

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ ПО ПОЛИТЕРМАМ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ: УЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОГО ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЯ

Предлагается и обосновывается принцип деления термодинамических характеристик химических равновесий в растворах, находящихся по политермам констант равновесия, на составляющие, первая из которых характеризует собственно процесс, а вторая обусловлена температурным изменением свойств растворителя. Подробно обсуждается вклад температурного изменения диэлектрической проницаемости растворителя в интегральные термодинамические характеристики процессов в растворах.

Если химическое равновесие, устанавливающееся в растворе, представить схемой



где  $A$  — все химические формы реагентов;  $B$  — все химические формы продуктов реакции, то общее уравнение константы равновесия ( $K$ ), которое связывает ее с термодинамическими характеристиками сольватации, имеет вид [1]:

$$\ln K = \left[ \Delta G^v + \delta \Delta G_{\text{sol}}^{\text{kov}} + \frac{(\beta_{\text{sol},B} - \beta_{\text{sol},A})}{\varepsilon} \right] = \frac{\left[ \Delta G^v + \delta \Delta G_{\text{sol}}^{\text{kov}} + \frac{\delta \beta_{\text{sol}}}{\varepsilon} \right]}{RT}, \quad (2)$$

где  $\Delta G^v$  — Гиббсова энергия процесса в вакууме,  $\delta \Delta G_{\text{sol}}^{\text{kov}}$  — алгебраическая сумма ковалентных составляющих энергии сольватации участников равновесия;  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость (ДП) раствора;  $\delta \beta_{\text{sol}}$  — алгебраическая сумма множителей при обратной ДП в кулоновских уравнениях электростатического взаимодействия (ион-ионного, ион-дипольного и диполь-дипольного).

Для частного случая универсальных растворителей (то есть таких, в среде которых сольватация участников равновесия имеет исключительно электростатическую природу) уравнение (2) сводится к:

$$\ln K^{\text{univ}} = \frac{\Delta G^v + \frac{\delta \beta_{\text{sol}}}{\varepsilon}}{RT}. \quad (3)$$

Справедливость уравнения (3) доказана на значительном числе различных типов химического равновесия — гомолекулярной ассоциации [1—3]; конформерного равновесия [1,2]; кето-енольного равновесия [1, 2]; гетеромолекулярной ассоциации, в том числе образования электрон-

но-донорно-акцепторных молекулярных комплексов [1, 4, 5]; ионизации [6]; ионной сольватации и пересольватации [1, 7, 8]; ионной ассоциации [1, 2, 9—11].

Для растворов, в которых участники химического равновесия образуют стехиометрические соединения с растворителем (специфическая сольватация), уравнение (2) показывает, что величину константы равновесия определяют два основных фактора: энергия специфической сольватации и ДП. Изменяя эти два фактора, можно управлять химическим равновесием в растворе. Однако направленное изменение этих обоих факторов возможно лишь в смешанных растворителях.

Разработанные в настоящее время общая и специальные теории смешанных растворителей [12—15] позволяют составлять жидкие композиции, обеспечивающие любое необходимое направление изменения основности (акцепторности) и ДП среды с изменением состава растворителя и таким образом направленно управлять положением химического равновесия в растворе. Детально рассмотрению этих подходов посвящена монография [1].

В подавляющем большинстве случаев сведения о термодинамике химических равновесий в растворах находят из политерма констант равновесия. Температурное изменение константы равновесия процесса в растворе обусловлено не равенством нулю теплового эффекта собственно процесса и температурным изменением свойств растворителя, особенно его ДП как фактора, определяющего энергетику электростатических взаимодействий.

Впрочем, значения термодинамических характеристик, находимых из политерма констант равновесия, зависят также от выбора концентрационных шкал констант равновесия. Проблемам нормировки термодинамических характеристик химических равновесий в растворах, связанных с температурным изменением плотности, посвя-

щена наша последующая работа. Отметим только, что термодинамические характеристики химического процесса в растворах при выражении константы равновесия в молярных долях ( $N$ ), молярности ( $c$ ) и моляльности ( $m$ ) связаны соотношениями:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_N &= \Delta H^0_m - \nu RT^2 \frac{d \ln(1+p\nu)}{dT} = \\ &= \Delta H^0_c + \nu RT^2 \left[ \frac{d \ln \theta}{dT} - \frac{d \ln(1+p\nu)}{dT} \right], \quad (4) \end{aligned}$$

или, как к этому часто прибегают при термодинамическом анализе процессов в растворах, при экстраполяции на бесконечное разбавление:

$$\begin{aligned} (\Delta H^0_N)_{N \rightarrow 0} &= (\Delta H^0_m)_{m \rightarrow 0} = \\ &= (\Delta H^0_c)_{c \rightarrow 0} + \nu RT^2 \frac{d \ln \theta}{dT}. \quad (4a) \end{aligned}$$

Аналогично для энтропии процесса

$$\begin{aligned} \Delta S^0_N &= \Delta S^0_m + \nu R \{ \ln [x_s s^{-1} (1+p\nu)^{-1}] - \\ &- T \frac{d \ln(1+p\nu)}{dT} \} = \Delta S^0_c + \\ &+ \nu R \{ \ln [\theta (1+p\nu)^{-1} \cdot 10^{-3}] + \\ &+ T \left[ \frac{d \ln \theta}{dT} - \frac{d \ln(1+p\nu)}{dT} \right] \}, \quad (5) \end{aligned}$$

или при бесконечном разбавлении:

$$\begin{aligned} (\Delta S^0_N)_{N \rightarrow 0} &= (\Delta S^0_m)_{m \rightarrow 0} - \nu R \ln s = \\ &= (\Delta S^0_c)_{c \rightarrow 0} + \nu R \{ \ln (\theta_s \cdot 10^{-3}) + \\ &+ T d \ln \theta_s / dT \}. \quad (5a) \end{aligned}$$

Для переходов  $N \rightarrow c$  при  $c \rightarrow 0$  уравнения, аналогичные (4a) и (5a), выведены в работе [16].

В уравнениях (4—5a)  $\theta$  — молярный объем раствора;  $\theta_s$  — молярный объем растворителя;  $p$  — выход продуктов реакции при суммарном количестве компонентов системы 1 моль;  $s$  — изоконцентра (в молярных долях) растворителя;  $\nu$  — изменение числа молей в результате протекания химической реакции в растворе.

Таким образом, сопоставление термодинамических характеристик одного и того же процесса в разных растворителях либо разных процессов в одном растворителе, находимых из политерм констант равновесия, должно проводиться с обязательным приведением последних к одной концентрационной шкале. Игнорирование этого обстоятельства может привести к очевидным противоречиям.

Более сложным оказывается учет температурного изменения диэлектрической проницаемости. Как следует из уравнения (2), политерм константы равновесия является двухпараметровой зависимостью:

$$\ln K = F(T, \epsilon), \quad (6)$$

то есть изменение константы равновесия происходит вследствие изменения температуры и температурного изменения ДП. Отсюда

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{dF}{dT} + \left( \frac{dF}{d\epsilon} \right)_T \frac{d\epsilon}{dT} \quad (7)$$

и, следовательно,

$$\Delta H^0_i = RT^2 \frac{dF}{dT} + RT^2 \left( \frac{dF}{d\epsilon} \right)_T \frac{d\epsilon}{dT}, \quad (8)$$

а

$$\Delta S^0_i = RT \frac{dF}{dT} + RT \left[ \left( \frac{dF}{d\epsilon} \right)_T \frac{d\epsilon}{dT} + \frac{\ln F}{T} \right]. \quad (9)$$

Индекс "i" в уравнениях (8) и (9) означает, что находимые дифференцированием по  $T$  политермы (6) термодинамические характеристики процесса в растворе являются интегральными, то есть состоят из двух составляющих:

$$\Delta Y^0_i = \Delta Y^0_T + \Delta Y^0_\epsilon, \quad (10)$$

где  $\Delta Y^0_\epsilon$  — энтальпия либо энтропия процесса, обусловленная температурным изменением ДП, а  $\Delta Y^0_T$  — энтальпия либо энтропия процесса, характеризующая собственно химическое равновесие.

Очевидно, что термодинамическими характеристиками, отвечающими физическим моделям химических равновесий в растворах, являются лишь составляющие  $\Delta Y^0_T$ , которые предложено называть "температурными" либо "вант-гоффовскими" [1].

Из уравнений (8) и (9) следует, что "вант-гоффовскими" составляющими являются первые слагаемые в правых частях этих уравнений.

Общий подход к разделению величин  $\Delta Y^0_i$  на составляющие  $\Delta Y^0_T$  и  $\Delta Y^0_\epsilon$  для химического равновесия в смешанных растворителях основывается на вычитании из уравнений для  $\Delta Y^0_i$ , находимых дифференцированием (6) по  $T$ , членов, содержащих  $\partial \epsilon / \partial T$  либо  $d \ln \epsilon / dT$ . Аналитически для случая смешанных растворителей, в которых можно независимо изменять температуру и ДП, это разделение может быть осуществлено следующим способом.

Зависимость (6) аппроксимируют уравнением следующего типа:

$$\ln K = a_{00} + \frac{a_{01}}{T} + \frac{a_{02}}{T^2} + \dots + (a_{10} + \frac{a_{11}}{T} + \frac{a_{12}}{T^2} + \dots)/\varepsilon + (a_{20} + \frac{a_{21}}{T} + \frac{a_{22}}{T^2} + \dots)/\varepsilon^2 + \dots = \sum_{i=0, j=0}^{i=m, j=n} a_{ij} / \varepsilon^j T^i \quad (11)$$

Естественно осуществлять это, аппроксимируя изотермы констант равновесия, относящиеся к различным значениям диэлектрической проницаемости, уравнениями типа:

$$\ln K = a_0 + \frac{a_1}{\varepsilon} + \frac{a_2}{\varepsilon^2} + \dots = \sum_{j=0}^{j=n} a_j / \varepsilon^j \quad (12)$$

и затем аппроксимировать коэффициенты  $a_j$  этого уравнения от  $1/T$ . Отсюда с учетом того, что

$$\Delta H = RT^2 \cdot \frac{d \ln K}{dT} \text{ и } \Delta S = R \left[ \ln K + T \cdot \frac{d \ln K}{dT} \right] \text{ либо}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} + R \ln K \text{ или } \Delta S = -R \cdot \frac{d \Delta G}{dT} = R \cdot \frac{dT \ln K}{dT},$$

находим:

$$\Delta H^0_i = -R \sum_{i,j=0}^{i=m, j=n} \frac{i a_{ji}}{T^{i-1} \varepsilon^j} - R \sum_{i,j=0}^{i=m, j=n} j a_{ji} \frac{d \ln \varepsilon}{T^{i-2} \varepsilon^j}, \quad (13)$$

$$\Delta S^0_i = -R \sum_{i,j=0}^{i=m, j=n} \frac{(i-1) a_{ji}}{T^{i-1} \varepsilon^j} - R \sum_{i,j=0}^{i=m, j=n} j a_{ji} \frac{d \ln \varepsilon}{T^{i-1} \varepsilon^j}. \quad (14)$$

Таким образом, рассчитываемая из политемпературных констант равновесия в растворах энтальпия (энтропия) процесса включает в себя как собственно изменение энтальпии (энтропии) системы вследствие протекания химического процесса (первые слагаемые в правых частях уравнений (13) и (14)), так и их изменения вследствие изменения ДП с изменением температуры (вторые слагаемые, которые содержат производную  $d \ln \varepsilon / dT$ , представляющую собою относительный температурный коэффициент ДП). Очевидно, что истинные изменения энтальпии и энтропии системы вследствие протекания собственно процесса и отвечающие его реальной модели, должны быть свободными от влияния температурного изменения ДП. Из (13) и (14) следует, что

$$\Delta H^0_T = -R \sum_{i,j=0}^{i=m, j=n} \frac{i a_{ij}}{T^{i-1} \varepsilon^j} \quad (15)$$

и

$$\Delta S^0_T = -R \sum_{i,j=0}^{i=m, j=n} \frac{(i-1) a_{ij}}{T^i \varepsilon^j} \quad (16)$$

Анализ величин  $\Delta Y^0_i$ ; вместо  $\Delta Y^0_T$  может привести к искаженным представлениям о природе процесса и о влиянии растворителя на термодинамику химического равновесия. В качестве примера деления термодинамических характеристик процесса на составляющие приведем зависимость от температуры и диэлектрической проницаемости константы ассоциации муравьиной кислоты в смешанном растворителе вода—этиленгликоль [17], которая аппроксимируется уравнением

$$\ln K = a_{00} + \frac{a_{01}}{T} + \frac{a_{02}}{T^2} + \frac{a_{10}}{\varepsilon} + \frac{a_{11}}{\varepsilon T},$$

где  $a_{00} = 40.90$ ;  $a_{01} = -2.17 \cdot 10^4$ ;  $a_{02} = 3.11 \cdot 10^6$ ;  $a_{10} = -425.4$ ;  $a_{11} = 2.52 \cdot 10^5$ .

Отсюда

$$\Delta H^0_i = -R \left[ a_{01} + 2 \frac{a_{02}}{T} + \frac{a_{11}}{\varepsilon} + T \frac{d \ln \varepsilon}{dT} \frac{(a_{10} T + a_{11})}{\varepsilon} \right],$$

$$\Delta S^0_i = R \left[ a_{00} - \frac{a_{02}}{T^2} + \frac{a_{10}}{\varepsilon} - \frac{d \ln \varepsilon}{dT} \frac{(a_{10} T + a_{11})}{\varepsilon} \right]$$

и, следовательно,

$$\Delta H^0_T = -R \left( a_{01} + 2 \frac{a_{02}}{T} + \frac{a_{11}}{\varepsilon} \right),$$

$$\Delta S^0_T = R \left( a_{00} - \frac{a_{02}}{T} + \frac{a_{11}}{\varepsilon} \right).$$

Сопоставление величин  $\Delta H^0_i$  с  $\Delta H^0_T$  и  $\Delta S^0_i$  с  $\Delta S^0_T$  показывает, что интегральные величины термодинамических характеристик процесса ионной ассоциации НСООН не только менее информативны по сравнению с "вант-гоффовскими", но в данном случае противоречат физической модели процесса. Действительно, поскольку компенсационный эффект для зависимости  $\Delta H^0_i = f(\Delta S^0_i)$  не соблюдается (эта зависимость криволинейна), следовало бы прийти к выводу, что с изменением состава растворителя непрерывно изменяется природа процесса ионной ассоциации, что в данном случае исключено. В то же время компенсационный эффект для "вант-гоффовских" составляющих выполняется с коэффициентом корреляции  $r = 1: \Delta H^0_T = 0.592 \Delta S^0_T - 22.22$  кДж/моль.

В монографии [1] описываемый подход к делению термодинамических характеристик процессов в растворах на составляющие рассмотрен в основном для бинарных универсальных растворителей (оба компонента сольватонертны) или условно-универсальных (смешанные растворители, в которых сольватоактивен лишь один компонент) сред. В таких растворителях  $j=0; 1$  и  $i=0; 1$ ,

то есть уравнение (11) записывается в форме

$$\ln K = a_{00} + a_{10}/T + a_{01}/\varepsilon + a_{11}/\varepsilon T, \quad (17)$$

откуда

$$\Delta H_{\tau}^0 = -R(a_{01} + a_{11}/\varepsilon), \quad (15a)$$

$$\Delta S_{\tau}^0 = R(a_{00} + a_{10}/\varepsilon). \quad (16a)$$

Эти уравнения состоят из ковалентной (то есть не зависящей от ДП) и электростатической составляющих, а именно:

$$\Delta H_{\text{ков}} = -Ra_{01} \quad \Delta H_{\text{el-st}} = -Ra_{11}/\varepsilon, \quad (18)$$

$$\Delta S_{\text{ков}} = Ra_{00} \quad \Delta S_{\text{el-st}} = Ra_{10}/\varepsilon. \quad (18a)$$

Из этих уравнений, а также из уравнений (15a) и (16a) следует принципиальное для химической термодинамики следствие, согласно которому характеристическая температура  $\theta$  для процессов в растворах (то есть коэффициент при  $\Delta S$  в уравнении прямой  $\Delta H_{\tau} = f(\Delta S_{\tau})$ ) равна отношению электростатических составляющих энтальпии к энтропии:

$$\theta = \Delta H_{\text{el-st}} / \Delta S_{\text{el-st}}. \quad (19)$$

Полимеры констант равновесия процессов в растворах часто характеризуются экстремумом, то есть в точке экстремума происходит перемена знака  $\Delta H_i$ . Это обстоятельство в литературе почти всегда связывается с изменением природы процесса при температуре экстремума. Анализ уравнений типа (17) показывает, что появление экстремума на полимерах констант равновесия процессов в растворах практически всегда обусловлено влиянием температурного коэффициента ДП. Из этих уравнений можно вывести условие появления экстремума на полимерах  $\ln K - 1/T$ :

$$a_{01} \exp[(aT_{\text{exstr}} + \gamma) + \alpha a_{11} T_{\text{exstr}} (a_{10} T_{\text{exstr}} + a_{11})] = 0, \quad (20)$$

где  $\alpha$  и  $\gamma$  — коэффициенты в уравнении температурной зависимости ДП:  $\ln \varepsilon = \alpha T + \gamma$ . Рассчитав значения коэффициентов  $a_{ji}$ , можно надежно прогнозировать температуру появления экстремума на полимерах констант равновесия. В табл. 1 сопоставляются экспериментальные и рассчитанные по уравнению (20) значения температуры, отвечающие минимуму на полимерах констант ионной ассоциации пикриновой кислоты в бинарном растворителе этиленгликоль—2-метоксизанол. Данные по величинам констант ассоциации и ДП взяты из работы [19]. Зависимость (6) аппроксимируется уравнени-

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и рассчитанные значения температуры, отвечающие минимуму на полимерах констант ионной ассоциации пикриновой кислоты в бинарном растворителе этиленгликоль (ЭГ)—2-метоксизанол

ЭГ, мол. дол.	Коэффициенты уравнения $\ln \varepsilon = \alpha T + \gamma$ (20)		$T_{\text{эксп}}$	$T_{\text{расч}}$
	$-\alpha \cdot 10^3$	$\gamma$		
1.0	5.115	5.240	320	319
0.9272	5.127	5.179	313	314
0.8499	5.132	5.116	308	307
0.7676	5.277	5.089	298	300
0.6799	5.307	5.023	290	294
0.5861	5.259	4.928	288	283
0.4856	5.427	4.885	273	278
0.3776	5.892	4.919	263	264
0.2614	6.079	4.864	255	253
0.1359	5.089	4.466	248	251
0.0	4.788	4.257	240	240

Т а б л и ц а 2

Величины  $\Delta H_{a,i}^0$  и  $\Delta H_{a,T}^0$  (кДж/моль) процесса ионной ассоциации пикриновой кислоты в смешанном растворителе этиленгликоль—2-метоксизанол (ЭГ — 0.4856 мол. дол.)

$T, K$	$\Delta H_{a,i}^0$	$\Delta H_{a,T}^0$	$T, K$	$\Delta H_{a,i}^0$	$\Delta H_{a,T}^0$
281	-1.12	14.17	285	0.31	13.96
282	-0.74	14.12	286	0.66	13.90
283	-0.39	14.04	287	0.99	13.85
284	-0.03	14.01			

ем типа (17), коэффициенты которого равны:  $a_{00} = -6.675$ ,  $a_{10} = 2840$ ,  $a_{01} = 228.1$ ,  $a_{11} = -3.271 \cdot 10^4$ .

Как видно из таблицы, экспериментальные и рассчитанные значения температур экстремума на полимерах констант равновесия хорошо согласуются, что однозначно указывает на температурное изменение ДП как фактор, определяющий появление экстремума.

Сопоставление интегральной и "вант-гоффовской" энтальпий процесса ионной ассоциации пикриновой кислоты в области экстремума  $K_a$  (табл. 2) подтверждает этот вывод. Действительно, величины  $\Delta H_{\tau}$  при всех температурах в области экстремума константы равновесия сохраняют свой знак неизменным.

Несоответствие величин  $\Delta H_{a,i}^0$  и  $\Delta S_{a,T}^0$  физической модели процесса ионной ассоциации сле-

дует также и из того, что отсутствует компенсационный эффект между этими величинами, в то время как зависимость между соответствующими "вант-гоффовскими" составляющими с коэффициентом корреляции  $r=1$  описывается уравнением

$$\Delta H^0_{a,T} = 0.144\Delta S^0_{a,T} - 15.65 \text{ кДж/моль}.$$

В рассматриваемом весьма характерном примере знакопеременность величин  $\Delta H^0_i$  наблюдается и с изменением состава растворителя, в то время как величины  $\Delta H^0_T$  сохраняют свой знак постоянным. Соответствующие данные представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Величины  $\Delta H^0_{a,i}$  и  $\Delta H^0_{a,T}$  (кДж/моль) процесса ионной ассоциации пикриновой кислоты в смешанном растворителе этиленгликоль—2-мегосизтанол (273.15 К)

ЭГ, мол. дол.	$\Delta H^0_{a,i}$	$\Delta H^0_{a,T}$	ЭГ, мол. дол.	$\Delta H^0_{a,i}$	$\Delta H^0_{a,T}$
1	-6.11	17.78	0.4856	-1.07	14.56
0.8499	-8.47	17.00	0.37776	5.93	13.68
0.6799	-4.83	15.97	0.2614	17.84	12.56
0.5861	-4.31	15.32	0	23.00	9.37

Как уже отмечалось выше, изложенный подход вычленения из интегральных термодинамических характеристик химического равновесия значений, относящихся собственно к процессу, особенно эффективен в случае бинарных (либо большим числом компонентов) растворителей. В случае же растворов в индивидуальных растворителях разделение интегральных термодинамических характеристик процессов в растворах на составляющие возможно лишь при наличии достоверной физической модели константы равновесия процесса типа

$$K = f(T, \varepsilon, a_1, a_2, \dots), \quad (21)$$

где  $a_1, a_2, \dots$  — теоретически рассчитываемые параметры.

Для процесса ионной ассоциации примером такого уравнения может быть уравнение Фуосса [19]:

$$K_a^F = Aa^3 \exp \frac{B}{a\varepsilon T}, \quad (22)$$

где  $a$  — расстояние максимального ион-ионного сближения;  $A = 2.522 \cdot 10^{21}$ ,  $B = 1.66 \cdot 10^{-3}$ .

Логарифмируя и дифференцируя по температуре уравнение (22), приходим к выражению

для интегральной энтальпии процесса:

$$\Delta H^0_{a,i} = 3RT^2 \frac{d \ln a}{dT} - \frac{BR}{a\varepsilon} \left[ T \frac{d \ln a}{dT} + \frac{d \ln \varepsilon}{dT} + 1 \right]. \quad (23)$$

Очевидно, что в этом уравнении слагаемое

$$\Delta H^0_{a,T} = 3RT^2 \frac{d \ln a}{dT} - \frac{BR}{a\varepsilon} \left[ \frac{d \ln a}{dT} + 1 \right] \quad (24)$$

есть "вант-гоффовская" составляющая энтальпии процесса ионной ассоциации.

Соответствующие выражения для интегральной и "вант-гоффовской" составляющих энтропии процесса ионной ассоциации передаются уравнениями:

$$\Delta S^0_{a,i} = R \left\{ \ln A + 3 \ln a + 3T \frac{d \ln a}{dT} - \frac{B}{a\varepsilon} \left[ \frac{d \ln a}{dT} + \frac{d \ln \varepsilon}{dT} \right] \right\}, \quad (25)$$

$$\Delta S^0_{a,T} = R \left[ \ln A + 3 \ln a + 3T \frac{d \ln a}{dT} - \frac{B}{a\varepsilon} \frac{d \ln a}{dT} \right]. \quad (26)$$

Аналогично дифференцированием по  $T$  полиномы константы ионной ассоциации по модели Эбелинга [20, 21]

$$K_a^E = 8\pi N_A \cdot 1000 \cdot a^3 \sum_{m=2}^{\infty} \frac{(2q/a)^{2m}}{2m! (2m-3)} \quad (27)$$

можно выделить, например, диэлектрическую составляющую энтальпии процесса ионной ассоциации

$$\Delta H_{a,\varepsilon}^E = - \sum_{m=2}^{\infty} \frac{2mBR T \left( \frac{B}{a\varepsilon T} \right)^{2m-1}}{\frac{2m}{(2m-3)} \frac{d \ln \varepsilon}{dT}} \cdot \sum_{m=2}^{\infty} \frac{(B/a\varepsilon T)^{2m}}{2m! (2m-3)} \quad (28)$$

и затем, вычитая эту величину из интегральной энтальпии (13), найти "вант-гоффовскую" составляющую.

Подобный расчет снимает многие противоречия в интерпретации термодинамических характеристик процесса ионной ассоциации, которые возникают при анализе интегральных величин. Так, согласно [22], величины  $\Delta H^0_{a,i,298}$  в ряду NaI—KI—CsI в этаноле изменяются закономерно: 11.4, 12.4, 9.81 кДж/моль. В то же время величины  $\Delta H_{a,T}$  свидетельствуют, что экзотермичность процесса ионной ассоциации закономерно возрастает с увеличением кристаллического радиуса катиона, то есть с уменьшением вклада де-

сольватации при образовании ионной пары, составляя -13.3, -16.8, -24.2 кДж/моль.

Сопоставление величин  $\Delta Y_{a,i}^0$  и  $\Delta Y_{a,T}^0$  процесса ионной ассоциации (на примере раствора  $(C_4H_9)_4NBr$ ; данные по величинам констант ассоциации взяты из [22]) показывает, что в индивидуальных растворителях появление экстремума на поллитерах констант равновесия, то есть знакопеременность энтальпии процесса, также связаны с температурным изменением ДП.

Анализируя величины  $\Delta H_{a,i}^0$  (табл. 4), следовало бы прийти к выводу, что вопреки физической модели при температуре около 258 К процесс ионной ассоциации не сопровождается тепловым эффектом. Кроме того, не находилось бы достоверного объяснения для столь малых тепловых эффектов для такого высокоэнергетического процесса, каким является процесс ион-ионного взаимодействия. Очевидно, что все эти противоречия снимаются при рассмотрении величин  $\Delta H_{a,i}$ .

Поскольку растворимость также является функцией температуры и диэлектрической проницаемости [1, 9], то есть

$$s = \varphi(T, \varepsilon), \quad (29)$$

описанный подход может быть распространен и на равновесие процесса растворения. Согласно данным [23], растворимость диметилферроценкилкарбинола (ФК) в смешанном растворителе вода—этанол в интервале концентраций этанола 0.01—0.7 мол. дол. и температур 283.15—303.15 К описывается уравнением типа

$$\ln s = \left( \frac{a_{22}}{T^2} + \frac{a_{12}}{T} + a_{02} \right) \frac{1}{\varepsilon^2} + \left( \frac{a_{21}}{T^2} + \frac{a_{11}}{T} + a_{01} \right) \frac{1}{\varepsilon} + \frac{a_{20}}{T^2} + \frac{a_{10}}{T} + a_{00},$$

где  $a_{22}=3508.7$ ,  $a_{12}=-22.079$ ,  $a_{02}=0.03346$ ,  $a_{21}=-4.813 \cdot 10^5$ ,  $a_{11}=3112.4$ ,  $a_{01}=-4.9446$ ,  $a_{20}=1.406 \cdot 10^7$ ,  $a_{10}=-9.269 \cdot 10^4$ ,  $a_{00}=150.83$ .

Логарифмируя (25) по  $T$  и умножая полученное выражение на  $RT^2$ , получаем выражение для интегральной энтальпии процесса  $\Delta H_i^0$ :

$$\Delta H_{s,i}^0 = -R \left[ \left( \frac{2a_{22}}{T^2} + a_{12} \right) \frac{1}{\varepsilon^2} + \left( \frac{2a_{21}}{T} + a_{11} \right) \frac{1}{\varepsilon} + \frac{2a_{20}}{T} + a_{10} \right] - R \left\{ \frac{d \ln s}{dT} \left[ 2 \left( \frac{a_{22}}{T^2} + \frac{a_{12}}{T} + a_{02} \right) \frac{1}{\varepsilon^2} + \left( \frac{a_{21}}{T^2} + \frac{a_{11}}{T} + a_{01} \right) \frac{1}{\varepsilon} \right] \right\},$$

Т а б л и ц а 4

Термодинамические характеристики процесса ионной ассоциации  $(C_4H_9)_4NBr$  в метаноле (298.15 К)

T, К	$K_a$	$\Delta H_{a,i}^0$	$-\Delta H_{a,T}^0$	$\Delta S_{a,i}^0$	$-\Delta S_{a,T}^0$
		кДж/моль		Дж/(моль·К)	
228	29.66	-0.71	21.8	25.1	67.2
238	29.17	-0.62	23.1	25.4	69.0
248	28.94	-0.35	24.3	26.5	38.2
258	28.82	-0.04	25.4	28.1	38.1
268	28.95	0.53	26.5	29.9	37.6
278	29.42	1.09	27.5	32.0	37.0
288	29.95	1.70	28.5	34.2	36.1
298	30.83	2.36	29.5	36.4	35.3

Т а б л и ц а 5

Интегральные и "вант-гоффовские" термодинамические характеристики процесса растворения диметилферроценкилкарбинола в смешанном растворителе вода—этанол ( $T = 298.15$ )

Этанол	$\varepsilon$	$\Delta H_{s,i}^0$	$\Delta H_{s,T}^0$	$\Delta S_{s,i}^0$	$\Delta S_{s,T}^0$
		кДж/моль		Дж/(моль·К)	
0.01	76.99	20.22	193.00	21.5	602.2
0.02	76.44	30.36	193.74	57.1	604.8
0.03	75.88	29.95	193.96	37.1	607.4
0.04	75.33	25.58	194.44	42.9	610.0
0.05	74.78	27.23	194.91	48.7	612.5
0.06	74.22	29.86	195.38	58.6	615.0
0.11	71.45	29.07	197.60	64.0	628.8
0.22	65.36	35.15	201.81	92.5	649.5
0.38	56.50	17.39	206.32	37.7	674.3
0.71	38.22	15.77	209.57	45.0	694.3

где первое слагаемое в правой части уравнения есть "вант-гоффовская" составляющая процесса энтальпии растворения  $\Delta H_T$ , а второе слагаемое — диэлектрическая составляющая  $\Delta H_\varepsilon$ .

Величина "вант-гоффовской" составляющей энтропии процесса может быть найдена как

$$\Delta S_{s,T}^0 = \frac{\Delta H_{s,T}^0 - \Delta G_s^0}{T} = \frac{\Delta H_{s,i}^0}{T} + R \ln s.$$

В табл. 5 представлены "вант-гоффовские" и диэлектрические составляющие термодинамических характеристик растворения для приведенного примера. Из нее следует, что между величинами  $\Delta H_{s,i}^0$  и  $\Delta S_{s,i}^0$  отсутствует какая-либо

связь, в то время как для величин  $\Delta H_{s,T}^0$  и  $\Delta S_{s,T}^0$  строго (с коэффициентом корреляции, равным 1.000) выполняется компенсационный эффект:

$$\Delta H_{s,T}^0 = 0.182 \Delta S_{s,T}^0 + 83.59 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, анализируя термодинамические характеристики химических равновесий в растворах, во всех случаях, где это возможно, то есть, когда известна теоретические либо аппроксимационные функциональные зависимости типа (6), (29) и т. п. целесообразно проводить деление интегральных характеристик на "вантгоффовские" и диэлектрические, из которых только первые характеризуют собственно процесс в данном растворителе.

**РЕЗЮМЕ.** Пропонується та обґрунтовується принцип поділу термодинамічних характеристик хімічних рівноваг у розчинах, які знаходять по політермам констант рівноваги, на складові, перша з яких характеризує власне процес, а друга — обумовлена температурними змінами властивостей розчинника. Детально обговорюється вклад температурної зміни діелектричної проникності розчинника в інтегральні термодинамічні характеристики процесів у розчинах.

**SUMMARY.** A principle of division of the thermodynamic characteristics of equilibria in solutions, which are determined from equilibrium constant polytherms, into components, the first of which characterizes the process proper and the second is determined by the variation of solvent properties with temperature, is proposed and substantiated. The contribution of solvent permittivity variation with temperature to the integral thermodynamic characteristics of processes in solutions is discussed in detail.

1. Фялков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990.

2. Фялков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. -Л.: Химия, 1972.
3. Фялков Ю. Я., Барбаш В. А., Бондаренко Е. С. // Укр. хим. журн. 1987. -53, № 5. -С. 490—492.
4. Фялков Ю. Я., Бороваков А. Я. // Журн. общ. химии. -1976. -46, № 2. -С. 248—250.
5. Фялков Ю. Я., Барбаш В. А. // Теорет. и эксперим. химия. -1986. -22, № 2. -С. 248—252.
6. Фялков Ю. Я., Дынер Л. Л. // Журн. общ. химии. -1978. -48, № 2. -С. 253—256.
7. Дорофеева Н. Г., Ковальская В. П., Фялков Ю. Я. // Укр. хим. журн. 1984. -50, № 3. -С. 476—479.
8. Фялков Ю. Я., Чумак В. Л., Руднева С. И. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1984. -4. -С. 49—53.
9. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. -М.: Химия, 1976.
10. Фялков Ю. Я., Чумак В. Л. // Журн. физ. химии. -1975. -49, № 9. -С. 2412—2413.
11. Фялков Ю. Я., Чумак В. Л. // Укр. хим. журн. -1984. -50, № 7. -С. 705—708.
12. Фялков Ю. Я. Двойные жидкие системы. -Киев: Техника, 1969.
13. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фялков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. -М.: Наука, 1976 (первое издание), 1978 (второе издание).
14. Фялков Ю. Я. Физико-химический анализ жидких систем и растворов. -Киев.: Наук. думка, 1992.
15. Фялков Ю. Я., Горбачев В. Ю. // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 10. -С. 138—140.
16. Афанасьев В. Н., Давыдова О. И., Волков В. Н. // Журн. общ. химии. -1996. -66, № 1. -С. 31—34.
17. Александров В. В., Мамина Е. А., Бондарев Н. В. // Сб. Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. -Иваново, 1984, т. 1. -С. 174.
18. Franchini G., Marchetti L., Tosi G. // Anal. Chem. -1990. -62, № 10. -P. 1004—1010.
19. Fuoss R, Accascina F. Electrolyte Conductance. -New York; London: Intersc. Pub., 1959. -P. 210.
20. Ebeling W. // Z. Phys. Chem. (Leipzig). -1968. -238, № 5/6. -S. 400—410.
21. Falkenhagen H., Ebeling W. Ionic Interactions. -New York; London.: Plenum Press. -1971. -1. Ch. 3. -P. 119.
22. Barthel J., Wachter, Feuerlein F. et al. // J. Sol. Chem. -1983. -12, № 7. -P. 449—471.
23. Фабинский П. В., Твердохлебов В. П., Дмитренко Г. А., Федоров В. А. // Журн. физ. хим. -1999. -73, № 9. -С. 1577—1580.

Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев

Поступила 19.05.2000

УДК.546

В. П. Антонович, Н. П. Ефрюшина, **И. В. Винаров**

## РАЗВИТИЕ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ НАН УКРАИНЫ

В историческом плане систематизированы основные достижения ФХИ НАН Украины в области неорганической химии и химической технологии некоторых редких элементов (редкие щелочные металлы, РЗЭ, германий, цирконий и гафний, ванадий) и оптических материалов (люминесцентных и пленкообразующих) на основе их соединений. Отмечена важная роль в успехе технологических разработок химико-аналитического сопровождения, основанного на исследованиях одесской школы аналитической химии редких элементов, одним из основателей которой был академик Н. С. Полуэктов.

Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины ведет свою историю с дореволюционных времен. 5 марта 1910 г. при Одесском отделении императорского Русского

технического общества была создана первая в России химическая и радиологическая лаборатория, которую возглавил 23-летний Е. С. Бурксер, избранный в 1909 г. действительным членом

© В. П. Антонович, Н. П. Ефрюшина, **И. В. Винаров**, 2000