

ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИИ HCl И Et₄NCl В СПИРТАХ

Н. Г. Дорофеева, Ю. Я. Фиалков, С. Н. Шляханова

Соотносительное влияние универсальной и специфической сольватации на термодинамические характеристики процесса электролитической диссоциации продолжает оставаться мало исследованной областью теории электролитных растворов. Для изучения некоторых аспектов этой проблемы в данной работе сопоставляются термодинамические характеристики процесса электролитической диссоциации HCl и Et₄NCl в гомологических рядах нормальных и изоалифатических спиртов.

Выбор электролитов обусловлен резко различающейся способностью H⁺ и Et₄N⁺ к специфической сольватации; выбор растворителей позволяет охватить достаточно широкий диапазон значений диэлектрических проницаемостей ϵ при сохранении практического постоянства энергий сольватации ионов для каждого из рядов алифатических спиртов.

Константы электролитической диссоциации K_d для HCl и Et₄NCl в нормальных и изоалифатических спиртах C₃—C₅ при температурах —25, —15, 0, 15, 25, 35, 45° рассчитывали по уравнению Фуосса — Онзагера — Скиннера [1]. Методика эксперимента, первичные экспериментальные данные и величины K_d приведены в работах [2—4]. Для обоих электролитов в каждом из рядов спиртов изотермы $\ln K_d$ являются линейной функцией от обратной диэлектрической проницаемости:

$$\ln K_d = a + \frac{B}{\epsilon}. \quad (1)$$

Полученные экспериментальные данные по величинам K_d и их изменениям в зависимости от температуры с коэффициентами корреляции не менее 0,96 аппроксимируются уравнением

$$\ln K_d = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{\epsilon} \pm \delta, \quad (2)$$

коэффициенты которого приведены в таблице.

Как видно из таблицы, все зависимости типа (2) характеризуются практически одинаковым углом наклона от $1/\epsilon$. Таким образом, вклад электростатической составляющей в общую величину K_d во всех изученных системах одинаков. Величины K_d для HCl в нормальных и

Значения коэффициентов уравнения (2)

Система	A	-B	-C	±δ
HCl— <i>n</i> -алифатический спирт	5,47	1429	124,72	0,30
HCl—изоалифатический спирт	7,10	2079	134,62	0,35
Et ₄ NCl— <i>n</i> -алифатический спирт	11,09	3036	125,31	0,25
Et ₄ NCl—изоалифатический спирт	10,03	2901	135,60	0,30

изоалифатических спиртах при близких значениях ϵ различаются весьма существенно (таблица), в то же время для Et₄NCl в *n*- и изоспиртах практически совпадают. Это обстоятельство выразительно отражает роль сольватационных факторов в определении силы электролитов и свидетельствует о различии в энергиях сольватации протона нормальными и изоспиртами. Действительно, энергия сродства к протону у *n*-алифатических спиртов на 20—30 кДж/моль превышает эту величину у соответствующих изоспиртов [5].

Количественный анализ термодинамики электролитической диссоциации согласуется с этим заключением. Дифференцируя уравнение (2) по T , с использованием известных соотношений термодинамики получаем выражение для суммарных интегральных термодинамических характеристик процесса электролитической диссоциации:

$$\Delta H_{д,инт} = -R \left(B + T^2 \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right); \quad (3)$$

$$\Delta S_{д,инт} = RA + \frac{RC}{\epsilon} \left(1 - T \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right). \quad (4)$$

Отсюда термодинамические характеристики процесса электролитической диссоциации в вакууме, то есть при $\epsilon = 1$ и $\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} = 0$, равны соответственно:

$$\Delta H_{д,в} = -RB; \quad (5)$$

$$\Delta S_{д,в} = R(A + C). \quad (6)$$

Рассчитав по уравнениям (5) и (6) с использованием данных таблицы Гиббсову энергию процесса электролитической диссоциации в вакууме, находим, что разность этих величин для процесса электролитической диссоциации HCl в n - и изоалифатических спиртах составляет 26 кДж/моль, что весьма близко к отмечавшейся ранее разности энергии сродства к протону n - и изоспиртов.

В соответствии с уравнениями (3) и (4) температурные составляющие [6] термодинамических характеристик процесса электролитической диссоциации описываемых систем, для которых выполняется уравнение (2), равны соответственно:

$$\Delta H_{д,Т} = \Delta H_{д,в} = -RB; \quad (7)$$

$$\Delta S_{д,Т} = R \left(A + \frac{C}{\epsilon} \right). \quad (8)$$

Таким образом, для каждой из изученных систем температурная составляющая процесса электролитической диссоциации — величина постоянная. Ниже приведены величины температурных составляющих энтальпии процесса электролитической диссоциации HCl и Et₄NCl в спиртах:

Система	$\Delta H_{д,Т} \pm$ $\pm 1,25$ кДж/моль
HCl— n -алифатические спирты	11,88
HCl—изоалифатические спирты	17,28
Et ₄ NCl— n -алифатические спирты	25,23
Et ₄ NCl—изоалифатические спирты	24,11

В то время как величины $\Delta H_{д,Т}$ для Et₄NCl в n - и изоалифатических спиртах практически одинаковы, процесс электролитической диссоциации HCl в изоспиртах, в соответствии со сказанным выше, является более затрудненным, чем в n -спиртах. Большая эндотермичность процесса электролитической диссоциации Et₄NCl по сравнению с HCl указывает на то, что эффективный радиус сольватированного протона больше кристаллографического радиуса несольватированного Et₄N⁺.

Из уравнения (8) следует, что $\Delta S_{д,Т}$ линейно зависит от $1/\epsilon$, причем угол наклона этой зависимости равен углу наклона зависимости $\ln K_d$ от $1/\epsilon$. Падение ϵ при переходе от низших к высшим алифатическим спиртам во всех случаях вызывает уменьшение $\Delta S_{д,Т}$, что естественно объясняется повышением степени упорядоченности при образовании ионной структуры из недиссоциированных молекул, вследствие усиления ион-ионного взаимодействия.

Аналогичные соотношения между температурными составляющими энтальпии и энтропии зафиксированы также для метилсерной кислоты и ее метилтриоктиламмонийной соли [7].

1. Fuoss P., Onsager L., Skinner J. Conductance of symmetrical electrolyte.—J. Phys. Chem., 1965, 69, N 8, p. 2581—2594.
2. Дорощева Н. Г., Шляханова С. Н. Кондуктометрическое исследование растворов хлористого водорода в *n*-пропиловом и *изо*-пропиловом спиртах.— Киев. 1982.— 18 с.— Рукопись деп. в ОНИИТЭхим. Черкассы, 25.10.82, № 1126_{ХП}-Д82.
3. Дорощева Н. Г., Шляханова С. Н. Кондуктометрическое исследование растворов хлористого водорода в *n*-бутиловом и *изо*-бутиловом спиртах.— Киев. 1982.— 17 с.— Рукопись деп. в ОНИИТЭхим. Черкассы, 25.10.82, № 1125_{ХП}-Д82.
4. Дорощева Н. Г., Шляханова С. Н. Кондуктометрическое исследование растворов хлористого водорода в *n*-амиловом и *изо*-амиловом спиртах.— Киев. 1982.— 18 с.— Рукопись деп. в ОНИИТЭхим. Черкассы, 25.10.82, № 1124_{ХП}-Д82.
5. Гурвич Л. В., Караченцев Г. В. Энергия разрыва химических связей, потенциал ионизации и сродство к электрону.— М.: Наука, 1974.— 352 с.
6. Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л. Влияние диэлектрической проницаемости на термодинамические характеристики равновесий в растворах.— Укр. хим. журн., 1977, 53, № 4, с. 885—887.
7. Дорощева Н. Г., Ковальская В. П., Фиалков Ю. Я. Термодинамические характеристики электролитической диссоциации метилсерной кислоты в алифатических спиртах.— Там же, 1978, 43, № 7, с. 762—763.

Киевский политехнический институт

Поступила 07.06.83

УДК 541.1.001.5:547.462.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРНЫХ N-2-ТИАЗОЛИЛАМИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДАМИ ИК- И ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

И. П. Ковалев, В. И. Кабачный, В. П. Черных, Е. М. Сопельник, В. А. Поляков

В работах [1, 2] были отмечены некоторые закономерности проявления различных видов биологической активности в зависимости от структуры. Известно, что активность соединений определяется не только первичной химической структурой веществ, но и другими структурными композициями: внутримолекулярными водородными связями (ВВС), дипольными моментами и др. В связи с этим значительный теоретический интерес представляло изучение тонкой структуры изомерных N-2-тиазолиламидов этилендикарбонных кислот, существенно отличающихся по характеру биологической активности, с целью дальнейшего изучения зависимости величины фармакологической активности от структуры химических веществ.

Для синтезированных соединений методом потенциометрического титрования были измерены константы кислотной (pK_{a1}) и основной (pK_{a2}) ионизации. Исследования показали, что значения констант кислотной ионизации тиазолилмалеинаминовых кислот I более чем на две единицы ниже pK_{a1} изученных ранее гетерилсукцинаминовых кислот III [3], что связано с большей проводимостью электронных эффектов малеинаминовой группировкой. Тиазолилмалеиновая кислота I характеризуется более высокой кислотностью, чем ее *транс*-изомер II. Аналогичная закономерность характерна и для малеиновой и фумаровой кислот, первые константы ионизации которых в воде отличаются более чем на единицу [4].

Такое различие в величинах pK_{a1} для тиазолилпроизводных *цис*- и *транс*-этилендикарбонных кислот можно, по-видимому, объяснить образованием внутримолекулярной водородной связи, электронооттягивающий эффект которой приводит к усилению акцепторных свойств карбонильной группы и увеличению протонизации атома водорода