

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВАЦИИ ИОННОЙ МИГРАЦИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА В СПИРТАХ

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

Электропроводность растворов хлористого водорода в алифатических спиртах обусловлена образованием соединений галогеноводородов со спиртами типа  $(\text{ROH})_x(\text{HHal})_y$ , которые при диссоциации отщепляют ионы лиония  $\text{ROH}_2^+$ , способные участвовать в прототропном механизме переноса тока [1].

В соответствии с моделью транспортных процессов [2] и данными по состоянию *n*-кислот в донорных растворителях [3] термодинамические характеристики ионной миграции определяются как сольватационными характеристиками, так и структурными особенностями растворителя. В литературе отсутствуют данные, на основании которых можно было бы сделать заключение о влиянии перечисленных факторов на термодинамику активации со смешанным — ионмиграционным и прототропным — механизмом проводимости. Для решения этого вопроса в настоящей работе рассматриваются термодинамические характеристики активации ионной миграции в системах хлористый водород—*n*-(изо)алифатический спирт.

Методика эксперимента, первичные экспериментальные данные и величины предельных эквивалентных электропроводностей  $\lambda_0$  приведены в работах [4—6]. Термодинамические характеристики процессов ионной миграции и вязкого течения рассчитывали по модифицированному в работе [7] уравнению теории переходного состояния.

Таблица 1

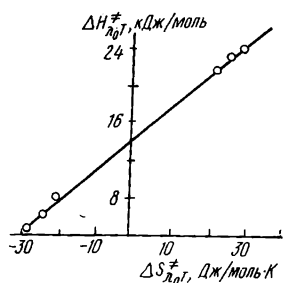
Значения составляющих энтальпии (кДж/моль) активации ионной миграции HCl в *n*-(изо)алифатических спиртах

Спирт	$\Delta H_{\lambda_0}^{\ddagger}$ инт	$\Delta H_{\eta_0}^{\ddagger}$	$\Delta H_{\lambda_{0T}}^{\ddagger}$	$-\Delta H_{\lambda_{0e}}^{\ddagger}$
Метиловый*	7,91	9,82	0,19	2,10
Этиловый*	13,04	12,73	2,54	2,23
<i>n</i> -Пропиловый	15,51	17,50	4,44	6,43
Изопропиловый	16,34	18,10	21,60	23,36
<i>n</i> -Бутиловый	17,65	18,75	6,31	7,41
Изобутиловый	20,34	19,03	22,81	22,40
<i>n</i> -Амиловый	20,23	20,58	8,71	9,06
Изоамиловый	20,02	20,11	23,99	24,08

\* Рассчитано по данным работы [8].

В табл. 1, 2 представлены интегральные значения энтальпии (энтропии) активации ионной миграции  $\Delta H_{\lambda_0}^{\ddagger}$  ( $\Delta S_{\lambda_0}^{\ddagger}$  инт) растворов HCl в *n*-(изо)алифатических спиртах, а также составляющие интегральных величин: энтальпия (энтропия) активации вязкого течения  $\Delta H_{\eta_0}^{\ddagger}$  ( $\Delta S_{\eta_0}^{\ddagger}$ ), температурная  $\Delta H_{\lambda_{0T}}^{\ddagger}$  ( $\Delta S_{\lambda_{0T}}^{\ddagger}$ ) и диэлектрическая  $\Delta H_{\lambda_{0e}}^{\ddagger}$  ( $\Delta S_{\lambda_{0e}}^{\ddagger}$ ) составляющие энтальпии (энтропии) активации ионной миграции. Из табл. 1 следует, что интегральные энтальпии ионной миграции в значительной степени определяются энтальпией активации вязкого течения, которая для всех исследованных спиртов, как *n*-, так и изо-, составляет 18—20 кДж/моль — величину, соизмеримую со значением  $\Delta H_{\lambda_0}^{\ddagger}$  инт. Именно поэтому величины  $\Delta H_{\lambda_0}^{\ddagger}$  инт лишь незначительно возрастают в гомологическом ряду, независимо от строения радикала спирта. При этом рост, естественно, происходит в том же направлении, что и возрастание  $\Delta H_{\eta_0}^{\ddagger}$ .

Особенности растворителя поэтому рельефно сказываются на величинах температурных составляющих ионной миграции, на существенно большую информативность которых указывалось в работе [9]. Действительно, величины  $\Delta H_{\lambda_0 T}^\ddagger$  в ряду *n*-спиртов значительно ниже, чем в ряду изоалкилов. Данные табл. 1 показывают, что это связано с вкладом величины  $\Delta H_{\lambda_0 \epsilon}^\ddagger$ . Поскольку температурные коэффициенты



Зависимость  $\Delta H_{\lambda_0 T}^\ddagger$  от  $\Delta S_{\lambda_0 T}^\ddagger$  для растворов HCl в *n*- и изоалкиловых спиртах.

диэлектрической проницаемости *n*- и изоалкилов практически одинаковы [10], это обстоятельство естественно объясняется существенно более быстрым изменением коррелированной электропроводности  $\lambda_0 \eta_0$  с изменением диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в ряду изоалкилов, по сравнению

с нормальными [4—6]. Таким образом, существенно большая затрудненность процесса активации ионной миграции в изоалкиловых спиртах является обстоятельством, резко отличающим их от *n*-спиртов. В литературе [11] в качестве относительного вклада прототропного механизма в общий перенос тока предложен критерий  $\Delta H_{\lambda_0 \text{инт}}^\ddagger / \Delta H_{\eta_0}^\ddagger$ , при этом близость величин  $\Delta H_{\lambda_0 \text{инт}}^\ddagger$  и  $\Delta H_{\eta_0}^\ddagger$  трактуется как указание на отсутствие прототропного механизма; а степень отклонения этого отношения от 1 должна характеризовать меру вклада прототропного механизма. Полученные в этой работе данные свидетельствуют о неправомерности выбора указанного критерия. Действительно, величина  $\Delta H_{\lambda_0 \text{инт}}^\ddagger / \Delta H_{\eta_0}^\ddagger$  в изученном ряду спиртов закономерно увеличивается с ростом длины углеводородного радикала, достигая значения 1 в *n*- и изоамиловых спиртах. Существование достаточно весомого вклада прототропного механизма является доказанным и общепринятым фактором [1]. В то же время в воде, например, где вклад прототропного механизма особенно велик, указанное отношение незначительно отличается от 1.

Вязкостная составляющая энтропии активации, в отличие от энтальпии, намного превышает значения интегральной составляющей (табл. 2). Однако при переходе от *n*-спирта к его изомеру не наблюдается большого различия как в ряду интегральных значений энтропии, так и в ряду  $\Delta S_{\eta_0}^\ddagger$ . Температурные составляющие энтропии активации ионной миграции у *n*-алкиловых спиртов значительно меньше, чем у изоалкилов. Поскольку в случае прототропного механизма процесс

Таблица 2

Значения составляющих энтропии (Дж/моль·К) активации ионной миграции HCl в *n*- (изо)алкиловых спиртах

Спирт	$\Delta S_{\lambda_0 \text{инт}}^\ddagger$	$\Delta S_{\eta_0}^\ddagger$	$\Delta S_{\lambda_0 T}^\ddagger$	$\Delta S_{\lambda_0 \epsilon}^\ddagger$
Метилловый*	-2,50	14,40	-28,40	11,50
Этиловый*	5,95	15,45	-28,74	19,24
<i>n</i> -Пропиловый	7,99	24,40	-28,83	12,46
Изопропиловый	7,65	25,70	22,64	-40,69
<i>n</i> -Бутиловый	11,48	23,49	-26,42	14,41
Изобутиловый	17,09	26,11	25,49	-34,51
<i>n</i> -Амиловый	15,13	27,70	-22,20	20,63
Изоамиловый	12,08	26,03	30,09	-44,04

\* Рассчитано по данным работы [8].

переноса тока связан с разрушением сольватного комплекса протона, данное обстоятельство может быть объяснено большей прочностью сольватного комплекса протона с изоспиртом по сравнению с *n*-спиртом. Это объяснение полностью согласуется с рассматриваемыми выше величинами  $\Delta H_{\lambda_0 T}^{\ddagger}$ .

На рис. 1 представлена зависимость  $\Delta H_{\lambda_0 T}^{\ddagger}$  от  $\Delta S_{\lambda_0 T}^{\ddagger}$  для систем HCl — *n*-(изо)алифатический спирт, линейность которой свидетельствует о единстве механизмов активационных процессов ионной миграции HCl в исследуемых спиртах. Локализация точек в первом квадранте для систем HCl — изоалифатический спирт и во втором квадранте для HCl — *n*-алифатический спирт связана с существенными различиями в энергетике и большей упорядоченностью активированного состояния в процессе ионной миграции в растворах в *n*-алифатических спиртах по сравнению с изоспиртами.

Значительное отличие в термодинамических характеристиках активации ионной миграции в растворах HCl в *n*- и изоалифатических спиртах следует связать с их различным молекулярным состоянием. В работе [12] на основании радиоспектроскопического изучения процессов гомомолекулярной ассоциации показано, что константы последних у *n*-алифатических спиртов существенно выше, чем у изоалифатических. Более высокая концентрация мономерных молекул у изоспиртов приводит к возникновению дополнительных Н-связей с активированным комплексом. Это обстоятельство, а также большая затрудненность разрушения сольватного Н-комплекса, связанная с меньшим, чем в случае *n*-спиртов, расстоянием ион—диполь, приводит к существенно большей затрудненности процесса ионной миграции в изоспиртах по сравнению с нормальными.

1. Бокрис Дж., Конуэй Б. Современные аспекты электрохимии.— М.: Мир, 1967.— 509 с.
2. Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций.— М.: Изд-во иностр. лит., 1948.— 585 с.
3. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов.— Л.: Химия, 1973.— 376 с.
4. Дорофеева Н. Г., Шляханова С. Н. Кондуктометрическое исследование растворов хлористого водорода в *n*-пропиловом и изо-пропиловом спиртах.— Черкассы, 1982.— 12 с.— Рукопись деп. в ОНИИТЭхим 25 октября 1982 г., № 1126хп-Д82.
5. Дорофеева Н. Г., Шляханова С. Н. Кондуктометрическое исследование растворов хлористого водорода в *n*-бутиловом и изо-бутиловом спиртах.— Черкассы, 1982.— 11 с.— Рукопись деп. в ОНИИТЭхим 25 октября 1982 г., № 1125хп-Д82.
6. Дорофеева Н. Г., Шляханова С. Н. Кондуктометрическое исследование растворов хлористого водорода в *n*-амиловом и изо-амиловом спиртах.— Черкассы, 1982.— 12 с.— Рукопись деп. в ОНИИТЭхим 25 октября 1982 г., № 1124хп-Д82.
7. 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.
8. De Lisi R., Coffredi M., Turco Livery V. Effects of water on proton migration in alcoholic solvents.— J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1978, 74, p. 1096—1111.
9. Влияние растворителя на квазитермодинамические характеристики ионной миграции / Ю. Я. Фиалков, В. Л. Чумак, А. А. Квитка, В. П. Ковальская.— Укр. хим. журн., 1980, 54, № 7, с. 1829—1832.
10. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей.— М.: Изд-во стандартов, 1972.— 412 с.
11. Измайлов А. В. К вопросу о связи между электропроводностью и вязкостью водных растворов сильных электролитов.— Журн. физ. химии, 1956, 30, № 11, с. 2599—2601.
12. Шахпаронов М. И., Усачева Т. М. Диэлектрическая радиоспектроскопия жидких фаз.— В кн.: Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1980, с. 259—304.

Киевский  
политехнический институт

Поступила 07.06.83