

硝基苯甲酸在水-乙醇混合溶剂中的电离热力学

章 莘 林瑞森* 宗汉兴 严文兴

(浙江大学化学系, 杭州)

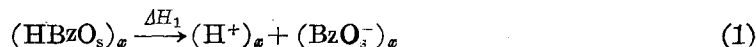
用流动混合微量热计测定了 25°C 时三个硝基苯甲酸在水-乙醇 [0—80%(v/v)] 混合溶剂中的电离焓。引用文献 ΔG_1° 的插值结果, 计算了硝基苯甲酸在相同溶剂中电离过程的熵变。

根据溶质在混合溶剂中的迁移焓特征, 分析讨论了硝基苯甲酸在水-乙醇混合溶剂中电离焓的变化趋势。认为邻硝基苯甲酸电离焓的特殊性, 可能与基团的空间位阻使阴离子的负电荷高度定域有关。

取代苯甲酸在水-乙醇混合溶剂中的电离热力学, 是我们感兴趣的问题之一。其中电离自由能已有人作过一些研究^[1, 2], 但电离焓数据尚未见文献报道。我们曾报道苯甲酸及氯代苯甲酸在水-乙醇混合溶剂中的电离焓^[3, 4], 并有一些有益的发现。本文是这方面工作的继续。

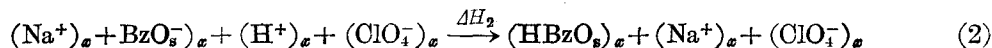
测 量 方 法

硝基苯甲酸在 α 摩尔分数的水-乙醇混合溶剂中的电离过程可表示为:



其电离焓值 ΔH_1 由下列步骤测定:

(a) 测量混合溶剂中硝基苯甲酸钠与高氯酸的反应热 ΔH_2



(b) 分别测量硝基苯甲酸钠溶液和高氯酸溶液与混合溶剂混合而引起的稀释热效应 Q_s 和 Q_a 。

根据混合溶剂中水的电离常数^[5] 和硝基苯甲酸的电离常数^[1], 从计算可知, 硝基苯甲酸钠在混合溶剂中的水解量很小 ($\beta < 0.16\%$), 不必对 ΔH_1 进行水解量的校正。在反应过程中 HClO_4 约过量 10%, 以抑制反应后的硝基苯甲酸电离。

所以过程 (1) 的电离热 ΔH_1 就可由下式求得:

$$\Delta H_1 = -(\Delta H_2 - Q_s - Q_a) \quad (3)$$

在部分乙醇含量较低的溶剂组成内, 硝基苯甲酸的电离常数较大, 其电离热由下式计算

$$\Delta H_1 = -(\Delta H_2 - Q_s - Q_a) / (1 - \alpha) \quad (4)$$

其中 α 为硝基苯甲酸在反应浓度下的电离度, 可根据 $\text{p}K_a$ 值求得。

上述讨论中我们是假设硝基苯甲酸钠和高氯酸在混合溶剂中完全电离^[6], 并忽略离子间的混合热, 这在高介电常数的稀溶液中是合理的。

在每一种组成的混合溶剂中, 测定了五个浓度的硝基苯甲酸的电离热值, 外推得到无限稀时的电离焓值, 每一浓度下都分别测定两次, 取平均值。

实 验

溶剂 无水乙醇为上海振兴化工一厂生产, 优级纯, 含水 0.2%. 溶剂用水为经蒸馏的去离子水, 水-乙醇混合溶剂用容量法配制, 乙醇含量的理想体积百分数(即假设 $V^E=0$) 为 0—80%.

试样 对硝基苯甲酸为上海试剂一厂的产品, 含量 99% 以上. 间硝基苯甲酸为北京化工厂的产品, 含量 98—100%. 邻硝基苯甲酸为北京化工厂的产品, 含量在 99% 以上. 由于本文是以硝基苯甲酸钠为计量基础, 故所用试样未经进一步提纯, 置于真空干燥器中备用. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HClO_4 和 NaOH 水溶液的浓度用容量分析法标定.

硝基苯甲酸钠溶液的配制 加一定量已知浓度的 NaOH 水溶液到硝基苯甲酸的混合溶剂溶液中, 即得已知浓度和溶剂组成的硝基苯甲酸钠溶液. 溶液的浓度控制在 0.2×10^{-3} — $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}/100 \text{ g}$, 其中大约有 3% 左右的硝基苯甲酸过量, 以防止游离的 OH^- 存在.

量热仪器 采用瑞典 LKB2277 BioActivity Monitor 的流动混合微量热计. 测量在 25.00°C 进行. 仪器中恒温槽的温度波动小于 $\pm 5 \times 10^{-4}^\circ\text{C}$.

结 果 和 讨 论

表 1—3 列出了混合溶剂中, 三个硝基苯甲酸在 298.15 K 时的电离焐值, 其偏差为各平行测量及外推时所引起的最大不确定性. 根据文献的 $\text{p}K$ 值^[1] 插值计算了硝基苯甲酸在同一

表 1 p -硝基苯甲酸在水-乙醇混合溶剂中的电离热力学函数

$V(\%)$	χ_{EtOH}	$\Delta G^\circ (\text{kJ/mol})$	$\Delta H^\circ (\text{kJ/mol})$	$\Delta S^\circ (\text{kJ/mol})$
0	0.000	19.32	1.03 ± 0.05	-64.05
10	0.033	20.26	0.92 ± 0.06	-64.87
20	0.072	21.06	0.42 ± 0.03	-69.23
30	0.117	22.09	0.73 ± 0.03	-71.64
40	0.170	23.23	1.30 ± 0.07	-71.55
50	0.236	24.71	0.77 ± 0.03	-80.30
60	0.316	26.54	1.00 ± 0.08	-92.37
70	0.418	28.37	-2.95 ± 0.06	-105.05
80	0.552	30.94	-5.66 ± 0.07	-122.76

表 2 m -硝基苯甲酸在水-乙醇混合溶剂中的电离热力学函数

$V(\%)$	χ_{EtOH}	$\Delta G^\circ (\text{kJ/mol})$	$\Delta H^\circ (\text{kJ/mol})$	$\Delta S^\circ (\text{kJ/mol})$
0	0.000	19.92	1.90 ± 0.05	-60.44
10	0.033	20.55	1.10 ± 0.07	-65.24
20	0.072	21.52	0.48 ± 0.06	-70.57
30	0.117	22.66	0.87 ± 0.05	-73.08
40	0.170	23.97	2.20 ± 0.05	-73.02
50	0.236	25.29	2.10 ± 0.08	-77.68
60	0.316	26.88	0.82 ± 0.06	-87.40
70	0.418	28.71	-1.27 ± 0.06	-100.55
80	0.552	31.16	-4.43 ± 0.08	-119.37

表3 o-硝基苯甲酸在水-乙醇混合溶剂中的电离热力学函数

V (%)	χ_{EtOH}	ΔG_1° (kJ/mol)	ΔH_1° (kJ/mol)	ΔS_1° (kJ/mol)
0	0.000	12.56	-12.90 ± 0.50	-88.39
10	0.033	14.27	-13.30 ± 0.10	-92.47
20	0.077	15.98	-13.10 ± 0.15	-97.53
30	0.117	18.26	-10.50 ± 0.15	-96.46
40	0.170	20.26	-6.16 ± 0.06	-88.61
50	0.236	21.69	-3.66 ± 0.05	-85.02
60	0.316	23.12	-3.89 ± 0.05	-90.59
70	0.418	25.11	-5.80 ± 0.08	-103.67
80	0.552	27.85	-8.90 ± 0.07	-123.25

溶剂中的电离自由能,并得出了相应的电离焓值。

为了便于讨论,将各溶剂组成中的电离焓值表示为相对于水溶液中的电离焓之差,即迁移电离焓。

$$\delta \Delta H_1 = (\Delta H_1)_e - (\Delta H_1)_w = 0 \quad (5)$$

它们与溶剂组成变化关系见图1。

从自由能的观点看,三个硝基苯甲酸的酸性都比苯甲酸明显增强,且随混合溶剂的解电常

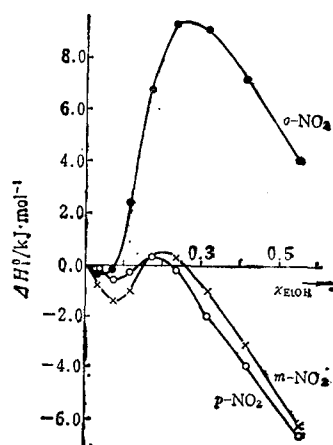


图1 硝基苯甲酸在水-乙醇混合溶剂中的迁移电离焓

数改变而呈单调的变化趋势。对此,一般都用 NO_2 的诱导效应使 CO_2H 上的 H^+ 容易电离予以解释。但从电离焓的测量结果来看,情况远没有这样简单。各电离焓之间,以及它们随溶剂混合物的变化都有很大的差别。本文尝试根据各硝基苯甲酸及电离后的离子在混合溶剂中不同的溶剂化,对此进行一些讨论。

(1) 根据热化学循环式,式(5)所定义的迁移电离焓可表示为硝基苯甲酸电离后离子的迁移焓和硝基苯甲酸分子的迁移焓之差。即

$$\delta \Delta H_1 = \Delta H_t(\text{H}^+, \text{BzO}_2^-) - \Delta H_t(\text{HBzO}_2) \quad (6)$$

因此迁移电离焓在图1中显示的极小值和极大值可从硝基苯甲酸电离前后在水和混合溶剂间的迁移焓进行讨论。

水-醇溶液的许多热力学和光谱性质在醇含量较低的混合溶剂中都表现了极值。Franks 和 Ives^[7] 曾对此作了总结,认为少量脂肪醇加入水中时,由于烃基的疏水水化^[8],将使水分子的结构更为有序。对于水-乙醇体系,在乙醇摩尔分数约为0.1时,溶剂的结构化程度趋于饱和,最为有序。因此,当硝基苯甲酸分子或其电离后的离子迁入水-乙醇溶剂体系时,由于溶剂本身已经高度结构化,使得由溶质迁入而引起的溶剂结构有序,在 $\chi_{\text{EtOH}}=0.1$ 时为最小,由结构化而引起的放热效应也最小。所以,它们从纯水到水-乙醇混合溶剂的迁移焓,在 $\chi_{\text{EtOH}} \approx 0.1$ 处,应该有一个正的极大值。由于不同溶质在混合溶剂中的选择性溶剂化^[9],它们的迁移焓极大值将出现在略为不同的溶剂组成处。

随着乙醇含量的增加,迁移焓又逐渐减小。这不仅是因为此时的混合溶剂本身较少有序,而且还因为在较低介电常数和偶极子浓度的介质中,由极性溶质分子和其离子产生的电场其作用范围和强度都有所增加^[10],导致更广泛的溶剂分子取向,使溶液体系有序。这一过程应该是放热的。

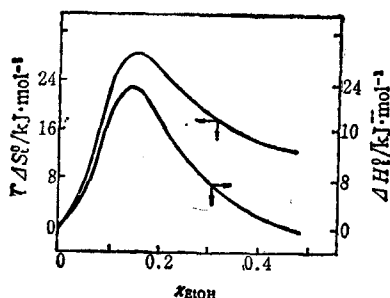


图2 苯甲酸在水与水-乙醇混合溶剂间的迁移焓和迁移熵

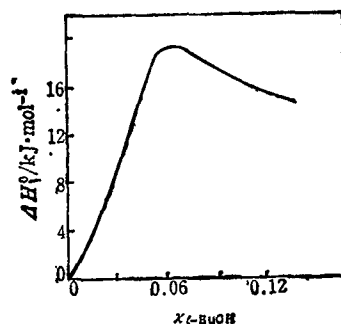


图3 苯甲酸钾在水与水-叔丁醇混合溶剂间的迁移焓

Das^[11] 和 Dollet^[12] 等曾分别测定了苯甲酸分子在水-乙醇混合溶剂中的溶解度和苯甲酸钾在水-叔丁醇混合溶剂中的溶解焓。由此我们可以推算出它们在各自混合溶剂中的迁移焓或迁移熵(见图2和图3)。曲线形状与上述分析是一致的。

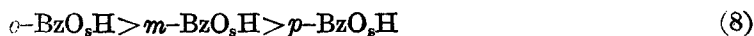
根据式(6), 将图3减去图2, 就能很好地说明图1中硝基苯甲酸的迁移电离焓与溶剂组成的关系。

(2) 从表1—3可知, 在水溶液中, 只有邻硝基苯甲酸的电离焓是有利于电离的, 并且远远低于间、对位硝基苯甲酸的电离焓, 这显然用基团诱导等概念无法很好解释。

我们认为在邻硝基苯甲酸阴离子中, 由于邻位的位阻效应, NO_2 和 CO_2^- 并不在苯环的同一平面上^[13], 这意味着 NO_2 和 CO_2^- 上的 p 轨道不能与苯环上的 p 轨道互相平行, 从而使它们的重叠受到抑制, 因而 CO_2^- 基上的负电荷是高度定域的。这使得邻硝基苯甲酸阴离子在水溶液中比其它硝基苯甲酸的阴离子更能使近旁的溶剂分子极化, 形成稳定的溶剂化层。因而电离焓是有利的, 但同时也使体系更为有序, 与间、对位硝基苯甲酸比较, 电离熵明显减小。而间和对位硝基苯甲酸阴离子中不存在位阻效应, 其 CO_2^- 分别与苯环及整个阴离子体系共轭, 负电荷是充分离域的, 它们与溶剂分子间的相互作用相对较弱, 所以它们的电离过程在焓变上是不利的。综上分析, 三个硝基苯甲酸阴离子中 CO_2^- 上的负电荷密度以下列顺序递减:



在气相中, 由于没有溶剂的影响, 有机酸电离焓的大小由 H^+ 和 CO_2^- 的静电相互作用决定, 即应与 CO_2^- 上的负电荷密度成正比。因此气相中硝基苯甲酸的电离焓大小次序应为:



这与文献[14]结果一致, 说明上述讨论是合理的。

如果本文中的电离焓完全由阴离子的溶剂化所决定, 则水溶液中电离焓的大小顺序应与式(8)恰好相反:



但从表1—3可见, 在水溶液中 $\Delta H_i^\circ(m) > \Delta H_i^\circ(p)$, 说明在间、对硝基苯甲酸中, 静电作用对电离焓起了主要作用。

(3) 本文的实验表明, 硝基苯甲酸在混合溶剂中的电离焓和电离熵表现了较复杂的变化趋势, 但两者互相抵销, 使电离自由能表现出简单的变化关系。这充分说明对电离热力学参数(而不仅仅是电离自由能)进行完整的研究是相当必要的。

参 考 文 献

- [1] Thuair, M. R., Acad. C. R., *Sci. Paris, Ser. C*, **1968**, 267, 993.
- [2] Hojo, M.; Utsaka, M.; Yoshida, Z., *Tetrahedron*, **1971**, 27, 2713.
- [3] 章 莘, 林瑞森, 严文兴, “浙江省化学会第四次论文报告会摘要集”, 杭州, **1987**, 第153页.
- [4] 章 莘, 林瑞森, 严文兴, “中国化学会博士研究生论文报告会摘要集”, 上海, **1987**, A-14.
- [5] Woolley, E. M.; Hurkot, D. G.; Hepler, L. G., *J. Phys. Chem.*, **1970**, 74, 3908.
- [6] Kraus, C. A., *J. Phys. Chem.*, **1937**, 43, 3908.
- [7] Franks, F.; Ives, D. J. G.; *Q. Rev.*, **1966**, 20, 1.
- [8] Frank, H. S.; Evans, M. W., *J. Chem. Phys.*, **1945**, 13, 507.
- [9] Coetzee, J. F.; Schneider, H., “*Solute-Solvent Interactions*”, Vol. 2, Marcel Dekke Inc., New York, **1969**, p. 155.
- [10] Gurney, R. W., “*Ionic Processes in Solution*”, McGraw-Hill, New York, **1953**.
- [11] Das, K.; Das, A. K.; Dose, K.; Kudn, K. K., *J. Phys. Chem.*, **1978**, 82, 1242.
- [12] Dollet, N.; Juillard, J., *J. Soln. Chem.*, **1976**, 5 (2), 77.
- [13] Fuyita, T.; Nishioka, T., *Prog. Phys. Org. Chem.*, **1976**, 12, 75.
- [14] Yamdagni, R.; McMahon, T. B.; Kebarle, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 4035.

Ionization Thermodynamics of Nitrobenzoic Acids in Water-Ethanol Mixtures at 25 °C

Zhang, Xin Lin, Rui-Sen Zhong, Han-Xing Yan, Wen-Xing

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou)

Abstract

The ionization enthalpies of *p*-, *m*- and *o*-Nitrobenzoic acids have been measured at 25°C by means of LKB 2277 flow-mixing microcalorimeter in water-ethanol mixtures ranging from pure water up to 80% ethanol volume fraction. According to the reported free energy values for the ionization process in the same solutions, the ionization entropies are calculated. The different results obtained for the three acids are explained by taking into account the different effects displayed on the solute-solvent interactions by the nitro group at the various positions on the aromatic ring.