац. технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье: Сб. научн. тр. ХГПУ. -Харьков: Харьк. гос. политехн. ун-т., 1998. -Вып. 6. -С. 16—20.
3. Булавин В.И., В'юник І.М., Берегова Н.П. // Вісн. Львівськ. ун-ту. Сер. хім. -2002. -Вип. 42. -Ч. 1. -С. 52—55.
4. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. -М.: Химия, 1976.
5. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. -М.: Мир, 1972.
6. Булавин В.И., Волобуев М.Н., Адамович Л., Крамаренко А.В. // Вісн. Харьк. ун-ту. Сер. хім. -2005. -Вип. 12(35). -С. 72—75.
7. Голик А.З., Адаменко И.И. // Укр. физ. журн. -1965. -10, № 5. -С. 558—562.
8. Дуров В.А., Усачева Т.М. // Журн. физ. химии. -1982. -56, вып. 3. -С. 648—652.