

МИНИСТЕРСТВО ВЫШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
У С С Р

ХАРЬКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. А.М.ГОРЬКОГО

На правах рукописи

ПАВЕЛ АКИМОВИЧ ГАЛУШКОВ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ ЙОДИСТОГО НАТРИЯ В Н-СПИРТАХ

( специальность - 02.00.01 - неорганическая химия )

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Харьков

1975 г.

Работа выполнена на кафедре неорганической химии  
Харьковского ордена Трудового Красного Знамени государственного  
университета им. А.М.Горького

Научные руководители –  
доктор химических наук, профессор А.М.Шкодин,  
кандидат химических наук И.Н.Вьюнник.

Официальные оппоненты:  
доктор химических наук, профессор В.Д.Безуглый,  
кандидат химических наук, доцент В.И.Лебедь.

Ведущее учреждение:  
Московский химико-технологический институт им. Д.И.Менделеева.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_  
защита диссертации состоится \_\_\_\_\_  
в \_\_\_\_\_ часов на заседании Ученого Совета химического факультета  
Харьковского ордена Трудового Красного Знамени государственного  
университета им. А.М.Горького / г.Харьков-77, пл.Дзержинского, 4,  
ауд. 7-79 /.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной  
научной библиотеке ХГУ.

Отзывы в 2-х экземплярах просим присыпать по  
адресу: 310077, Харьков-77, пл.Дзержинского, 4, Харьковский  
госуниверситет.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

Неводные растворы, вследствие их большого многообразия и широкого использования в химической, фармацевтической, металлургической и многих других отраслях промышленности и сельского хозяйства, представляют интересный и важный объект для всестороннего изучения.

Литературный обзор показывает, что работ по исследованию свойств неводных растворов еще мало и они чаще всего не являются систематическими. Кроме того, большинство исследований проведено только при  $25^{\circ}\text{C}$ . Особенно это относится к термодинамическим свойствам.

Накопление данных по термодинамическим свойствам необходимо для создания теории, которая могла бы объяснить и предсказать свойства растворов электролитов в широком диапазоне концентраций, давлений; температуры для практического использования в технике.

Данная работа является продолжением систематических исследований свойств растворов I-I валентных солей в н-спиртах и смешанных растворителях, проводимых под руководством проф. А. М. Шкодина.

Целью настоящей работы явилось исследование температурной зависимости термодинамических характеристик щелочного натрия в 9 спиртах алифатического ряда ( от метанола до ионанола ) в интервале температур  $15 - 45^{\circ}\text{C}$ . Параллельно проведено исследование свойств спиртов. Изменены диэлектрические проницаемости метилового, этилового, пропилового, бутилового, амилового, гексилового, гептилового, октилового, ионилового и децилового спиртов в интервале температур  $10 - 90^{\circ}\text{C}$ .

Использование н-спиртов в качестве растворителей дает возможность проследить как влияет изменение структуры спиртов в

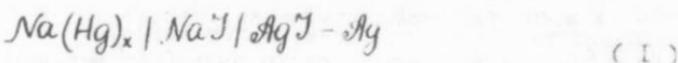
гомологическом ряду на свойства растворов  $\text{NaI}$ , когда функциональная группа и дипольный момент остаются постоянными, а диэлектрическая проницаемость изменяется значительно (от 7 до 32).

В качестве электролита выбран йодистый натрий. Такой выбор обусловлен следующими причинами: а) сравнительно хорошей растворимостью в спиртах; б) удобством в приготовлении растворов; выбор объектов исследования объясняется еще и тем, что в литературе имеются данные о диссоциации йодистого натрия в указанных спиртах при соответствующих температурах. Это позволяет рассчитать термодинамические характеристики с учетом не полной диссоциации электролита.

Измерение диэлектрических проницаемостей производилось на мостовой установке, работающей на частоте 1 МГц. Ячейка термостатировалась с точностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Основным методом исследования был метод электродвижущих сил цепей без переноса. Этот метод отличается надежностью, точностью, широкими возможностями при выборе объектов исследования, дает возможность получить большую и ценную информацию по термодинамическим свойствам.

Измерения электродвижущих сил цепи без переноса



проводили методом компенсации на электрометрической установке с динамическим конденсатором. Эта установка пригодна для измерения электродвижущих сил (э.д.с.) растворов с высоким сопротивлением. Чувствительность установки по напряжению 0,1 мв. Измерительная ячейка термостатировалась в тщательно скранированном воздушном термостате с точностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Электродвижущие силы цепи ( I ) измерены в зависимости от концентрации йодистого натрия ( $10^{-4}$  –  $2 \cdot 10^{-1}$  моль/1000 гр) в метиловом, пропиловом, амиловом, гексиловом, гептиловом, но-ниловом спиртах при 15, 25, 35, 45<sup>0</sup>С и в бутиловом, октиловом – при 15, 35, 45<sup>0</sup>С.

В качестве электрода, обратимого к иону натрия, использовалась амальгама натрия с концентрацией 0,1 весовых процента натрия, а электродом, обратимым к йодид-иону, служил йодсеребряный электрод. Амальгаму получали электролизом водного раствора едкого натра по методике Б.Н. Никольского. Йодсеребряные электроды готовили термическим способом.

Спирты очищали по известным в литературе методикам. Числоту контролировали по плотности, показателю преломления и электропроводности. Физические константы растворителей хорошо совпадали с литературными данными.

Йодистый натрий использовался марки "особо чистый".

#### Исследование свойств н-спиртов

В работе на основании литературных данных проведен анализ изменения физико-химических свойств ( плотность, вязкость, температура плавления, температура кипения, показатель преломления и др. ) в ряду н-спиртов. Диэлектрические проницаемости (  $\epsilon$  ) десяти н-спиртов ( от метилового до децилового ) измерены при 10 + 90<sup>0</sup>С через каждые 5<sup>0</sup>С.

Зависимость диэлектрических проницаемостей от обратной величины температуры ( 1/T ) для метилового, этилового, пропилового, бутилового, амилового, гексилового, гептилового

спиртов носит линейный характер, а для октилового, nonилового и децилового спиртов - нелинейный.

Значения полученных диэлектрических проницаемостей были использованы для расчета молекулярных поляризаций по формулам Дебая

$$P_m = \frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} \cdot \frac{\mathcal{M}}{d} = \frac{4\pi N}{3} \left( \lambda + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (2)$$

и Кирквуда

$$P_m = \frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 2)}{9\varepsilon} \cdot \frac{\mathcal{M}}{d} = \frac{4\pi N}{3} \left( \lambda + \frac{g\mu^2}{3kT} \right), \quad (3)$$

где  $\mathcal{M}$  - молекулярный вес,  $d$  - плотность,  $\lambda$  - поляризуемость,  $\mu$  - дипольный момент,  $g = 1 + \chi \cos \delta$ .  $\chi$  - количество соседних молекул,  $\cos \delta$  - среднее значение косинуса угла между соседними диполями,  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость,  $g$  - фактор Кирквуда.

Формула Дебая (2) обычно применяется к газам и разбавленным растворам полярных веществ в неполярных растворителях. Но, несмотря на это, зависимость  $P_m$ , рассчитанных по Дебая, от  $I/T$  оказалась интересной. Для метилового, этилового, пропилового спиртов она носит линейный характер, а для спиртов, начиная с бутилового, нелинейный. При этом тангенс угла наклона в координатах  $P_m - I/T$  для первых двух спиртов отрицателен, а для остальных - положителен. Для пропилового спирта он приблизительно равен нулю. Это свидетельствует о том, что в рамках модели Дебая эффективный дипольный момент молекул пропилового спирта равен нулю.

Зависимость  $P_m$  (по Кирквуду) от  $I/T$  носит линейный характер. Для первых трех спиртов тангенс угла наклона прямых

возрастает, а для спиртов, начиная с гексилового, он почти не изменяется.

По литературным данным дипольный момент спиртов имеет приблизительно постоянное значение ( $I,7 \text{ D}$ ). Согласно формуле (3), тангенс угла наклона в координатах  $P_m - I/T$  равен  $\frac{4\pi N \mu^2 g}{9k}$ . Поэтому, исходя из полученной зависимости  $P_m$  от  $I/T$ , можно предположить, что  $g$  - фактор для спиртов, начиная с гексилового, почти не изменяется, а значит не изменяется произведение ( $\chi \cdot \cos \delta$ ). Рентгенографические данные свидетельствуют о стремлении молекул высших спиртов к плотной гексагональной упаковке. Значит  $\chi = 6$ . По формуле (3) были рассчитаны диэлектрические проницаемости высших спиртов с  $\chi = 6$  и  $\cos \delta = 1$ . Расхождение между рассчитанными и измеренными  $\epsilon$  составляет  $I - 2$  единицы при  $10^\circ\text{C}$ .

Интересной оказалась зависимость произведения диэлектрической проницаемости на мольный объем ( $\epsilon \cdot \frac{\mu}{d}$ ) от числа углеродных атомов в молекуле спирта ( $N$ ). Зависимость  $\epsilon \cdot \frac{\mu}{d}$  от  $N$  носит нелинейный характер. В области пропилового и гексилового спиртов наблюдаются максимумы. Увеличение температуры приводит к увеличению максимума в области пропилового спирта и уменьшению в области гексилового.

Исходя из уравнения Кирквуда (3) была рассчитана величина  $B(T)$

$$B(T) = \frac{4\pi N}{3k} \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^* = (\epsilon - 1) \frac{(2\epsilon + 2)}{9\epsilon} T, \quad (4)$$

где

$$\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^* = \mu^2 (1 + \chi \cos \delta),$$

которая является функцией момента  $\vec{\mu}$  диполя и векторной суммы момента  $\vec{\mu}$  диполя, находящегося в центре сферы и со-

хранившего фиксированное направление и среднего значения суммы моментов близлежащих молекул. Увеличение В ( Т ) при понижении температуры указывает на возрастающую тенденцию диполей к параллельной ориентации. Если В ( Т ) уменьшается с понижением температуры, то диполи стремятся к антипараллельной ориентации. Для исследованных спиртов функция В ( Т ) возрастает с уменьшением температуры, что свидетельствует о возрастающей тенденции диполей спирта к параллельной ориентации.

Температура плавления спиртов понижается при переходе от метилового спирта к пропиловому, а затем, начиная с бутилового, повышается. На зависимости  $\Delta d$  от числа углеродных атомов в молекуле спирта наблюдаются максимумы для пропилового, гексилового и нонилового спиртов.

Проведенный анализ литературных данных и данных, полученных в нашей лаборатории, позволил нам разделить гомологический ряд спиртов на три группы: 1) метанол, этанол, пропанол; 2) бутанол, пентанол; 3) гексанол, гептанол, октанол, но-нанол, деканол. Каждой из групп присущ свой характер межмолекулярного взаимодействия и своя форма ассоциатов, что отражается на изменении физико-химических свойств спиртов.

Исследование температурной зависимости э.д.с.  
растворов йодистого натрия

Определение стандартных э.д.с. ( $E^{\circ}$ ) цепи без переноса ( I ) производилось с использованием уравнения

$$E_i = E^{\circ} - 2\theta \lg m_i \delta_i \quad (5)$$

с последующим преобразованием к виду

$$E'_i = E_i + 2\theta \lg m_i = E^{\circ} - 2\theta A \sqrt{m_i} \quad (6)$$

и

$$E''_i = E_i + 2\theta \lg m_i + 2\theta A \sqrt{m_i} = E^{\circ} - 2\theta B m_i \quad (7)$$

Графическая экстраполяция в координатах  $E' - \sqrt{m_i}$  и  $E'' - m$  позволила находить  $E^{\circ}$  с точностью  $\pm 1$  мв. Прямолинейные участки рассчитывали еще и по методу наименьших квадратов. При этом наблюдалось хорошее совпадение экстраполяционных и рассчитанных  $E^{\circ}$  (расхождение 1 - 3 мв, что составляет приблизительно 0,2% от измеренных величин).

Сравнение экспериментальных наклонов прямых  $E' - \sqrt{m}$  в области разбавленных растворов с теоретически рассчитанными показало, что в высших спиртах, начиная с бутилового, наклоны не совпадают. Поэтому в этих спиртах при определении  $E^{\circ}$  вводили методом последовательных приближений поправку на степень диссоциации. При сопоставлении стандартных э.д.с. определенных с поправкой и без поправки на степень диссоциации оказалось, что в спиртах, где наклоны прямых  $E' - \sqrt{m}$  не совпадают с теоретическими, разница составляет иногда десятки мв. В метиловом и пропиловом спиртах введение поправки на степень диссоциации практически не изменило величины  $E^{\circ}$ .

Зависимость стандартных э.д.с. от обратной величины диэлектрической проницаемости ( $\frac{1}{\epsilon}$ ) носит нелинейный характер и представляет собой довольно сложную кривую, которую характеру изменения можно разбить на три области: 1) пропанол, 2) бутанол - гексанол, 3) гептанол - nonanol. (Рис. 1).

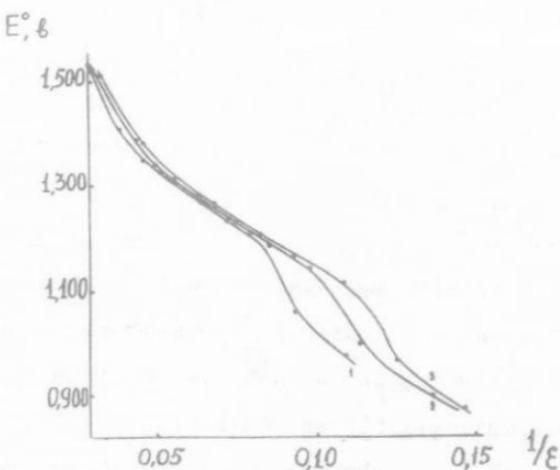
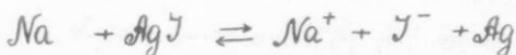


Рис. I. Зависимость  $E^\circ$  цепи (I) от  $\frac{1}{\epsilon}$  в н-спиртах (1 -  $15^\circ\text{C}$ , 2 -  $35^\circ\text{C}$ , 3 -  $45^\circ\text{C}$ )

Температурная зависимость  $E^\circ$  в координатах  $E^\circ - T$  носит линейный характер.

На основании полученных величин  $E^\circ$  и температурного коэффициента ( $\frac{\partial E^\circ}{\partial T}_{p,V}$ ) рассчитаны энергии, энталпии и энтропии электрохимической реакции



протекающей на электродах по формулам

$$\Delta G_P = -zF E^\circ,$$

$$\Delta S_P = -zF \left( \frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_{p,V}, \quad (9)$$

$$\Delta H_P = \Delta G_P - T \Delta S_P \quad (10)$$

Зависимости  $(-\Delta G_p)$  от  $\frac{1}{\varepsilon}$ ,  $(-\Delta H_p)$  от  $M$  и  $(-\Delta S_p)$  от  $M$  носят нелинейный характер. На зависимости  $(-\Delta H_p)$  от  $M$  наблюдается минимум в области пропилового спирта, а на зависимости  $(-\Delta S_p)$  от  $M$  наблюдается отклонение от линейности в области гексилового-гептилового спиртов.

Рассчитанные по формуле

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E^{\circ} - E'}{2\theta} \quad (II)$$

концентрационные коэффициенты активности уменьшаются при увеличении температуры и концентрации электролита.

В работе рассчитаны так же единые нулевые коэффициенты активности ( $\gamma_0$ ) по уравнению

$$\lg \gamma_0 = \frac{E_{H_2O}^{\circ} - E_m^{\circ}}{2\theta} \quad (I2)$$

Результаты расчета приведены в таблице I. Величины  $\lg \gamma_0$  увеличиваются с уменьшением диэлектрической проницаемости и с увеличением температуры.

Значения  $\lg \gamma_0$  были использованы для расчета энергий, энталпий и антропий переноса  $NaJ$  из стандартного неводного раствора в стандартный водный раствор (Табл. 2) по формулам

$$-\Delta G_n = 2,3vRT \lg \gamma_0; \quad (I3)$$

$$-\Delta S_n = 2,3vR \left[ \lg \gamma_0 + T \frac{\partial(\lg \gamma_0)}{\partial T} \right], \quad (I4)$$

$$\Delta H_n = \Delta G_n - T \cdot \Delta S_n \quad (I5)$$

Энергии переноса ( $-\Delta G_n$ ) возрастают с ростом температуры и числа углеродных атомов в молекуле спирта. Экзотермичность

процесса переноса  $\text{NaI}$  возрастает с увеличением молекулярного веса спирта и температуры. Энтропии переноса  $\text{NaI}$  с увеличением молекулярного веса спирта становятся более отрицательными.

Термодинамические характеристики сольватации  
йодистого натрия в н-спиртах

Суммарные энергии сольватации  $\text{NaI}$  рассчитывали по формуле

$$\Delta G_c = \Delta G_{H_2O} + 230RT \lg \gamma \quad (16)$$

Зависимости суммарных энергий сольватации йодистого натрия от обратной величины диэлектрической проницаемости ( $\frac{1}{\epsilon}$ ), как и зависимости стандартных э.д.с., носят нелинейный характер. Как видно из рис. 2 кривые зависимости ( $-\Delta G_c$ ) от  $\frac{1}{\epsilon}$  с изменением температуры пересекаются в области гексилового-гептилового спиртов. На зависимости ( $-\Delta G_c$ ) от числа углеродных атомов в молекуле спирта обращений не наблюдается.

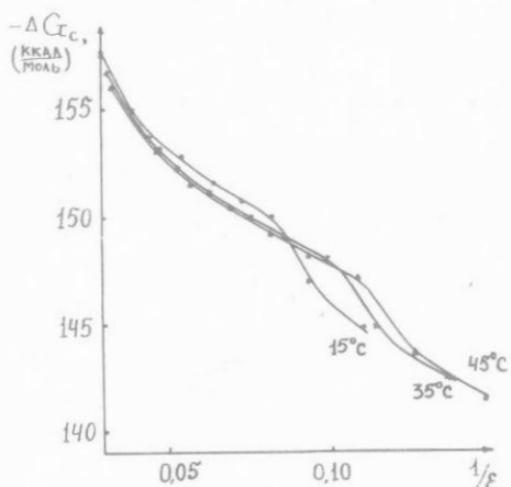


Рис. 2. Зависимость ( $-\Delta G_c$ ) от  $\frac{1}{\epsilon}$  в н-спиртах при 15, 35

СТАНДАРТНЫЕ Э. Д. С. ЦЕПИ  $Na(Hg)_x | Na^+ | Ag^+ - Ag$   
ЭФФЕКТ СРЕДЫ ( $\lg \delta_0$ )

Таблица I  
и первичный

Таблица 2

ЭНЕРГИИ, ЭНТРОПИИ И ЭНТАЛЬПИИ ПЕРЕНОСА  $\text{NaJ}$  ИЗ СТАНДАРТНОГО НЕВОДНОГО  
РАСТВОРА В СТАНДАРТНЫЙ ВОДНЫЙ РАСТВОР

п/п	$\frac{\text{E}}{\text{K}} : \frac{-\Delta C_{U_n}}{25^\circ\text{C}}$	$\frac{\text{ККАЛ}}{\text{МОЛЬ}}$	:			$-\Delta S_n^o$	э. е.	$-\Delta H_n^o$	$\frac{\text{ККАЛ}}{\text{МОЛЬ}}$			
			$15^\circ\text{C}$	$35^\circ\text{C}$	$45^\circ\text{C}$							
1	3,41	3,69	3,97	4,28	27,07	28,14	29,17	30,25	11,21	12,08	12,96	13,90
2	6,20	6,59	6,98	7,28	34,91	35,94	36,97	37,66	16,26	17,30	18,37	19,26
3	7,84	8,26	8,65	9,08	39,53	40,46	41,25	42,12	19,29	20,32	21,36	22,47
4	8,44	—	9,50	9,95	42,12	—	51,67	52,77	20,57	—	25,42	26,73
5	9,57	10,12	10,71	11,26	54,46	55,91	51,45	58,85	25,26	26,78	28,40	29,97
6	10,45	11,10	11,72	12,37	61,20	63,02	64,69	66,40	28,08	29,88	31,65	33,49
7	11,07	11,86	12,53	13,20	67,48	69,86	71,73	73,58	30,51	32,68	34,62	36,60
8	14,46	—	16,13	16,97	80,60	—	84,85	86,92	37,68	—	42,26	44,61
9	16,33	17,27	18,13	19,08	87,85	90,20	92,18	94,40	41,63	44,15	46,52	49,10

Примечание: № п/п соответствует числу углеродных атомов в солекуле н-спирта.

На рис. 3 представлена зависимость  $(-\Delta G_c)$  от числа молекул в 1000 гр растворителя ( $n$ ). В области гексилового-гептилового спиртов наблюдается резкое отклонение от линейности при всех изученных температурах. Для метилового, этилового, пропиолового, бутилового спиртов зависимость  $(-\Delta G_c)$  от  $n$  имеет линейный характер. Подобный характер зависимости от числа молекул в 1000 гр спирта наблюдается для  $E^0$  и  $\lg \gamma$ .

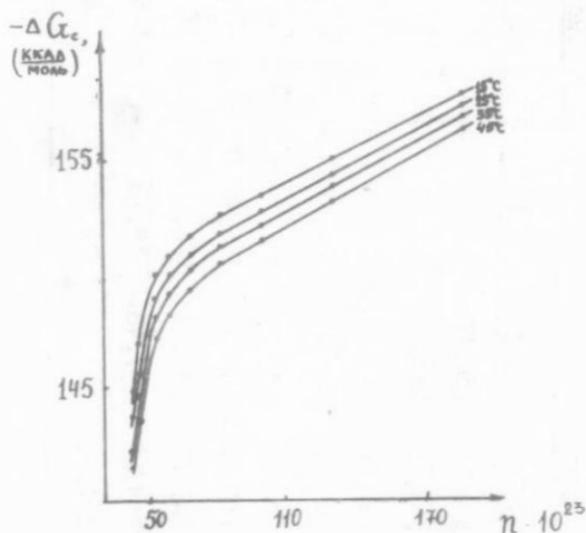


Рис. 3. Зависимость  $(-\Delta G_c)$  от числа молекул в 1000 гр. спирта ( $n$ ) при 15, 25, 35, 45°C

Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала сольватации выражается уравнением

$$\left( \frac{\partial \Delta G_c}{\partial T} \right)_{P,V} = -\Delta S'_c \quad (17)$$

По известным значениям  $\Delta G_c$  и  $\Delta S'_c$  рассчитаны энталпии сольватации  $Na^+$  в н-спиртах с использованием уравнения (10). Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

## ЭНЕРГИИ, ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ СОЛЬВАТАЦИИ ЙОДИСТОГО НАТРИЯ В Н-СПИРТАХ

Название спирта	$-\Delta G_c$ , ккал/моль					$-\Delta H_c$ , ккал/моль					$-\Delta S_c$ , э. е.	
	15°C	25°C	35°C	45°C		15°C	25°C	35°C	45°C			
Метиловый	157,79	157,28	156,75	156,17		173,26	173,28	173,29	173,25	53,7		
Этиловый	155,01	154,40	153,75	153,17		172,78	172,79	172,75	172,79	61,7		
Пропиловый	153,37	152,72	152,07	151,37		172,52	172,54	172,55	172,52	66,5		
Бутиловый	152,77	-	151,22	150,50		174,64	-	174,61	174,65	75,9		
Амиловый	151,64	150,87	150,02	149,19		175,30	175,35	175,31	175,31	82,1		
Гексиловый	150,77	149,88	149,01	148,08		176,46	176,48	176,51	176,48	89,2		
Гептиловый	150,14	149,12	148,20	147,25		177,79	177,72	177,76	177,77	95,9		
Октиловый	146,76	-	144,61	143,48		178,13	-	178,16	178,12	108,9		
Нониловый	144,89	143,72	142,60	141,60		178,53	178,53	178,57	178,51	116,8		

Энтропии и энталпии сольватации  $\text{Na}^+$  в н-спиртах более отрицательны, чем в воде и в исследуемом интервале температур остаются постоянными. Энергии сольватации при повышении температуры и с увеличением числа углеродных атомов в молекуле спирта уменьшаются и являются линейной функцией от температуры.

На рис. 4 представлены зависимости  $(-\Delta H_c)$  и  $(-\Delta S_c)$  от молекулярного веса спирта ( $M$ ). Эти зависимости носят нелинейный характер. Как видно из рис. 4, на зависимости  $(-\Delta H_c)$  от  $M$  в области пропилового спирта имеется минимум. По виду эта кривая напоминает кривую зависимости температуры плавления от

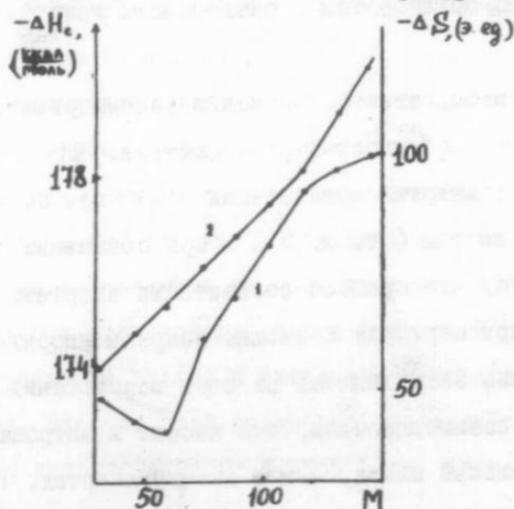


Рис. 4. Зависимость  $(-\Delta H_c)$  и  $(-\Delta S_c)$  от молекулярного веса спирта (1  $-\Delta H_c$ , 2  $-\Delta S_c$ )

молекулярного веса спирта. На зависимости  $(-\Delta S_c)$  от  $M$  в области гексилового-гептилового спирта наблюдается отклонение от линейности. Кривая зависимости  $(-\Delta S_c)$  от числа молекул в 1000 гр спирта ( $N$ ) подобна гиперболе с наибольшей кривизной в области гексилового-гептилового спиртов. На зависимости  $(-\Delta H_c)$  от  $N$

можно выделить три прямолинейных участка, соответствующих следующим спиртам: метиловый, этиловый, пропиленовый – первый участок; бутиловый, амиловый, гексиловый – второй участок; гептиловый, октиловый, иониловый – третий участок.

Проведенный анализ полученных данных показал, что особенности структуры индивидуальных спиртов оказывают существенное влияние на сольватационные эффекты и определяют качественную корреляцию между свойствами растворов и растворителей. Характер изменения термодинамических характеристик ( $E^0$ ,  $\lg \delta_o$ ,  $-\Delta G_c$ ,  $-\Delta H_c$ ,  $-\Delta S_c$ ,  $-\Delta G_h$ ,  $-\Delta H_h$ ,  $-\Delta S_h$ ) юодистого натрия в *n*-спиртах качественно согласуется с разделением спиртов на три группы аналогов.

Таким образом, электролит можно рассматривать как индикатор структурных особенностей растворителя.

Уменьшение энергии сольватации  $\text{Na}^+$  при переходе от низших спиртов к высшим (табл. 3) и при повышении температуры указывает на то, что процесс сольватации энергетически затрудняется, т. е. при переходе к высшим спиртам упорядочение структуры вокруг иона затрудняется за счет возрастания энергии межмолекулярного взаимодействия, что вносит в энтропию сольватации менее отрицательный вклад, чем в низших спиртах. В ряду метанол–ионанол энтропия сольватации уменьшается (рис. 4) примерно на 60 э.е.. Общее уменьшение энтропии свидетельствует о том, что положительный вклад в энтропию сольватации, связанный с разрушением первоначальной структуры растворителя в высших спиртах меньше, чем в низших. Это является прежде всего следствием уменьшения упорядоченности во взаимном расположении молекул при переходе от низших спиртов к высшим за счет уменьше-

ния количества водородных связей, которые, вследствие своей направленности, способствуют упорядочению структуры.

В связи с донорно-акцепторным механизмом процесса сольватации, упорядочение вокруг иона с образованием сольватной оболочки должно мало зависеть от температуры (отрицательный вклад в энтропию). Положительный вклад в энтропию сольватации, связанный с разрушением первоначальной структуры растворителя, должен зависеть от температуры. Энтропии сольватации в исследованном интервале температур ( $15 - 45^{\circ}\text{C}$ ) остаются практически постоянными. Это позволяет сделать вывод о том, что структура растворителя не претерпевает существенных изменений в исследованном интервале температур.

Увеличение экзотермичности энталпий сольватации при переходе от низших спиртов к высшим показывает, что уменьшение в этом ряду энергий сольватации покрывается энтропийным вкладом и суммарный тепловой эффект сольватации возрастает. Существование незначительно минимума на зависимости ( $-\Delta H_c$ ) от  $M$  (рис. 4) в области пропилового спирта указывает на некоторое уменьшение энтропийного вклада в энталпии сольватации в ряду метанол-пропанол. Это, по всей видимости, связано с незначительным возрастанием упорядоченности в этом ряду. Энталпии сольватации  $\text{NaJ}$  в н-спиртах более отрицательны, чем в воде.

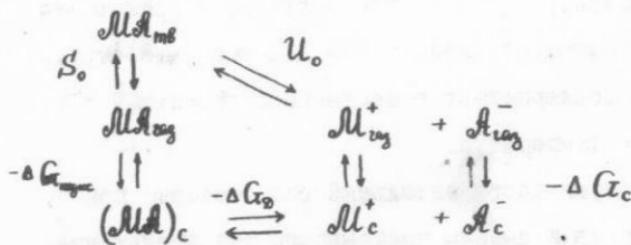
В работе установлено, что разбавленные растворы ( $m < 10^{-3}$ ) юодистого натрия подчиняются первому приближению Дебая-Ункеля без учета возможной ассоциации в метиловом и пропиловом спиртах, что свидетельствует о полной диссоциации электролита в этих спиртах. В спиртах, начиная с бутилового, при расчетах термодинамических характеристик необходимо учитывать степень

диссоциации электролита.

Термодинамические характеристики сольватации

недиссоциированных частиц йодистого натрия

Полученные данные дают возможность рассчитать термодинамические характеристики сольватации недиссоциированных частиц йодистого натрия. Для расчетов был использован цикл, подобный циклу Н. А. Измайлова



Записываем энергетический баланс

$$-\Delta G_{\text{нерес.}} - S_o - \Delta G_o + \Delta G_c + U_o = 0, \quad (18)$$

где  $U_o$  - энергия кристаллической решетки;  $S_o$  - энергия сублимации;  $-\Delta G_o$  - энергия диссоциации;  $-\Delta G_{\text{нерес.}}$  - энергия сольватации недиссоциированных частиц. В табл. 4 приведены рассчитанные по формуле (18) энергии сольватации недиссоциированных частиц  $\text{NaI}$ . Энергии уменьшаются с ростом температуры и молекулярного веса спирта. Зависимость ( $-\Delta G_{\text{нерес.}}$ ) от  $T$  носит линейный характер. С изменением  $\frac{1}{\varepsilon}$  в ряду н-спиртов ( $-\Delta G_{\text{нерес.}}$ ) изменяется подобно энергии сольватации ионов.

На основании полученных величин ( $-\Delta G_{\text{нерес.}}$ ) были рассчитаны энтропии и энтальпии сольватации недиссоциированных частиц  $\text{NaI}$  (табл. 4). Зависимость ( $\Delta H_{\text{нерес.}}$ ) от  $M$  носит сложный характер. В области бутилового спирта наблюдается максимум, а в об-

Таблица 4

ЭНЕРГИИ, ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ СОЛЬВАТАЦИИ НЕДИССОЦИИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ № 5  
В Н-СПИС ГАХ

Название : спирта	$-\Delta G_{\text{недис.}}$ , ккал/моль					$-\Delta H_{\text{недис.}}$ , ккал/моль					$-\Delta S_{\text{э.е.}}$ , ккал/моль	
	15°C	: 25°C	: 35°C	: 45°C	: 15°C	: 25°C	: 35°C	: 45°C	: 15°C	: 25°C	: 35°C	: 45°C
Метиловый	41,51	41,02	40,52	39,90	56,86	56,90	56,93	56,85	53,3			
Этиловый	39,45	38,74	38,28	37,70	55,89	55,76	55,87	55,86	57,1			
Пропиловый	38,25	37,81	37,34	36,92	51,10	51,10	51,08	51,10	44,6			
Бутиловый	38,14	-	37,37	37,01	49,03	-	49,01	49,03	37,8			
Амиловый	37,89	37,30	36,86	36,41	51,94	51,84	51,89	51,92	48,8			
Гексиловый	37,42	36,92	36,29	35,69	54,18	54,26	54,22	54,20	58,2			
Гептиловый	37,43	36,70	36,21	35,66	54,13	53,98	54,07	54,10	58,0			
Октиловый	34,38	-	33,28	32,53	51,85	-	51,96	51,83	60,7			
Нониловый	32,79	-	31,78	31,17	48,20	-	48,25	48,18	53,5			

ласти гексилового-гептилового — минимум, т. е. при переходе от метилового спирта к бутиловому экзотермичность процесса сольватации недиссоциированных частиц  $\text{Na}^+$  уменьшается, затем возрастает в ряду амиловый-гексиловый спирт и уменьшается при переходе от гептилового к нониловому спирту.

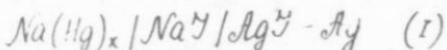
На зависимости  $(-\Delta S_{\text{недис.}})$  от  $M$  наблюдается два максимума и один минимум. Максимумы находятся в области этилового и октилового спиртов и минимум в области бутилового спирта.

Характер изменения энтропий и энтальпий сольватации недиссоциированных частиц  $\text{Na}^+$  значительно отличается от характера изменения энтропий и энтальпий сольватации ионов.

По абсолютной величине значения  $(-\Delta G_{\text{недис.}})$  и  $(-\Delta H_{\text{недис.}})$  примерно в 3 – 4 раза меньше аналогичных суммарных величин для ионов. Разность  $(\Delta G_{\text{недис.}} - \Delta G_c)$  в ряду спиртов равна  $\sim 114 \pm 2$  ккал/моль, что приблизительно соответствует энергии диссоциации молекулы  $\text{Na}^+$  в газообразном состоянии, которая равна 112 ккал/моль.

### ИТОГИ РАБОТЫ

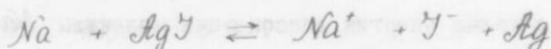
I. Измерены электродвижущие силы цепи без переноса



в метиловом, пропиловом, амиловом, гексиловом, гептиловом, нониловом спиртах при  $15^\circ, 25^\circ, 35^\circ, 45^\circ\text{C}$ , в бутиловом и октиловом при  $15^\circ, 35^\circ, 45^\circ\text{C}$ . Измерения проводились в интервале концентраций

электролита  $10^{-4}$  –  $10^{-1}$  моль/1000 гр.

2. Изучена температурная зависимость диэлектрических проницаемостей десяти н-спиртов в интервале температур от  $10^{\circ}$  до  $90^{\circ}\text{C}$ .
3. На основании полученных данных по диэлектрическим проницаемостям и анализа литературных данных по физико-химическим свойствам н-спиртов гомологический ряд спиртов разделен на три группы : 1) Метанол – пропанол , 2) бутанол – пентанол, 3) гексанол – деканол.
4. Из концентрационной зависимости электродвижущих сил гальванической цепи без переноса ( I ) определены стандартные электродвижущие силы ( $E^{\circ}$ ) и рассчитаны концентрационные коэффициенты активности ( $\gamma_{\pm}$ ), первичный эффект среды ( $\lg \gamma_0$ ).
5. По полученным результатам рассчитаны термодинамические характеристики сольватации ионов ( $\Delta G_c$ ,  $-\Delta H_c$ ,  $-\Delta S_c$ ) и недиссоциированных частиц  $\text{Na}^+$  ( $-\Delta G_{\text{недис}}$ ,  $-\Delta H_{\text{недис}}$ ,  $-\Delta S_{\text{недис}}$ ), энергии, энтропии, энタルпии переноса  $\text{Na}^+$  из стандартного неводного раствора в стандартный водный раствор при  $15$ ,  $25$ ,  $35$ ,  $45^{\circ}\text{C}$  и энергетические характеристики реакции



протекающей на электродах.

6. Произведено определение стандартных электродвижущих сил цепи без переноса ( I ) с учетом степени диссоциации  $\text{Na}^+$ , рассчитанной из данных по электропроводности. Показано, что в спиртах с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon > 17$  наблюдается практически полное совпадение значений  $E^{\circ}$  и  $E_{\perp}^{\circ}$ . С уменьшением ди-

электрической проницаемости различие в указанных величинах возрастает.

7. Установлено, что разбавленные растворы  $\text{NaJ}$  в метиловом и пропиловом спиртах подчиняются предельному закону Дебая-Хюкеля при концентрациях  $m < 10^{-2}$  моль/1000 гр.

8. Показано, что

а) зависимость стандартных э.д.с. и рассчитанных из них величин  $\lg \beta_0$  и  $(-\Delta G_c)$  от  $\frac{1}{\varepsilon}$  для исследованной цепи в н-спиртах нелинейна;

б) зависимость энтропий сольватации от  $M$  носит нелинейный характер, отклонение от линейности происходит в области гексилового спирта; на зависимости  $(-\Delta H_c)$  от  $M$  имеется минимум в области пропилового спирта;

в) энергии сольватации недиссоциированных частиц  $\text{NaJ}$  уменьшаются с ростом температуры и молекулярного веса спирта. Зависимости  $\Delta H_{\text{недис}}$  и  $(-\Delta S_{\text{недис}})$  от  $M$  носят сложный характер. На зависимости  $\Delta H_{\text{недис}}$  от  $M$  в области бутилового спирта наблюдается максимум, а в области гексилового-гептилового - минимум. Разность  $(\Delta G_{\text{недис}} - \Delta G_c)$  примерно постоянна и равна энергии диссоциации молекулы  $\text{NaJ}$  в газообразном состоянии.

г) характер изменения термодинамических характеристик сольватации в ряду н-спиртов хорошо коррелирует с изменением свойств самих спиртов и их структуры.

Основное содержание диссертации изложено в работах

I. О.М.Шкодін, П.Я.Галушков, І.М.В'янник, Вісник Харківськ.  
ун-ту, № 84, в.3, 20(1972).

2. І.М.В'юнник, П.Я.Галушков, Вісник Харківськ. ун-ту, № 97, в. 4, 27(1973).
3. І.Н.В'юнник, П.А.Галушков, А.М.Шкодин, Труды III конференции по аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам, Горький, 1973г., стр. 44.
4. А.М.Шкодин, П.А.Галушков, И.Н.В'юнник, Тезисы III конференции по аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам, Горький, 1971г., стр. 80.
5. А.М.Шкодин, И.Н.В'юнник, П.А.Галушков, Т.И.Курова, Информационный бюллетень, в.1, Изд-во "Вища школа", Изд-во ХГУ, Харьков, 1974г., стр. 49.

По материалам диссертации сделаны доклады на следующих конференциях:

1. Третья Всесоюзная конференция по аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам, Горький, 1971г.
2. Всесоюзная конференция "Состояние теории электропроводности растворов. Применение кондуктометрии в промышленности и научных исследованиях", Харьков, 1974.

Ответственный за выпуск И.Н.В'юнник

БЦ № 50028 от 4.02 1975г.

Объем 1п.л. Тираж 150 экз.

Заказ Р-155 Отпечатано на ротапринте в Харьковской городской тип. № 16. г. Харьков - 3, ул. Университетская, 16.