

УДК 541.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛИНЕЙНЫХ ДИОЛОВ

А.М. Зайчиков, С.В. Макаров

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

E-mail: zam@fromru.com

Статья поступила 10 июля 2012 г.

Рассчитаны термодинамические характеристики водных растворов линейных диолов, которые позволили выявить закономерности изменения структурных свойств исследуемых смесей. Корреляция энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода—диол с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов линейных диолов. Вид концентрационных зависимостей энтальпий и энтропий сольватации благородных газов в смесях воды с линейными диолами определяется реорганизационной составляющей и обусловлен разрушением сетки Н-связей воды с образованием в средней области составов наиболее плотно упакованных растворов.

Ключевые слова: внутреннее давление, межмолекулярные взаимодействия, термодинамические и структурные характеристики водных растворов неэлектролитов, вода, линейные диолы.

Линейные диолы $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ являются растворителями с сетками водородных связей и находят широкое применение в органической химии и промышленности [1]. Однако физико-химическая изученность их водных смесей остается достаточно низкой, а выявление и использование термодинамических характеристик, которые эффективно отражают параметры межмолекулярных взаимодействий и структурные изменения в таких растворах, до сих пор представляет важную задачу химии растворов. В этой связи представляется актуальным на основе внутреннего давления рассчитать термодинамические свойства исследуемых смесей во всей области их составов для выявления особенностей их структурной организации.

Внутреннее давление p_{int} редко используется для анализа структурных свойств растворов. Величина p_{int} характеризует изменение внутренней энергии раствора в процессе небольшого изотермического расширения [2, 3] и может быть рассчитана из соотношения:

$$p_{\text{int}} = -(\partial U / \partial V)_T = p - T \cdot (\partial p / \partial T)_V \approx -T \cdot \alpha / \beta_T, \quad (1)$$

где V — мольный объем; α и β_T — коэффициенты изобарного (объемного) расширения и изотермического сжатия соответственно. Пренебрежение величиной p (атмосферное давление) в соотношении (1) представляется допустимым, поскольку дает погрешность в расчет p_{int} менее 0,1 % [4]. Коэффициенты термического расширения и изотермической сжимаемости при наличии данных по физико-химическим свойствам растворов можно вычислить из уравнений:

$$\alpha = 1/V \cdot (\partial V / \partial T)_p, \quad (2)$$

$$\beta_T = 1/(u^2 \cdot \rho) + \alpha^2 \cdot V \cdot T / C_p, \quad (3)$$

где u — скорость ультразвука; ρ — плотность и C_p — теплоемкость бинарных систем. В исследуемых системах эти величины были рассчитаны и представлены в нашей работе [5].

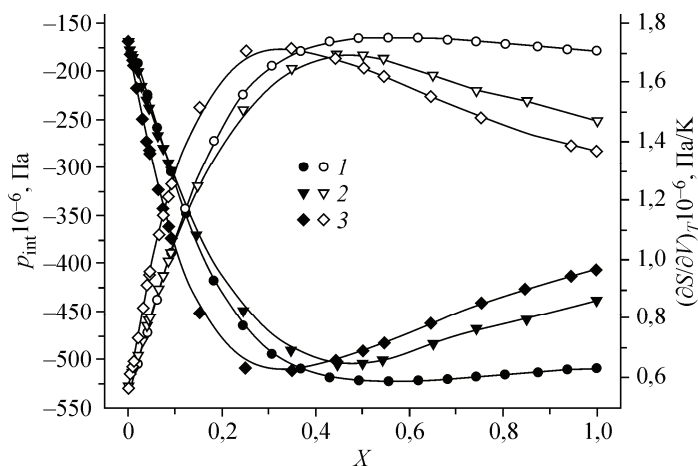


Рис. 1. Зависимость внутреннего давления (темные символы) и производной энтропии по объему (светлые символы) от состава водных растворов линейных диолов при 298,15 К: этандиол (1), 1,3-пропандиол (2), 1,4-бутандиол (3) (X — здесь и далее мольная доля диолов)

внутреннего давления позволяет различать жидкости с разной молекулярной ассоциацией (с участием Н-связей и без их участия), его использование для изучения надмолекулярной организации жидких систем затруднено из-за неоднозначной связи этого параметра со структурой жидкости и ее состоянием. Наряду с этим, проведенный в работе [7] подробный анализ модели [3] указывает на правомерность ее применения для получения достоверной информации о природе межмолекулярных взаимодействий и структурных изменениях в растворителях различного химического строения.

Полученные нами концентрационные зависимости внутреннего давления водных растворов линейных диолов имеют однопиковый характер, причем с ростом их молярного объема экстремумы функций $p_{\text{int}}(X)$ смещаются в сторону чистой воды (рис. 1). Аналогичным образом с ростом концентрации диолов изменяется энтропия растворов в процессе изотермического расширения [4], которую рассчитывали из соотношения

$$(\partial S / \partial V)_T = \alpha / \beta_T. \quad (4)$$

В водных растворах диолов эти энтропийные характеристики имеют экстремумы, соответствующие минимуму свободного объема или максимально плотной упаковке растворов, на которую указывают экстремумы функций $p_{\text{int}}(X)$. Говоря иначе, эти составы отражают концентрации растворов, при которых энтропия и, следовательно, упорядоченность водных систем наиболее чувствительна к изотермическому расширению. С другой стороны, установлено, что добавление органических растворителей к воде приводит к разрушению ее сетки водородных связей [8]. В этой связи представляет интерес выявить и другие термодинамические характеристики, которые указывали бы на структурные изменения в исследуемых смесях.

Очевидно, что более корректно для анализа свойств растворов, так же как и в случае индивидуальных растворителей, использовать не внутреннее давление, являющееся удельной величиной, а его мольное значение, отражающее изменение неспецифических взаимодействий с ростом концентрации одного из компонентов. В рамках модели [3] неспецифическая составляющая U_{nsf} полной энергии межмолекулярного взаимодействия U_{tot} в одном моле раствора оценивается из (5):

$$U_{\text{nsf}} = p_{\text{int}} V_m, \quad (5)$$

а соответствующая специфическая составляющая рассчитывается из:

$$U_{\text{sp}} = U_{\text{tot}} - U_{\text{nsf}} = -\Delta_v H + RT + TV_m \alpha / \beta_T. \quad (6)$$

Энтальпия испарения растворов вычисляется из соотношения:

$$\Delta H_v = [(1 - X)\Delta_v H^1 + X\Delta_v H^2] - H^E, \quad (7)$$

где $\Delta_v H^1$ и $\Delta_v H^2$ — энтальпии испарения компонентов растворов; H^E — их энтальпии смешения.

В водных растворах диолов при повышении концентрации каждого компонента абсолютная величина специфической составляющей существенно уменьшается, поскольку добавки

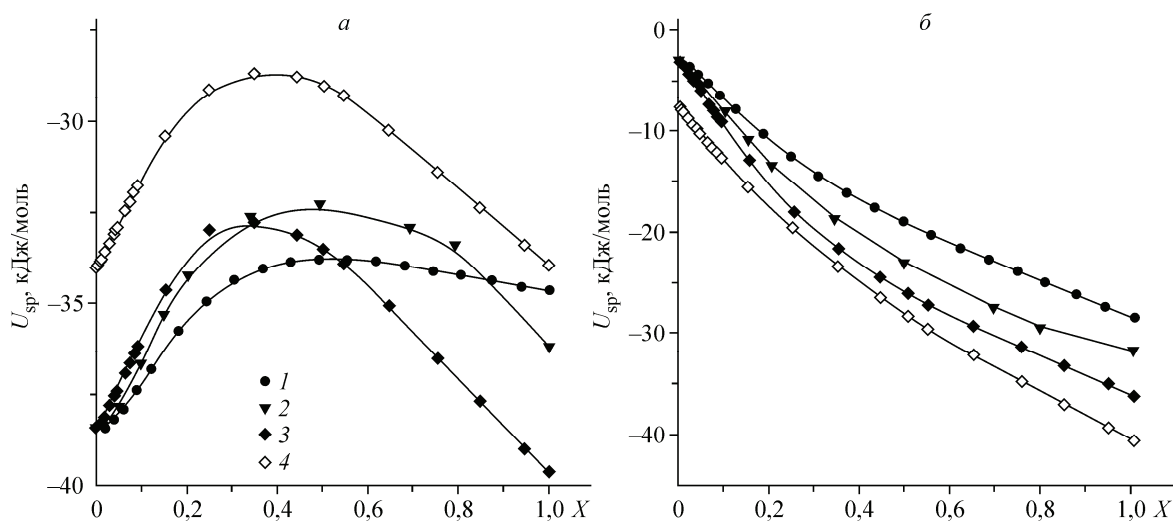


Рис. 2. Вклады U_{sp} (а) и U_{nsp} (б) в полную энергию межмолекулярных взаимодействий в водных растворах линейных диолов при 298,15 К: этандиол (1), 1,3-пропандиол (2), 1,4-бутандиол (3), 1,4-бутандиол (4); $T = 338,15$ К

компонентов бинарных систем друг к другу рушат их сеточные образования (рис. 2, а). Неспецифические составляющие в изучаемых смесях (см. рис. 2, б) представляют функции, которые вогнуты вниз. Это указывает на то, что с добавлением диолов к воде неспецифические взаимодействия в растворах усиливаются, в противоположность специфическим взаимодействиям, которые ослабляются. Во всех представленных водных растворах диолов с ростом температуры вклад $|U_{nsp}|$ увеличивается, аналогично показанному для системы вода—1,4-бутандиол, вследствие разрыва части водородных связей, что характерно для чистой воды и диолов. Это является дополнительным подтверждением пространственной ассоциированности растворов во всей области составов смесей. На создание совместной сетки водородных связей в водных растворах линейных диолов указывают также данные компьютерного моделирования и дифракционных методов исследования [9, 10].

В работах [11, 12] показано, что при наличии данных по внутреннему давлению соответствующие количественные вклады в H^E , обусловленные неспецифическими взаимодействиями, могут быть рассчитаны из соотношения:

$$H_{nsp}^E = U_{nsp} - (1 - X)U_{nsp}^1 - XU_{nsp}^2, \quad (8)$$

после вычисления неспецифических составляющих межмолекулярного взаимодействия в смесях и индивидуальных компонентах по уравнению (5). Вклады неспецифических взаимодействий в энтальпии смешения могут быть вычислены при наличии экспериментальных данных по энтальпиям смешения или расчетных величин специфических составляющих в смесях и индивидуальных растворителях из соотношения:

$$H_{sp}^E = H^E - H_{nsp}^E = U_{sp} - (1 - X)U_{sp}^1 - XU_{sp}^2. \quad (9)$$

Нами из данных по $U_{nsp}(X)$ и $U_{sp}(X)$ определены соответствующие количественные вклады в H^E , обусловленные неспецифическими взаимодействиями, в исследуемых системах (рис. 3). Причиной экзотермичности смешения воды со всеми из рассмотренных диолов, так же как, например, в водно-амидных смесях, являются неспецифические взаимодействия, вопреки гидрофильному характеру диолов из-за наличия двух гидроксильных групп. Образование совместной сетки водородных связей в водных растворах диолов не может быть причиной отрицательных энтальпий смешения вследствие эквивалентности энергий Н-связей в индивидуальных растворителях и гетерокомпонентных ассоциатах. На рис. 3 видно, что с ростом мольного объема диолов от этандиола к 1,4-бутандиолу в том же направлении усиливается экзотермичность

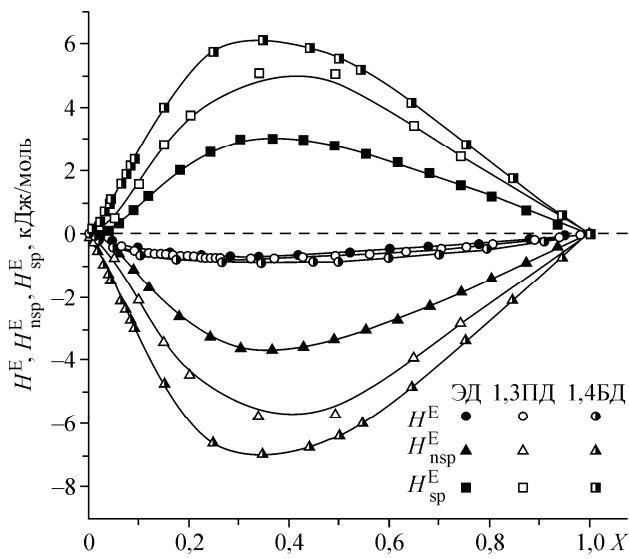


Рис. 3. Вклады H_{sp}^E и H_{nsp}^E в энтальпии смешения воды с этандиолом (ЭД), 1,3-пропандиолом (1,3 ПД) и 1,4-бутандиолом (1,4 БД) при 298,15 К

га, но можно заметить слабое усиление экзотермичности от водных растворов этандиола к растворам 1,4-бутандиола (см. рис. 3). Поскольку во всех водных смесях отрицательные величины энтальпий смешения обусловлены неспецифическими взаимодействиями, то представляется важным провести сравнение данных по вкладам H_{nsp}^E в смесях, представленных выше, с избыточными коэффициентами упаковки (y^E), предложенными в работе [13] в качестве характеристики структурных изменений в растворах не связанных с образованием гетерокомпонентных ассоциатов за счет водородной связи.

В соответствии с определением коэффициент упаковки y рассчитывается из соотношения физического объема одного моля молекул растворителя (V_0) к его мольному объему (V_m):

$$y = V_0/V_m = \pi N_A \sigma^3 / 6V_m. \quad (10)$$

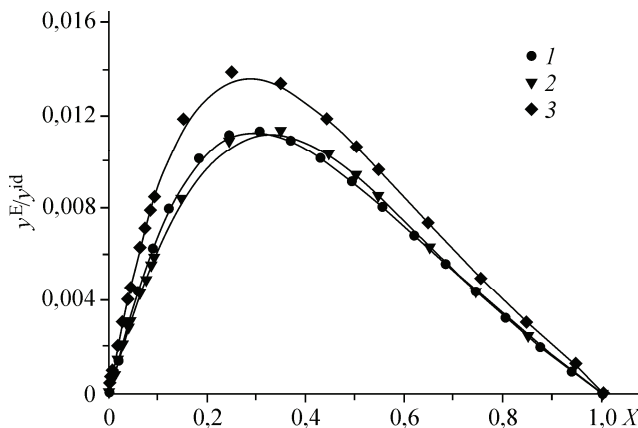
Здесь σ — диаметр молекулы растворителя; N_A — число Авогадро. Известно несколько методов расчета коэффициента y . Например, для апротонных диполярных растворителей он рассчитывался в рамках теории масштабных частиц из данных по коэффициентам изотермической сжимаемости. Идеальный коэффициент упаковки в бинарной системе в работе [13] предложено рассчитывать из объемных долей (ϕ) и коэффициентов упаковки компонентов смесей:

$$y^{id} = \phi_1 y_1 + \phi_2 y_2, \quad (11)$$

а отклонение коэффициента y от вычисленного из аддитивной зависимости можно рассчитать из данных по избыточным объемным свойствам смесей:

$$y^E = y - y^{id} = -y^{id} V_m^E / V_m. \quad (12)$$

Как видно из этого соотношения, полученного в работе [13], объемные свойства смесей определяются геометрическим упаковочным эффектом.



На рис. 4 представлены относительные избыточные коэффициенты упаковки в водных растворах линейных диолов. Эти данные указывают на то, что максимально плотная упаковка растворов находится в ди-

Рис. 4. Зависимость от состава относительных избыточных коэффициентов упаковки y^E/y^{id} в системах вода—линейный диол при 298,15 К: этандиол (1), 1,3-пропандиол (2), 1,4-бутандиол (3)

апазоне составов $X \sim 0,3$. Это коррелирует с рис. 3, из которого видно, что экзотермический минимум H_{nsp}^E в смесях воды с линейными диолами также находится в этой области растворов.

На то же указывают изменения энтропии растворов в процессе изотермического расширения (см. рис. 1). Более плотной упаковке в смесях воды с линейными диолами препятствует общая сетка Н-связей, а также сетки Н-связей, образуемые компонентами.

Корреляция этих параметров во всей области составов указывает на то, что избыточный коэффициент упаковки является доминирующим фактором, который определяет величину вкладов H_{nsp}^E . Можно предполагать, что величины избыточных коэффициентов упаковки так же как и абсолютные значения вкладов H_{nsp}^E , возрастают от чистой воды до концентрации диолов, при которой разрушается сетка Н-связей воды [11]. Разрушение единой сетки Н-связей в водных растворах линейных диолов при $X \sim 0,3$ подтверждено дифракционными методами [10]. Одним из последствий разрушения сетки является увеличение компактности системы (рост y^E/y^{id}), что определяется малыми размерами молекулы воды. Корреляция энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода—диол с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов линейных диолов.

Проверка установленных закономерностей изменения термодинамических и структурных свойств исследуемых растворов проведена путем расчета термодинамических характеристик сольватации ксенона в системе вода—этандиол. Для этого использовались экспериментальные данные по растворимости ксенона из работы [14]. Как известно [15], энтальпия (ΔH_{solv}^0) и энтропия (ΔS_{solv}^0) сольватации целиком определяются суммой вкладов от взаимодействия растворенных частиц с молекулами окружающего растворителя (ΔE_{int} , ΔS_{int}) и вклада от реорганизации растворителя (ΔE_r , ΔS_r), вызванного растворенным веществом:

$$\Delta Y_{\text{solv}}^0 = \Delta Y_{\text{int}} + \Delta Y_r. \quad (13)$$

Показано, что энтальпийный и энтропийный реорганизационные вклады точно компенсируют друг друга, а способ оценки реорганизационного вклада показан в работе [15]:

$$\Delta E_r = T \cdot \Delta V_s^* \alpha / \beta_T, \quad (14)$$

где ΔV_s^* — парциальный молярный объем растворенного газа. Величины ΔV_s^* для ксенона в водных растворах этандиола оценивались с помощью теории масштабных частиц [16].

На рис. 5 представлены термодинамические функции сольватации ксенона в водных растворах этандиола в стандарте [17], рассчитанные из данных [14]. Для системы вода—этандиол дополнительно изображены величины $\Delta G_{\text{solv}}^0(X)$, рассчитанные из экспериментальных данных по растворимости аргона из работы [18]. Здесь же представлены данные величин $T\Delta S_{\text{int}}$ и ΔE_{int} , полученные методом МК при использовании поляризуемых моделей соразтворителей [19]. Обращает на себя внимание то, что разница рассчитанных величин ΔE_{int} и $T\Delta S_{\text{int}}$, которые нельзя получить экспериментальным путем, хорошо согласуется с экспериментальной функцией ΔG_{solv}^0 аргона. Здесь следует отметить, что растворимость ΔG_{solv}^0 определяется только соотношением величин ΔE_{int} и $T\Delta S_{\text{int}}$. В этой связи, например, Бен-Наимом [20] отмечена некорректность трактовки низкой растворимости благородных газов в воде ($\Delta G_{\text{solv}}^0 > 0$), которая базируется на представлениях о структурных изменениях в растворителе под воздействием растворенных веществ.

Из рис. 5 легко заметить, что вид функций $\Delta H_{\text{solv}}^0(X)$ и $T\Delta S_{\text{solv}}^0$ определяется видом зависимостей $\Delta E_{\text{reorg}}(X)$. В свою очередь, ход зависимостей $\Delta E_{\text{reorg}}(X)$ определяется главным образом видом функций $T\alpha/\beta_T(X)$ или $-p_{\text{int}}(X)$, поскольку, как показали расчеты, V_s с ростом X изменяется незначительно. Поэтому представляется достаточно очевидным, что вид функций $\Delta H_{\text{solv}}^0(X)$ и $T\Delta S_{\text{solv}}^0(X)$ в системе вода—этандиол обусловлен видом концентрационных зависимостей

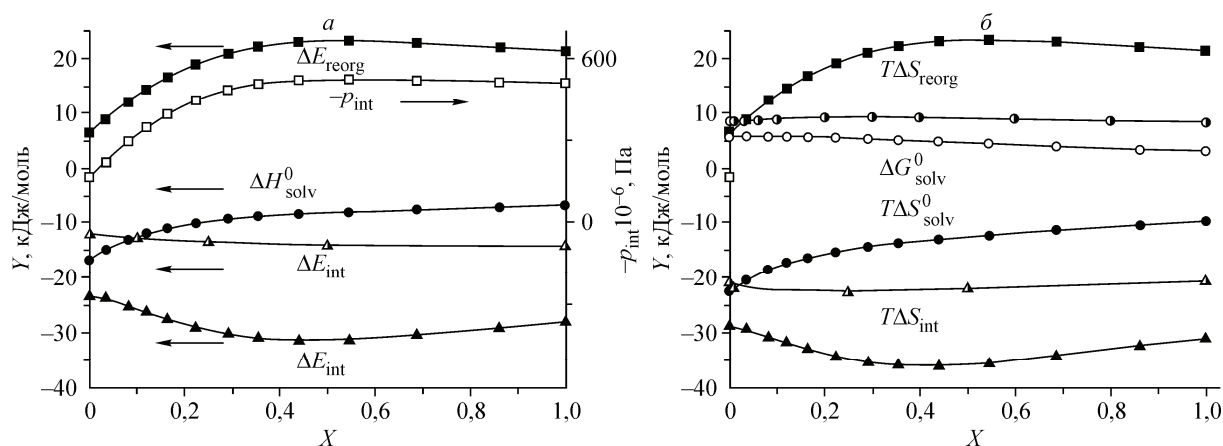


Рис. 5. Зависимость от концентрации вкладов реорганизации и взаимодействия в энтальпии сольватации ксенона (ΔH_{solv}^0) в водных растворах этандиола при 298,15 К (темные символы; светлые символы — функция $-p_{\text{int}}(X)$, светло-темные символы — расчет ΔE_{int} для аргона [19]) (а); зависимость от концентрации вкладов реорганизации и взаимодействия в $T\Delta S_{\text{solv}}^0$ и ΔG_{solv}^0 при 298,15 К (светло-темные символы — расчет $T\Delta S_{\text{int}}$ для аргона [19]) (б)

$\Delta E_{\text{reorg}}(X)$ и $-p_{\text{int}}(X)$. Следует заметить, что, как показано выше, в той же области составов системы вода—этандиол рушится сетка Н-связей воды, вследствие чего наблюдается эндотермический максимум на зависимости H_{sp}^E от состава, а также параметры y^E/y^{id} и H_{nsp}^E одновременно достигают своих максимальных значений. В области растворов $X > 0,4$ энтальпийная и энтропийная реорганизационные составляющие представляют почти аддитивную функцию, параллельную оси составов, что указывает на доминирование в этой области составов структуры чистого этандиола. Сохранение структуры линейных диолов в этой области составов подтверждено в работе [10].

Таким образом, в представленной работе рассчитаны термодинамические характеристики водных растворов линейных диолов, которые позволили выявить закономерности изменения структурных свойств исследуемых смесей. Увеличение мольного объема диолов действует разрушающе на сетку Н-связей воды при малых концентрациях. Одним из последствий разрушения сетки Н-связей воды при добавлении к ней диолов является увеличение компактности (рост y^E/y^{id}) систем вода—линейный диол в области растворов с их низким содержанием, что во многом определяется малыми размерами ее молекулы. Корреляция энтропийных и энтальпийных характеристик систем вода—диол с избыточными упаковочными коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов. Рассчитанные термодинамические функции сольватации указывают на то, что вид концентрационных зависимостей энтальпий и энтропий сольватации благородных газов в смесях воды с линейными диолами определяется реорганизационной составляющей и обусловлен разрушением сетки Н-связей воды с образованием в средней области составов наиболее плотно упакованных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poly (Ethylene Glycol): Chemistry and Biological Applications / Ed. J.M. Harris, S. Zalipsky. – Washington DC: ACS, 1997.
2. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й. и др. // Журн. физ. химии. – 2002. – 76, № 6. – С. 1016.
3. Dack M.R.J. // Chem. Soc. Rev. – 1975. – 4, N 1. – P. 211.
4. Кеслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. – Л.: Химия, 1989.
5. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А., Левочкина Г.Н. // Журн. структур. химии. – 2007. – 48, № 6. – С. 1154.

6. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 99.
7. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 889.
8. Бушуев Ю.Г., Королев В.П. Концентрированные и насыщенные растворы / Ред. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2003. – С. 255 – 313.
9. Gubskaya A.V., Kusalik P.G. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – **108**, N 35. – P. 7165.
10. Takamuku T., Tsutsumi Y., Matsugami M., Yamaguchi T. // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**, N 42. – P. 13300.
11. Bagley E.B., Nelson T.P., Scigliano J.M. // J. Phys. Chem. – 1973. – **77**, N 23. – P. 2794.
12. Costas M., Bhattacharyya S.N., Patterson D. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. – 1985. – **81**, N 1. – P. 387.
13. Balankina E.S., Lyashchenko A.K. // J. Mol. Liq. – 2006. – **103-104**, N 1. – P. 211.
14. Эбанюидзе М.Е. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иваново: ИХТИ, 1986.
15. Ben-Amotz D., Raineri F.O., Stell G. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**, N 14. – P. 6866.
16. Lee B. // J. Phys. Chem. – 1983. – **87**, N 1. – P. 112 – 118.
17. Ben-Naim A. // J. Solut. Chem. – 2001. – **30**, N 5. – P. 475 – 487.
18. Ben-Naim A. // J. Phys. Chem. – 1968. – **72**, N 8. – P. 2998.
19. Geerke D.P., van Gunsteren W.F. // Mol. Phys. – 2007. – **105**, N 13-14. – P. 1861.
20. Ben-Naim A. // J. Chem. Phys. – 2008. – **128**, N 2. – P. 024506/1.