



Мед

На правах рукописи

Никитина Татьяна Владимировна

**Термохимические характеристики
ионной ассоциации несимметричных
электролитов в воде и диметилформамиде;
растворения ацетата калия в смесях
диметилформамид-вода, ацетонитрил-вода**

02.00.01 – неорганическая химия

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2010

11 НОЯ 2010

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии
Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель доктор химических наук, профессор
Соловьёв Сергей Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Новоселов Николай Петрович;
кандидат химических наук, доцент
Новиков Александр Николаевич

Ведущая организация: институт химии растворов РАН

Защита состоится *21 октября* 2010 г. в *11.00* на заседании
диссертационного совета Д 212.204.07 в Российском химико-технологическом
университете им. Д.И. Менделеева (125047, Москва, Миусская пл., д.9), в
конференц-зале

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан *18 сентября* 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.07

кандидат химических наук



С.В. Кожевникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие теории жидкого состояния — одна из фундаментальных задач современного естествознания. Пристальное внимание исследователей привлекают растворы электролитов в различных растворителях, которые активно используются в технологии. Их изучение важно и для понимания процессов, происходящих в живых организмах.

На кафедре общей и неорганической химии накоплен сравнительно большой материал по термодинамическим характеристикам сольватации электролитов с галогенидными ионами; в меньшей степени исследованы электролиты с органическими ионами. Подобная ситуация сложилась и в литературе.

Одним из перспективных направлений построения элементов теории растворов электролитов являются представления об ионной ассоциации, представляющие собой вариант широко распространённой в химии идеологии комплексообразования. На кафедре общей и неорганической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева развит термодинамический метод определения энтальпий и констант ионной ассоциации. В последнюю вкладывается смысл способа учёта отклонения свойств реального раствора электролита от свойств гипотетического раствора, описываемого теорией Дебая-Хюккеля во втором приближении при любых концентрациях. На примере более чем 150 систем с преимущественно симметричными электролитами показана плодотворность такого подхода для описания концентрационной зависимости энтальпий растворения (разбавления) моделью равновесия в растворе между ионами и ионной парой одного вида.

При этом отмечено совпадение в пределах погрешности величин констант ионной ассоциации, найденных на основе термодинамических данных для концентрированных растворов, с величинами, полученными по результатам измерения электропроводности разбавленных растворов. Остаётся открытым вопрос о ступенчатой ионной ассоциации.

Цель работы и основные задачи исследования. Выявление особенностей сольватации ацетат-иона в смешанных растворителях, а также определение тер-

модинамических характеристик возможной ступенчатой ассоциации на примере растворов группы электролитов в воде (литературные данные) и диметилформамиде (ДМФА) (собственные измерения).

Научная новизна. Впервые измерены при 298,15 К энтальпии растворения KCN_3COO (к) в смесях ацетонитрил (АН)-вода, ДМФА-вода и найдены стандартные величины энтальпий растворения.

Впервые измерены при 298,15 К энтальпии разбавления растворов BaI_2 , ZnCl_2 и LaCl_3 нескольких концентраций в ДМФА и определены термодинамические характеристики ионной ассоциации в рамках модели равновесия в растворе между ионами и ионной парой одного вида.

Выполнен анализ концентрационной зависимости энтальпий разбавления электролитных систем (собственные измерения для ДМФА и литературные данные для водных растворов 1-2, 2-1, 1-3, 3-1, 2-3, 3-2 электролитов) и показано, что вплоть до концентрации 1-2 м растворов термохимические данные удовлетворительно описываются в рамках названной модели. Уверенно говорить о ступенчатой ионной ассоциации можно лишь в единичных случаях.

Практическая значимость. Выявленные особенности сольватации ацетат-иона по сравнению с галогенид-ионами и сульфат-ионом позволяют прогнозировать сольватационные характеристики этих ионов в других растворителях.

Результаты работы убедительно свидетельствуют, что концентрационная зависимость энтальпий разбавления растворов электролитов, а, возможно, и других физико-химических свойств, удовлетворительно описывается моделью равновесия между ионами и ионной парой в широком интервале концентраций электролита.

Точность и надёжность полученных в работе термохимических величин позволяет использовать их в качестве справочных данных.

На защиту выносятся:

- результаты измерения при 298,15 К энтальпий растворения KCN_3COO (к) в смесях АН-вода, ДМФА-вода различного состава и стандартные величины энтальпий растворения;
- результаты измерения энтальпий разбавления растворов BaI_2 , ZnCl_2 и

LaCl_3 в ДМФА, данные обработки измеренных величин и найденные термодинамические характеристики ионной ассоциации в исследованных системах;

- выявленные особенности сольватации ацетат-иона в смесях АН-вода, ДМФА-вода;
- результаты анализа концентрационной зависимости энтальпий разбавления водных растворов электролитов различного валентного типа;
- общий вывод о возможности описания концентрационной зависимости энтальпий разбавления (возможно, и других физико-химических свойств) любых электролитов по крайней мере до концентраций 1-2 м моделью равновесия в растворе между ионами и ионной парой одного вида.

Апробация работы. Отдельные результаты работы обсуждались на XVI международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования» (Суздаль, 2007 г), а также регулярно — на заседаниях кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Публикации по теме работы. Основное содержание работы опубликовано в 4-х статьях (2 из перечня ВАК) и тезисах международной конференции.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 136 страницах, включает в себя 33 таблицы и состоит из введения, 4 глав и списка цитированной литературы, включающего 89 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, научная новизна, практическая значимость, сформулированы основные цели и задачи исследования.

Литературный обзор диссертации содержит две главы. Первая глава посвящена вопросу развития и современного состояния представлений об ионной ассоциации в растворах, а также физико-химическим методам её исследования. Особое внимание в этом разделе обращено на термодинамические методы исследования ионной ассоциации, их возможности и различные подходы. Вместе с последними подробно описана методика определения термодинамических ха-

рактических характеристик ионной ассоциации, разработанная в РХТУ им. Д. И. Менделеева. В основу этой методики положены представления о том, что ионная ассоциация является способом учёта отклонений свойств реального раствора электролита от свойств гипотетического раствора полностью ионизированного электролита, подчиняющегося при любых концентрациях второму приближению теории Дебая-Хюккеля. Данная методика позволяет находить энтальпии и константы ассоциации симметричных электролитов в растворах. Она разработана в конце 80-х годов на кафедре общей и неорганической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, а её эффективность была проверена более, чем на 150 электролитных системах. Анализ характеристик ионной ассоциации несимметричных электролитов в ДМФА и воде в данной работе решалась путём использования этой методики.

Во второй главе литературного обзора представлен результат поиска величин энтальпий растворения калиевых солей в смесях ДМФА-вода и АН-вода различных составов, произведён анализ и оценка качества выполнения каждой работы. На основе данного анализа рекомендованы наиболее надёжные значения энтальпий растворения галогенидов и сульфата калия в смесях ДМФА-вода и АН-вода.

В третьей главе диссертации — экспериментальной, охарактеризованы объекты исследований и описаны методики измерений. Энтальпии растворения ацетата калия в смесях ДМФА-вода и АН-вода были измерены при помощи калориметра с изотермической оболочкой, имевшего термометрическую чувствительность 10^{-4} К/мм, калориметрическую — 0,06 Дж/мм. Энтальпии разбавления растворов $BaCl_2$, $ZnCl_2$ и $LaCl_3$ в ДМФА были измерены при помощи более чувствительного второго калориметра с изотермической оболочкой, имевшего термометрическую чувствительность $\sim 10^{-5}$ К/мм, калориметрическую — 0,008 Дж/мм. Тепловое значение калориметров определялось электрическим способом с систематической погрешностью не более 0,1%.

Для проверки надёжности работы первой установки были измерены энтальпии растворения $KCH_3COO(k)$ и $KCl(k)$ в воде. Полученные значения $-15,35 \pm 0,12$ кДж/моль для KCH_3COO при моляльности 0,013 и $17,45 \pm 0,13$

кДж/моль для КСl при моляльности 0,020 в пределах погрешности совпали с наиболее надёжными литературными данными $-15,10 \pm 0,20$ кДж/моль; $17,40 \pm 0,02$ кДж/моль соответственно [1]. Надёжность работы второй калориметрической установки была проверена путём измерения энтальпии растворения КСl (к) в воде и энтальпии разбавления 4м раствора КСl при 298,15 К. Полученные значения энтальпии растворения $17,46 \pm 0,19$ кДж/моль при моляльности раствора 0,06м и энтальпии разбавления $1,89 \pm 0,20$ кДж/моль при моляльности конечного раствора 0,005м также совпали в пределах погрешности с наиболее надёжными литературными данными: $17,45 \pm 0,05$ кДж/моль и $1,83 \pm 0,10$ кДж/моль соответственно [1].

В работе измерены энтальпии растворения $\text{КСН}_3\text{СОО}$ ($\Delta H_{\text{раств}}^m$) в смесях АН-вода семи составов и ДМФА-вода пяти составов (таблица 1). Стандартные энтальпии растворения $\text{КСН}_3\text{СОО}$ ($\Delta H_{\text{раств}}^0$) в данных смесях находили по уравнению:

$$\Delta H_{\text{раств}}^0 = \Delta H_{\text{раств}}^m + \Delta H_{\text{ДХ}}^{m \rightarrow 0}, \quad (1)$$

принимая, что при концентрациях электролита 0,01—0,02 моль/кг, при которых выполнялись измерения, растворы полностью диссоциированы. Расчет энтальпии разбавления ($\Delta H_{\text{ДХ}}^{m \rightarrow 0}$) производили по уравнению, взятому из работы [2] и основанному на втором приближении теории Дебая-Хюккеля.

Таблица 1

Энтальпии растворения $\text{КСН}_3\text{СОО}$ (к) в смешанных растворителях при 298,15 К

состав растворителя, мол% неводного компонента	моляльность раствора, м, моль/кг	$\Delta H_{\text{раств}}^m$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{раств}}^0$, кДж/моль
АН-вода			
1,2	0,013	$-14,4 \pm 0,2$	$-14,6 \pm 0,2$
3,4	0,011	$-14,1 \pm 0,1$	$-14,3 \pm 0,1$
7,3	0,010	$-13,8 \pm 0,2$	$-14,1 \pm 0,2$
17,8	0,011	$-14,2 \pm 0,2$	$-14,5 \pm 0,2$
24,5	0,019	$-16,3 \pm 0,1$	$-16,7 \pm 0,1$

состав растворителя, мол% неводного компонента	моляльность раствора, т, моль/кг	$\Delta H_{\text{раств}}^m$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{раств}}^o$, кДж/моль
57,1	0,016	-23,5 ± 0,3	-23,6 ± 0,3
66	0,015	-23,8 ± 0,3	-23,9 ± 0,3
ДМФА-вода			
10,4	0,024	-8,8 ± 0,2	-9,0 ± 0,2
20	0,024	-1,7 ± 0,2	-2,0 ± 0,2
25	0,023	1,5 ± 0,3	1,1 ± 0,3
50	0,021	6,5 ± 0,3	6,2 ± 0,3
80	0,016	3,8 ± 0,9	3,4 ± 0,9

В таблице 2 в качестве примера, иллюстрирующего условия проведения calorиметрических опытов, приведены результаты измерений энтальпии растворения KCH_3COO (к) в смеси АН-вода одного состава.

Таблица 2

Результаты измерения энтальпий растворения KCH_3COO (к) в смесях АН-вода с содержанием АН 3,4 мол % при 298,15 К

Начальная температура опыта, R_0 , Ом	Поправка на теплообмен, δ , Ом	Исправленное изменение температуры, $\Delta R_{\text{испр}}$, Ом	Навеска ацетата калия, г, г	Количество теплоты в опыте, Q, Дж	$\Delta H_{\text{раств}}$, кДж/моль
7436,42	5,42	-7,890	0,16733	23,30	-13,70
7417,38	2,97	-11,42	0,23978	33,74	-13,81
7438,56	3,34	-8,420	0,16972	24,89	-14,42
7434,06	10,03	-8,250	0,16904	24,31	-14,14
7418,17	10,14	-15,40	0,30929	45,49	-14,43
7461,27	3,19	-7,460	0,15580	22,13	-13,91
$\Delta H_{\text{cp}} = -14,11 \pm 0,12$ кДж/моль ($m_{\text{cp}} = 0,011$)					

В работе также были измерены энтальпии разбавления растворов BaI_2 , ZnCl_2 и LaCl_3 в ДМФА от шести-семи концентраций до приблизительно одина-

ковой (таблица 3). Кроме результатов собственных измерений в таблицу 3 включены величины энтальпий разбавления растворов BaI_2 в ДМФА трёх концентраций (2,04; 1,27 и 0,8 т), определённые в работе [3]. Энтальпии разбавления ($\Delta H_{разб}$) были измерены с целью нахождения термодинамических характеристик возможной ступенчатой ионной ассоциации. В таблице 3 представлены помимо экспериментальных ($\Delta H_{разб}$) значения энтальпий разбавления между теми же концентрациями, рассчитанных на основе второго приближения теории Дебая-Хюккеля ($\Delta H_{д-х}$), а также разница между экспериментальными и рассчитанными значениями энтальпий разбавления ($\Delta H_{разб} - \Delta H_{д-х}$). Последняя величина непосредственно используется для нахождения степени и энтальпии ионной ассоциации по методике, применённой в данной работе.

Таблица 3

Энтальпии разбавления растворов исследованных электролитов в ДМФА при 298,15 К

$m_{нач}$	$m_{кон}$	$\Delta H_{разб}$, кДж/моль	$\Delta H_{д-х}$, кДж/моль	$\Delta H_{разб} - \Delta H_{д-х}$, кДж/моль
BaI_2				
2,14	0,0023	$-25,4 \pm 0,1$	$-5,4 \pm 0,5$	$-20,0 \pm 0,5$
2,04	0,0040	$-24,9 \pm 0,7$	$-5,1 \pm 0,5$	$-19,8 \pm 0,7$
1,27	0,0040	$-13,9 \pm 0,2$	$-4,7 \pm 0,5$	$-9,1 \pm 0,5$
1,05	0,0013	$-11,0 \pm 0,1$	$-5,1 \pm 0,5$	$-5,9 \pm 0,5$
0,800	0,0040	$-19,1 \pm 0,3$	$-4,4 \pm 0,4$	$-14,7 \pm 0,5$
0,628	0,00094	$-17,2 \pm 0,1$	$-4,8 \pm 0,5$	$-12,4 \pm 0,5$
0,473	0,0011	$-11,9 \pm 0,1$	$-4,5 \pm 0,5$	$-7,4 \pm 0,5$
0,259	0,00096	$-6,13 \pm 0,06$	$-4,0 \pm 0,4$	$-2,2 \pm 0,4$
0,131	0,00094	$-4,02 \pm 0,02$	$-3,3 \pm 0,3$	$-0,7 \pm 0,3$
$ZnCl_2$				
1,62	0,0014	$-12,5 \pm 0,1$	$-5,4 \pm 0,5$	$-7,1 \pm 0,5$
0,713	0,00083	$-6,51 \pm 0,04$	$-4,9 \pm 0,5$	$-1,6 \pm 0,5$
0,446	0,0022	$-8,15 \pm 0,05$	$-4,9 \pm 0,5$	$-3,2 \pm 0,5$
0,388	0,00091	$-7,12 \pm 0,05$	$-4,0 \pm 0,4$	$-3,1 \pm 0,4$
0,256	0,00056	$-5,98 \pm 0,03$	$-3,8 \pm 0,4$	$-2,2 \pm 0,4$
0,178	0,00094	$-3,89 \pm 0,02$	$-3,6 \pm 0,4$	$-0,3 \pm 0,4$

$m_{\text{нач}}$	$m_{\text{кон}}$	$\Delta H_{\text{разб}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta H_{\text{л-х}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta H_{\text{разб}} - \Delta H_{\text{л-х}}, \text{кДж/моль}$
LaCl ₃				
1,04	0,0037	-27,6 ± 0,2	-9,4 ± 0,9	-18,2 ± 0,9
1,01	0,0015	-25,7 ± 0,1	-10,4 ± 1,0	-15,3 ± 1,0
0,442	0,0018	-21,0 ± 0,2	-9,0 ± 0,9	-12,0 ± 0,9
0,265	0,00040	-22,8 ± 0,2	-9,4 ± 0,9	-13,4 ± 0,9
0,127	0,00031	-14,0 ± 0,2	-8,2 ± 0,8	-5,8 ± 0,8
0,050	0,00033	-6,94 ± 0,02	-6,4 ± 0,6	-0,5 ± 0,6

В таблице 4 в качестве примера, иллюстрирующего условия проведения calorиметрических опытов по разбавлению, приведены результаты измерений энтальпии разбавления раствора BaI₂ одной концентрации.

Таблица 4

Результаты измерения энтальпии разбавления растворов BaI₂ в ДМФА от начальной концентрации 2,14 моль/кг при 298,15 К

$m_{\text{кон}}, \text{моль/кг}$	$R_0, \text{Ом}$	$\delta, \text{Ом}$	$\Delta R_{\text{испр}}, \text{Ом}$	$Q, \text{Дж}$	$\Delta H_{\text{разб}}, \text{кДж/моль}$
0,0025	16306,912	0,238	-9,940	6,460	-25,70
0,0021	16318,662	-0,421	-7,950	5,160	-24,90
0,0021	16310,975	0,053	-8,180	5,310	-25,50
0,0023	16304,783	0,724	-8,780	5,710	-25,30
0,0024	16312,576	0,348	-9,170	5,960	-25,40
$\Delta H_{\text{ср}} = -25,40 \pm 0,10 (m_{\text{ср}} = 0,0023)$					

Обсуждение результатов работы проведено в четвёртой главе диссертации.

Полученные величины энтальпий растворения ацетата калия в смесях ДМФА-вода и АН-вода позволили определить стандартные энтальпии переноса KCH₃COO из воды в смешанные растворители (стандартная энтальпия растворения KCH₃COO (к) в воде принята равной -15,31 ± 0,11 кДж/моль [1]) и разности в энтальпиях переноса (разности в энтальпиях сольватации) пар ионов. По-

следние величины представлены в таблице 5. Необходимые для вычисления разностей в энтальпиях переноса пар ионов значения энтальпий растворения галогенидов и сульфата калия в смесях АН-вода отобраны нами из работ [4-8], а для тех же электролитов в смесях ДМФА-вода – из работ [6, 9-12].

В таблице 5:

$$\Delta H^{\circ}_{пер}(CH_3COO^-X^{\circ}) = \Delta H^{\circ}_{пер}KCH_3COO - \Delta H^{\circ}_{пер}KX;$$

$$\Delta H^{\circ}_{пер}(2CH_3COO^-SO_4^{2-}) = 2\Delta H^{\circ}_{пер}KCH_3COO - \Delta H^{\circ}_{пер}K_2SO_4.$$

Все разности в энтальпиях переноса (сольватации) между ацетатным и рассматриваемыми анионами положительны. Данный факт позволяет утверждать, что взаимодействие между ацетатным ионом и смешанным растворителем АН-вода или ДМФА-вода более слабое, чем у галогенидных и у сульфатного ионов и ослабевает с ростом концентрации неводного компонента. Наблюдаемые эффекты обусловлены, на наш взгляд, сравнительно более низкой сольватацией ацетатного иона АН и ДМФА, чем водой по сравнению с рассматриваемыми ионами, что в свою очередь, возможно обусловлено слабой поляризуемостью ацетатного иона. С другой стороны, можно утверждать, что CH_3COO^- лучше сольватируется водой в смешанном растворителе, чем анионы Γ^- и SO_4^{2-} , что, возможно, обусловлено лучшей способностью ацетатного иона к образованию водородной связи.

Следует отметить, что разности в энтальпиях переноса (сольватации) пар ионов $\Gamma^- - CH_3COO^-$ равномерно и достаточно быстро растут при увеличении содержания неводного компонента в обоих смешанных растворителях во всех рассматриваемых диапазонах составов. Наименьший рост указанной разности в случае смесей АН-вода отмечается для хлоридного и сульфатного анионов. Во втором случае для двух последних составов смешанного растворителя эта разность в пределах погрешности неизменна. Другими словами, по энтальпийным характеристикам сольватации в смесях АН-вода наиболее близки ацетатному иону хлоридный и сульфатный анионы, то есть анионы, обладающие наименьшей поляризуемостью.

Для смесей ДМФА-вода наблюдается сходная картина – наименьшая разница в величинах разностей в энтальпиях переноса отмечается также для хлорид-

ного и сульфатного анионов. При этом обращает на себя внимание тот факт, что разности в энтальпиях переноса пар ионов значительно больше по величине в случае смесей ДМФА-вода.

Таблица 5

Разности в энтальпиях переноса пар анионов из воды в смеси АН-вода, ДМФА-вода при 298,15 К

состав растворителя, мол. % неводного компонента	$\Delta H_{пер}$, кДж/моль			
	$2\text{CH}_3\text{COO}^- - \text{SO}_4^{2-}$	$\text{CH}_3\text{COO}^- - \text{Cl}^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^- - \text{Br}^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^- - \text{I}^-$
АН-вода				
1,2	$1,8 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,2$
3,4	$3,0 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,4$	$2,9 \pm 0,2$
7,3	$4,7 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,2$
17,8	$8,3 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,4$	$10,0 \pm 0,4$	$12,4 \pm 0,2$
24,5	$7,9 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,4$	$10,2 \pm 0,4$	$13,1 \pm 0,3$
57,1		$8,4 \pm 0,5$	$10,9 \pm 0,5$	$16,0 \pm 0,5$
66,0		$10,1 \pm 0,5$	$12,1 \pm 0,5$	$18,5 \pm 0,5$
ДМФА-вода				
10,4	$4,6 \pm 0,5$	$6,3 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,2$	$12,5 \pm 0,21$
20	$17,5 \pm 0,5$	$13,3 \pm 0,2$	$16,5 \pm 0,2$	$24,3 \pm 0,25$
25	$21,5 \pm 0,5$	$16,3 \pm 0,3$	$22,0 \pm 0,3$	$30,3 \pm 0,25$
50	$23,8 \pm 1,0$	$25,8 \pm 0,3$	$36,0 \pm 0,3$	$50,4 \pm 0,3$
80			$46,7 \pm 0,9$	$63,6 \pm 0,9$

Это обстоятельство свидетельствует о том, что ДМФА в меньшей степени сольватирует ацетатный анион по сравнению с АН. Для более детального исследования вопроса об особенностях сольватации анионов в обсуждаемых смешанных растворителях, в частности, анионов карбоновых кислот, целесообразно термодимическое изучение растворов формиата и пропионата калия в этих растворителях.

По полученным в работе значениям энтальпий разбавления растворов BaI_2 , ZnCl_2 и LaCl_3 в ДМФА определены степени, энтальпии и константы ион-

ной ассоциации по первой ступени (таблица 6). При этом было установлено, что энтальпии разбавления растворов исследованных электролитов в ДМФА для широкой области концентраций (за исключением отдельных точек) удовлетворительно обрабатываются на основе представлений об одной ступени ассоциации.

Вопрос о возможной ступенчатой ионной ассоциации помимо растворов ДМФА был проанализирован и для водных растворах порядка 30 несимметричных электролитов по литературным данным по энтальпиям разбавления [1,13,14].

Большинство термодинамических данных об энтальпиях разбавления отобранных электролитов в воде удовлетворительно описываются в рамках одностадийного механизма ассоциации; величины энтальпий и констант ассоциации рассмотренных электролитов в воде приведены в таблице 7. Правда, в ряде случаев, например, для 3-1 электролитов и солей скандия обработка удаётся не во всём интервале концентраций, то есть видна, начиная с определённой концентрации, вторая стадия ассоциации. Определение же термодинамических характеристик второй стадии ионной ассоциации затруднено (как и в растворах электролитов в ДМФА) и уверенно можно говорить только об одной ступени ассоциации. В большинстве случаев удаётся уверенно говорить о концентрации, ниже которой практически нет второй ступени ионной ассоциации.

Ионная ассоциация усиливается при переходе от солей с катионом M^{2+} к солям с катионом M^{3+} ; слабо возрастает при переходе от солей лантаноидов к солям иттрия и скандия; практически одинакова для хлорида и бромида иттрия. Практически совпадают в пределах погрешности термодинамические характеристики ионной ассоциации хлоридов редко-земельных элементов (РЗЭ).

Интересно отметить разнознаковость энтальпий ассоциации различных электролитов. Большие положительные значения энтальпии ассоциации указывают на образование в этих системах контактных ионных пар в следствии частичной десольватации ионов [15]. В случае же отрицательных значений энтальпии ассоциации наиболее вероятно образование сольваторазделённых ионных пар.

Таблица 6

Характеристики ассоциации электролитов в ДМФА при 298,15 К

m	α , степень диссоциации	$\Delta H_{\text{дисс}}$, кДж/моль	$K_{\text{асс}}$
LaCl₃			
1,0450	0,49	$\Delta H_{\text{ср}} = -29 \pm 7$	12490
1,0100	0,33		24025
0,4415	0,56		11333
0,1266	0,78		4544
			$K_{\text{ср}} = 13100 \pm 8100$
ZnCl₂			
1,6200	0,66	$\Delta H_{\text{ср}} = -23 \pm 9$	467
0,4462	0,81		332
0,3883	0,88		201
0,2561	0,89		207
			$K_{\text{ср}} = 300 \pm 130$
BaI₂			
2,1410	0,49	$\Delta H_{\text{ср}} = -63 \pm 32$	727
2,0400	0,50		714
0,8000	0,63		624
0,6280	0,72		454
0,4736	0,92		112
			$K_{\text{ср}} = 630 \pm 130$

Таблица 7

Термодинамические характеристики ионов в водных растворах несимметричных электролитов при 298,15 К

Электролит	Константа ассоциации	Энтальпия ассоциации, кДж/моль
BaCl ₂	300 ± 60	-2,2 ± 0,5
Ba(NO ₃) ₂	900 ± 100	-14,0 ± 1,5
Ba(ClO ₄) ₂	250 ± 30	-20,0 ± 1,5
BaI ₂	120 ± 20	-12,0 ± 1,5

Электролит	Константа ассоциации	Энтальпия ассоциации, кДж/моль
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	750 ± 80	$-30,5 \pm 1,5$
PrCl_3	1300 ± 500	$8 \pm 3^*$
LaCl_3	1300 ± 500	$8 \pm 3^*$
YbCl_3	1300 ± 500	$8 \pm 3^*$
NdCl_3	Не ассоциирован при $m \leq 0,185$	
HoCl_3	1300 ± 500	$8 \pm 3^*$
AlCl_3	$(35 \pm 5) \cdot 10^4$	$-9,9 \pm 0,4$
ZnCl_2	140 ± 40	74 ± 7
TbCl_3	1200 ± 400	50 ± 15
YCl_3	1800 ± 700	18 ± 5
YBr_3	1600 ± 300	14 ± 3
ScCl_3 (при $m < 1$)	1500 ± 600	30 ± 10
LuCl_3	1800 ± 500	30 ± 5
ErCl_3	900 ± 300	40 ± 15
InCl_3	$(5,0 \pm 1,5) \cdot 10^3$	14 ± 2
CuCl_2	150 ± 50	40 ± 8
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\sim 10^3$	< 0
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$	$\sim 10^3$	< 0
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3$	нет ассоциации до $m=1$	
$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$	слабая ассоциация до $m=0,6$	
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	нет ассоциации	
$\text{Y}_2(\text{SeO}_4)_3$	$(40 \pm 15) \cdot 10^3$	18 ± 6
$\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3$ (при $m < 0,32$)	$(110 \pm 40) \cdot 10^3$	-7 ± 3
$\text{Tb}_2(\text{SeO}_4)_3$	$(28 \pm 6) \cdot 10^3$	12 ± 2
$\text{Er}_2(\text{SeO}_4)_3$	$(45 \pm 15) \cdot 10^3$	15 ± 2
$\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3$ (при $m < 0,1$)	$(120 \pm 40) \cdot 10^3$	-20 ± 6

* - характеристики ассоциации в растворах концентрации ниже 1,11 м.

Основные результаты и выводы

1. Впервые измерены при 298,15 энтальпии растворения ацетата калия в смесях АН-вода, ДМФА-вода нескольких составов; найдены стандартные энтальпии растворения ацетата калия в названных смесях.
2. На основе полученных величин вычислены разности в энтальпиях переноса пар ионов и установлено, что ацетат-ион слабее сольватируется неводными компонентами смешанных растворителей по сравнению с галогенид- и сульфат-ионами. При этом ДМФА сольватирует ацетат-ион слабее, чем АН. Наоборот, ацетат-ион лучше сольватируется водой в смешанном растворителе по сравнению с галогенид- и сульфат-ионами.
3. Впервые измерены при 298,15 К энтальпии разбавления растворов BaI_2 , $ZnCl_2$ и $LaCl_3$ в ДМФА нескольких концентраций в ДМФА.
4. Эти величины, а также энтальпии разбавления водных растворов несимметричных электролитов (литературные данные, около 30 систем) обработаны по ранее предложенной методике определения термодинамических характеристик ионной ассоциации, и установлено, что для большинства систем энтальпии разбавления удовлетворительно описываются вплоть до 1-2 моляльных растворов моделью одноступенчатой ионной ассоциации с образованием ионной пары одного вида.
Определение термодинамических характеристик второй и последующих стадий ионной ассоциации затруднено.
5. Найдены энтальпии и константы ионной ассоциации для BaI_2 , $ZnCl_2$ и $LaCl_3$ в ДМФА и около 30 электролитов в водных растворах.

Список цитированной литературы

1. Термические константы веществ // Справочник под ред. В. П. Глушко. -М.: ВИНТИ, 1982. - Вып. 10.
2. Соловьёв С. Н., Привалова Н. М., Воробьёв А. Ф. Относительно использования теории Дебая-Хюккеля для расчета энтальпий разбавления неводных растворов электролитов // Журн. физ. химии. - 1976. - Т. 50. - №10. - С.2719.

3. Соловьёв С. Н., Федяйнова И. Н. Ассоциация ионов в растворах несимметричных электролитов по термодинамическим данным // Сб: Термодинамика сольватации веществ в различных растворителях. М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1991. - С. 85-89.
4. Cox B.G., Natarajan R. Thermodynamic properties for transactions of electrolytes from water to acetonitrile and acetonitrile + water mixtures // J. chem. soc. Faraday trans. - 1979. - V. 75. - P. 86-95.
5. Алексеев В. Г. Термохимия растворов галогенидов щелочных металлов в ацетонитриле, диметилформамиде и смесях ацетонитрила и диметилформамида с водой: дисс. ... канд. хим. наук. - М.: МХТИ, 1982. - 166 с.
6. Кабанов В. М. Термохимические свойства растворов иодида калия в двойных и тройных смесях ацетонитрила, метилформамида, диметилформамида и воды: дисс. ... канд. хим. наук. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983. - 192 с.
7. Miyaji K., Morinaga K. Enthalpies of transfer of monovalent ions from water to AN-water mixtures // Bull. chem. soc. Jap. - 1985. - V. 56. - № 6. - P. 1861-1862.
8. Сенаторова С. В. Термодинамика растворения и ионной ассоциации в системе K_2SO_4 – ацетонитрил – вода: дисс. ... канд. хим. наук. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. - 96с.
9. Доан Вьет Нга. Термохимия растворов сульфатов щелочных металлов в смесях формамида, диметилформамида, диметилсульфоксида и ацетонитрила с водой: дисс. ... канд. хим. наук. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987. - 141 с.
10. Монаенкова А. С., Куаньшбаев Т. Д., Воробьев А. Ф. Термохимия растворов галогенидов лития и калия в смесях диметилформамид-вода различного состава // Сб:Термодинамические свойства растворов. - М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1989. - Вып 158. - С. 47-53.
11. Воробьев А. Ф., Привалова Н. М., Соловьёв С. Н. //Докл. АН СССР. - 1977. - Т. 236. №1. - С. 99-102.
12. Thakur L., Prasad R. Entalpies of transfer of Alkali Meta Halides from Water to N,N-DMF-Water Mixture // Ind. J. of Chem. - V. 19A. - 1980. - P. 520-522.
13. Утарбаев С. С., Супоницкий Ю. Л., Соловьёв С. Н. Термодинамические характеристики ионной ассоциации в водных растворах хлоридов, нитратов и се-

ленатов некоторых РЗЭ, Sc, Y, In и Cu // Журн. неорг. химии. - 2002. - Т. 46. - № 12. - С. 2104-2107.

14. Утарбаев С. С., Супоницкий Ю. Л., Соловьев С. Н. Термохимия растворения и ионной ассоциации в водных растворах Sc, Y, Lu, Tb и Er // Журн. физ.химии. - 2002. - Т. 76. - № 3. - С. 565-566.

15. Marcus Y., Hefter G. Ion Pairing // Chem. Rev. - 2006. - 106. - P. 4585-4621.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Т. В. Никитина, С. Н. Соловьёв. Термодинамические характеристики ионной ассоциации в диметилформамидных растворах иодида бария, хлоридов цинка и лантана // Журн. физ. химии. - 2010. - Т. 84. - №2. - С. 391-393.

2. Т. В. Никитина, С. Н. Соловьёв. Термодинамика сольватации ацетат-анионов в смешанных растворителях ацетонитрил-вода, диметилформамид-вода // Журн. физ. химии. - 2010. - Т. 84. - №2. - С. 388-390.

3. Т. В. Лазукина, С. Н. Соловьёв. Энтальпии разбавления растворов хлоридов цинка, лантана и иодида бария в диметилформамиде при 298,15 К. -М., 2006. - Рук. деп. в ВИНИТИ от 31.10.06. - №1288-B2006.

4. Т. В. Лазукина, С. Н. Соловьёв. Термохимия растворов ацетата калия в смесях ацетонитрил-вода различного состава при 298,15 К. - М., 2006. - Рук. деп. В ВИНИТИ от 28.06-06. - №870-B2006.

5. Т. В. Никитина, С. Н. Соловьёв. Ступенчатая ионная ассоциация в диметилформамидных растворах хлоридов цинка, лантана и иодида бария по данным термохимических измерений при 298,15 К // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах.: Тез. докл. XVI Междунар. Конф. по хим. термодинамике в России. – Иваново, 2007, – С. 115-116.

Содержание

1. Введение

2. Глава 1. Теория

3. Глава 2. Практика

4. Глава 3. Анализ

5. Глава 4. Заключение

6. Литература

7. Приложение

8. Заключение

9. Заключение

10. Заключение

Подписано в печать 07.09.10
Объем: 1 усл.печ.л.
Тираж: 100 экз. Заказ № 217
Отпечатано в типографии "Реглет"
119526, г. Москва, пр-т Вернадского, 39
(495) 363-78-90; www.reglet.ru