

УДК 541.13

## ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ДИССОЦИАЦИЯ ХЛОРОВОДОРОДА В СМЕСЯХ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА С ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ

© 2005 Николайчук А.Г., Подолянко В.А., Мирная Т.Ю., Святская Т.Н.<sup>1</sup>

Изучена электрическая проводимость растворов хлороводорода в диметилформамиде и его смесях с тетрагидрофураном при 278 – 318 К. Зависимость предельной молярной электропроводности и константы диссоциации электролита от состава растворителя и температуры качественно объясняется происходящими при этом изменениями свойств растворителя – вязкости и диэлектрической проницаемости, а также сольватацией частиц электролита, которая в свою очередь определяется происходящими в растворителе ассоциативно-диссоциативными процессами.

Смешанные растворители представляют очевидный интерес в связи с возможностью, изменяя их состав, непрерывно варьировать физико-химические свойства, влияющие на поведение растворенных в них электролитов.

Выбор объектов исследования обусловлен тем, что N,N-диметилформаимид (ДМФ) и тетрагидрофуран (ТГФ) находят широкое практическое применение, при этом ДМФ более полярный и более вязкий, чем ТГФ. Межмолекулярные взаимодействия в смешанном растворителе исследованы методом физико-химического анализа [1], и в нем изучена электропроводность перхлората натрия и перхлората лития [2].

### Методика эксперимента и расчетов

Растворители очищали по описанным в литературе методикам [3,4], чистоту контролировали по удельной электропроводности ( $\kappa_{\text{ДМФ}} \leq 2 \cdot 10^{-6}$  См/см,  $\kappa_{\text{ТГФ}} \leq 1 \cdot 10^{-8}$  См/см). Хлороводород получали взаимодействием концентрированной серной кислоты с хлоридом натрия квалификации “х.ч.”, насыщая им небольшой исходный объем ДМФ, концентрацию полученного раствора определяли титрованием метанольным раствором гидроксида калия. Для получения исходного раствора хлороводорода в смеси к исходному раствору в ДМФ прибавляли рассчитанные объемы ДМФ и ТГФ. Последующие более разбавленные растворы готовили методом последовательного разбавления.

Электропроводность измеряли на мосте переменного тока в ячейках с платиновыми электродами, учитывалась собственная электропроводность растворителя. Погрешность измерения электропроводности не превышала 1%.

Значения предельной молярной электропроводности  $\lambda_0$  и констант диссоциации  $K_d$  рассчитывали по методу Шидловского, в растворителях с низким значением относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon < 12$ ) – по методу Крауса - Брея. Необходимые для расчета значения  $\epsilon$  и вязкости  $\eta$  были взяты в [1]. Ошибка определения  $\lambda_0$  не превышает  $0.8 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ ,  $rK_d - 0.05$  единиц рК. Исследованы растворы в ДМФ и девяти его смесях с ТГФ (состав смесей указан в табл.1) при 278, 298 и 318 К. Рассчитанные величины приведены в таблице.

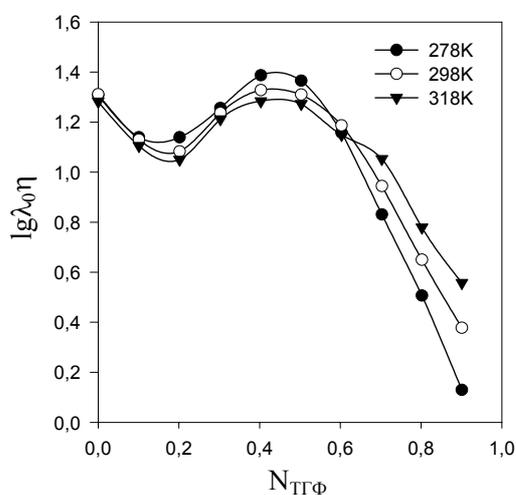
### Предельная молярная электропроводность

Предельная молярная электропроводность немонотонно зависит от состава растворителя. При переходе от ДМФ к смесям, обогащенным ТГФ, она сначала несколько падает, проходит через минимум при молярной доле ТГФ ( $N_{\text{ТГФ}} \approx 0,1 - 0,2$ ), затем растет, проходя через максимум при  $N_{\text{ТГФ}} \approx 0,4 - 0,5$ , после чего происходит более резкое ее падение.

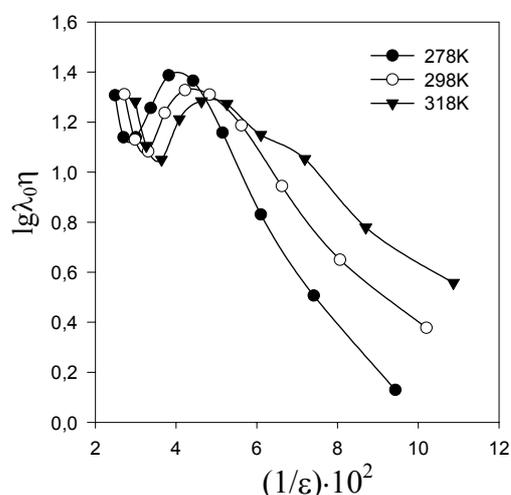
Величина  $\lambda_0$  определяется свойствами растворителя (его диэлектрической проницаемостью и вязкостью), а также размерами сольватированных ионов электролита. В данном случае вязкость, монотонно падающая от ДМФ к ТГФ, не оказывает решающего влияния на рассматриваемую зависимость, так как предельная молярная электропроводность, скорректированная на вязкость (произведение Писаржевского - Вальдена  $\lambda_0 \eta$ ) обнаруживает аналогичную зависимость от состава растворителя (рис. 1).

<sup>1</sup> ХГПУ им. Г.С.Сковороды

Минимум и максимум на зависимостях  $\lg\lambda_0(N_{\text{TГФ}})$  и  $\lg\lambda_0\eta(N_{\text{TГФ}})$  можно объяснить, исходя из свойств компонентов растворителя и их межмолекулярных взаимодействий, определяющих сольватацию ионов электролита. ДМФ ассоциирован преимущественно в циклические димеры за счет диполь-дипольного взаимодействия [5]. По данным физико-химического анализа [1] при введении небольших добавок ТГФ происходит разрушение ассоциатов ДМФ, увеличивается число его свободных молекул, что приводит к увеличению количества молекул ДМФ в сольватных оболочках анионов (ДМФ вследствие большего по сравнению с ТГФ значения дипольного момента и донорного числа обладает более сильно выраженной сольватирующей способностью) и, следовательно, к уменьшению их подвижности. По тем же данным в системе ДМФ–ТГФ обнаружено образование смешанных ассоциатов эквимолярного состава, что приводит при дальнейшем увеличении содержания ТГФ к уменьшению количества молекул ДМФ, координированных анионами и увеличению предельной подвижности (минимальные значения  $\lambda_0$  и  $\lambda_0\eta$  имеют при  $N_{\text{TГФ}} \approx 0,4 - 0,5$ ). Дальнейшее падение  $\lambda_0\eta$  при обогащении растворителя тетрагидрофураном вызывается, очевидно, влиянием диэлектрической проницаемости растворителя. С увеличением содержания ТГФ уменьшается диэлектрическая проницаемость растворителя, усиливается диэлектрическое трение [6] и подвижность ионов падает.



**Рис. 1.** Зависимость  $\lg\lambda_0\eta$  хлороводорода от состава растворителя ДМФ–ТГФ



**Рис. 2.** Зависимость  $\lg\lambda_0\eta$  хлороводорода от  $\varepsilon^{-1}$  в смесях ДМФ с ТГФ

Влияние температуры на ионную подвижность определяется ее влиянием на вязкость, диэлектрическую проницаемость растворителя и сольватацию ионов: при увеличении температуры уменьшается вязкость растворителя (ослабляется вязкое трение), что должно увеличивать ионную подвижность; уменьшается диэлектрическая проницаемость растворителя, усиливается диэлектрическое трение, что понижает подвижность ионов; наконец, анионы частично десольватируются, что ведет к росту предельной проводимости.

При фиксированном составе растворителя предельная электропроводность увеличивается с ростом температуры. Очевидно, при этом первый и третий эффекты преобладают над вторым.

Зависимость  $\lambda_0\eta$  от температуры испытывает инверсию при изменении состава растворителя (рис. 1): в смесях с  $N_{\text{TГФ}} < 0,5 - 0,6$   $\lambda_0\eta$ , в отличие от  $\lambda_0$ , уменьшается с ростом температуры, а в смесях с преобладанием ТГФ – увеличивается. Влияние температуры на произведение Писаржевского-Вальдена, в котором учтена вязкость растворителя, определяется вторым и третьим из рассмотренных выше эффектов. В смесях с преобладанием ДМФ на температурную зависимость произведения Писаржевского-Вальдена преимущественное влияние оказывает изменение  $\varepsilon$  с температурой, а в смесях, обогащенных ТГФ, влияние этого фактора становится меньшим. Это можно объяснить уменьшением температурного коэффициента  $\varepsilon$  растворителя при переходе от ДМФ к ТГФ – для ДМФ он составляет около  $0,2 \text{ K}^{-1}$ , а для ТГФ –  $0,04 \text{ K}^{-1}$ .

В отличие от температурной зависимости произведения Писаржевского-Вальдена в изомольных смесях (рис.1), эта зависимость в “изодиэлектрических” смесях (зависимость  $\lg \lambda_0 \eta$  от обратной величины диэлектрической проницаемости, рис.2) обнаруживает двойную инверсию при изменении состава растворителя и соответственно  $\epsilon$ : при  $\epsilon < 20$  и  $\epsilon > 30$   $\lambda_0 \eta$  увеличивается с ростом температуры, а в промежуточной области – уменьшается. В “изодиэлектрических” смесях зависимость  $\lambda_0 \eta$  от температуры определяется только влиянием температуры на сольватацию. Если считать, что при повышении температуры происходит только разрушение сольватных оболочек ионов, то этим можно объяснить влияние температуры на  $\lambda_0 \eta$  в “изодиэлектрических” смесях до первой и после второй областей инверсии – с ростом температуры эффективные размеры анионов уменьшаются, а их подвижность растет. Однако температура влияет также и на структуру растворителя, на ассоциативно-диссоциативные равновесия, имеющие в нем место. Возможно, в промежуточной области “изодиэлектрических” смесей под влиянием повышения температуры увеличивается концентрация свободных молекул ДМФ, что приводит к увеличению количества координированных вокруг анионов молекул ДМФ и падению подвижности ионов.

### Диссоциация электролита

Зависимость показателя константы диссоциации электролита  $\rho K_D$  от состава растворителя также немонотонна. Здесь можно выделить три области: уменьшение  $\rho K_D$  от чистого ДМФ до  $N_{ТГФ} = 0,1 - 0,2$ ; затем довольно значительное увеличение  $\rho K_D$  до  $N_{ТГФ} = 0,5$ , где происходит уменьшение угла наклона зависимости  $\rho K_D$  ( $N_{ТГФ}$ ); далее увеличение  $\rho K_D$  происходит более плавно. Минимум на рассматриваемой зависимости, как и на зависимости  $\lambda_0$ , можно связать с увеличением концентрации свободных молекул ДМФ в этой области состава растворителя. Это приводит к усилению сольватации ионов и соответственно к усилению диссоциации электролита. Область излома соответствует области образования смешанных ассоциатов ДМФ – ТГФ.

Таким образом, для силы электролита и для предельной ионной подвижности наблюдается корреляция между особыми точками (интервалами) на зависимостях свойств электролита и областями состава, связанными с изменением структуры.

Влияние температуры на силу электролита также условно можно разделить на три эффекта: во-первых, при увеличении температуры усиливается тепловое движение ионов, что должно усиливать диссоциацию электролита; во-вторых, с ростом температуры уменьшается диэлектрическая проницаемость растворителя, что приводит к усилению электростатического взаимодействия ионов и ослаблению диссоциации; наконец, сольватные оболочки ионов более прочны по сравнению с сольватными оболочками молекул и сильнее разрушаются с повышением температуры, что также должно ослаблять диссоциацию. Последний эффект можно объяснить следующим образом. Связь константы диссоциации сольватных оболочек (десольватации)  $K$  с величиной энтальпии сольватации  $\Delta H_C$  определяется уравнением

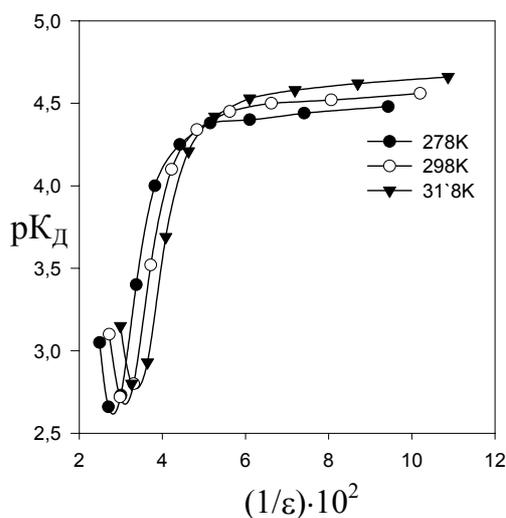
$$K = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_C}{RT}\right)$$

При отрицательных значениях  $\Delta H_C$   $K$  увеличивается с ростом температуры, причем, тем сильнее, чем больше абсолютная величина  $\Delta H_C$ . Как показано ниже,  $\Delta H_C$  и для молекул, и для ионов отрицательна, но для ионов больше по абсолютной величине. Поэтому при повышении температуры  $K$  для ионов будет увеличиваться сильнее, чем для молекул.

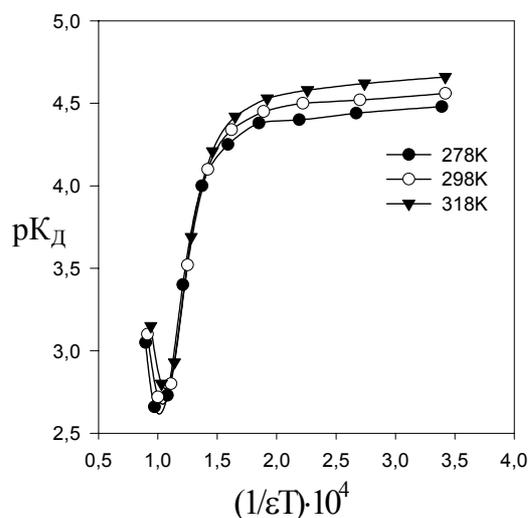
В изомольных смесях сила электролита падает при увеличении температуры, т.е. здесь два последних эффекта преобладают над непосредственным действием температуры на диссоциацию электролита.

Температурная зависимость  $\rho K_D$  в “изодиэлектрических” смесях более сложна. Здесь указанная зависимость обнаруживает двойную инверсию (рис.3). В смесях с  $\epsilon < 23$  и  $\epsilon > 30$  сила электролита падает с ростом температуры, а в промежуточной области – возрастает. В “изодиэлектрических” смесях сила электролита определяется соотношением двух эффектов – непосредственным влиянием температуры на диссоциацию (усиление теплового движения молекул электролита усиливает его диссоциацию, а усиление теплового движения свободных ионов затрудняет их ассоциацию) и влиянием, связанным с сольватационными эффектами (усиление теплового движения молекул в сольватных оболочках увеличивает десольватацию как молекул,

так и ионов электролита, но в различной степени, см. выше). В смесях с  $N_{\text{ТГФ}} < 0,1$  и  $N_{\text{ТГФ}} > 0,5$  главную роль играют сольватационные эффекты, а при промежуточном составе растворителя – непосредственное действие температуры.



**Рис. 3.** Зависимость  $pK_D$  хлороводорода от  $\varepsilon^{-1}$  в смесях ДМФ с ТГФ.



**Рис. 4.** Зависимость  $pK_D$  хлороводорода от  $(\varepsilon T)^{-1}$  в смесях ДМФ с ТГФ.

**Таблица 1.** Предельная молярная электропроводность и термодинамические параметры диссоциации хлороводорода в смесях диметилформаида с тетрагидрофураном

Массовая доля ТГФ, %	Молярная доля ТГФ	$\lambda_0, \frac{\text{см} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}}$			$pK_D$			$-\Delta S_D, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$-\Delta H_D, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
		278 К	298 К	318 К	278 К	298 К	318 К		
0	0	19,3	25,5	30,3	3,05	3,10	3,15	74	4,2
10	0,101	14,0	17,8	21,2	2,66	2,72	2,80	72	6,0
20	0,202	15,1	17,0	19,8	2,73	2,80	2,93	83	8,5
30	0,303	21,0	25,6	30,2	3,40	3,52	3,69	109	12,3
40	0,403	30,1	33,4	37,6	4,00	4,10	4,21	109	8,9
50	0,503	30,5	33,9	38,5	4,25	4,34	4,42	107	7,2
60	0,603	20,0	27,0	34,2	4,37	4,45	4,53	108	6,8
70	0,703	10,0	16,2	25,2	4,40	4,50	4,58	112	7,6
80	0,802	5,0	8,6	14,2	4,44	4,52	4,62	112	7,6
90	0,901	2,2	4,8	8,9	4,48	4,56	4,66	112	7,3

Зависимость показателя константы диссоциации от обратной величины диэлектрической проницаемости и абсолютной температуры представлена на рис. 4.

На участках до минимума  $pK_D$  и после области инверсии температурная зависимость такая же как и в изомолярных “изодиэлектрических” смесях, т.е. сила электролита падает с ростом температуры и в промежуточной области практически не зависит от температуры. В “изотермоизодиэлектрических” смесях влияние температуры на силу электролита определяется только сольватационными эффектами. Таким образом, в промежуточной области сольватационные эффекты проявляются слабо, и температурная зависимость  $pK_D$  здесь хорошо описывается на основе простой электростатической модели. Согласно теориям, основанным на этой модели, зависимости  $pK_D - (1/\varepsilon)$  при различной температуре должны представлять собой пучок прямых с угловыми коэффициентами, уменьшающимися с ростом температуры, а зависимости  $pK_D - (1/\varepsilon T)$  представляют собой совпадающие прямые.

В исследованном узком температурном интервале зависимость  $\rho K_d - (1/T)$  линейна. Из температурной зависимости  $K_d$  были рассчитаны значения  $\Delta H_d$  и  $\Delta S_d$  (табл.1). Изменение энтальпии в процессе диссоциации можно представить в виде алгебраической суммы следующих членов:  $\Delta H_d^B - \Delta H_C^M + \Delta H_C^I$ , где  $\Delta H_d^B$  – энтальпия диссоциации молекул в вакууме, а  $\Delta H_C^M$  и  $\Delta H_C^I$  – энтальпии сольватации молекул и ионов соответственно. Аналогичное выражение может быть записано и для  $\Delta S_d$ . Очевидно, что  $\Delta H_d^B > 0$  и  $\Delta S_d^B > 0$ . Из того, что полученные значения  $\Delta H_d$  и  $\Delta S_d$  отрицательны, следует, что  $\Delta H_C^I \ll \Delta H_C^M$  и  $\Delta S_C^I \ll \Delta S_C^M$ , т.е. что прочность и упорядоченность сольватных оболочек ионов существенно больше, чем молекул. Из  $K_d < 1$  следует, что  $\Delta G_d = \Delta H_d - T\Delta S_d > 0$ , т.е.  $\Delta H_d > T\Delta S_d$  и, так как  $\Delta H_d$  и  $\Delta S_d$  отрицательны, можно заключить, что главную роль в процессе диссоциации играет структурный, энтропийный член.

Следует отметить, что некоторые приведенные выше утверждения, особенно относительно состава сольватных оболочек ионов и влияния на них температуры, являются чисто умозрительными и для своего доказательства требуют дополнительных исследований.

### Литература

1. Николайчук А.Г., Подолянко В.А. Физико-химический анализ двойной жидкой системы диметилформамид - тетрагидрофуран. -Рукопись деп. в ОНИИТЭхим, Черкассы, 1981, № 338, хп -Д81.
2. Шкодин А.М., Николайчук А.Г., Подолянко В.А. Влияние состава смешанного растворителя диметилформамид – тетрагидрофуран и температуры на электропроводность и диссоциацию перхлоратов натрия и лития. -Рукопись деп. в ОНИИТЭхим, Черкассы, 1982, № 185, хп Д-82.
3. Лабораторная техника органической химии . Под ред. Б. Кейла. –М.: Мир, 1966. – 751 с.
4. French С.М., Glover К.Н. The electric conductance of solutions in solvents of high dielectric constant. I. Solutions in N-methylformamide. – Trans. Faraday Sos., 1955, v.51, № 394, part 10, p.1418-1427.
5. Перельгин И.С., Иткулов И.Г., Краузе А.С. Ассоциация молекул жидкого диметилформамида по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света. Журн. физ. химии, 1991.- т.65, №7.-с.1996-1998
6. Stiles P.J., Hubbard J.B., Electrostriction and dielectric friction on ion moving through compressible polar solvents. Chem. Phys. Lett..-1984.- v.105, N 6.- p.656-658.

*Поступила в редакцию 10 июля 2005 г.*

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). Nikolaichuk A.G., Mirnaya T.Yu., Podolyanko V.A., Svyatskaya T.N. Ion's movement and dissociation of hydrogen chloride in the mixtures of dimethylformamide with tetrahydrofuran.

The electric conductance of hydrogen chloride solutions in dimethylformamide and its mixtures with tetrahydrofuran at 278 to 318 K was studied. Temperature and concentration depending on the limited molar electric conductance and dissociation constant are qualitatively explained in terms of viscosity and dielectric constant variations and the associative-dissociative processes in solutions.