

УДК 541.8

**СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В ВОДНЫХ И АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРАХ АПРОТОННЫХ АМИДОВ****А.М. Зайчиков¹, М.А. Крестьянинов²**¹*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново*
E-mail: zam@fromru.com²*Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова, Иваново**Статья поступила 8 апреля 2013 г.*

Рассчитаны структурно-термодинамические характеристики смесей апротонных амидов с водой и ацетонитрилом. В рамках модельного подхода определены специфическая и неспецифическая составляющие полной энергии межмолекулярного взаимодействия, на основе которых рассчитаны соответствующие вклады в энтальпии смешения компонентов. Установлено, что отрицательные величины энтальпий смешения в водных смесях обусловлены не гетерокомпонентными специфическими, а неспецифическими взаимодействиями. Показано, что различие структурно-термодинамических характеристик водных и неводных смесей апротонных амидов во многом обусловлено поведением сетки водородных связей воды и особенностями упаковки образующихся растворов.

Ключевые слова: внутреннее давление, межмолекулярные взаимодействия, структурно-термодинамические характеристики растворов, вода, ацетонитрил, апротонные амиды.

Третичные амиды алифатических карбоновых кислот и гексаметилфосфортриамид (ГМФТ) по целому ряду свойств занимают исключительное положение среди апротонных растворителей и находят широкое применение в органической химии и промышленности [1]. Однако физико-химическая изученность их водных и неводных 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 структурной организации и межмолекулярных взаимодействий в неводных ацетонитрильных смесях по сравнению с водными растворами апротонных амидов.

Внутреннее давление 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 нали-

ции данных по физико-химическим свойствам растворов можно вычислить из следующих уравнений:

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

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

где u — скорость ультразвука; ρ — плотность; C_p — теплоемкость бинарных систем.

В [5] показано, что внутреннее давление p_{int} и его температурный коэффициент оказались весьма чувствительными к структурной организации водных растворов. Однако отмечено, что хотя температурный коэффициент 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. Очевидно, что более корректно для анализа свойств растворов, так же как и в случае индивидуальных растворителей [6], использовать не внутреннее давление, а его мольную величину, отражающую изменение неспецифических взаимодействий с ростом концентрации одного из компонентов. В рамках модели Дэка [3] неспецифическая составляющая U_{nsp} полной энергии межмолекулярного взаимодействия U_{tot} в одном моле раствора оценивается из:

$$U_{\text{nsp}} = p_{\text{int}} V_m, \quad (4)$$

а соответствующая специфическая составляющая рассчитывается из:

$$U_{\text{sp}} = U_{\text{tot}} - U_{\text{nsp}} = -\Delta_v H + RT + TV_m \cdot \alpha / \beta_T. \quad (5)$$

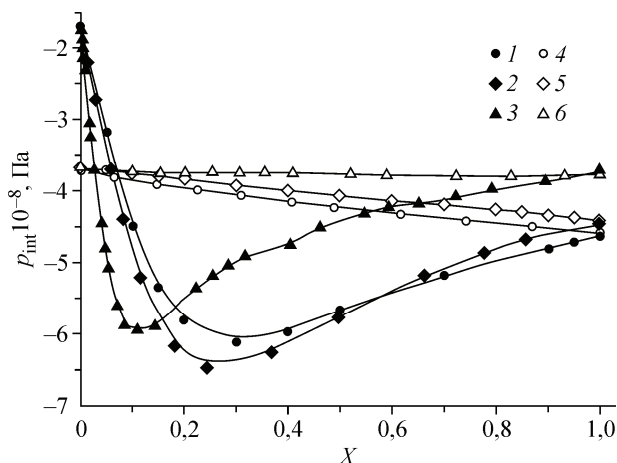
Энтальпия испарения растворов вычисляется из соотношения (6):

$$\Delta_v H = [(1 - X)\Delta_v H^1 + X\Delta_v H^2] - H^E, \quad (6)$$

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

Полученные нами ранее и представленные на рис. 1 концентрационные зависимости внутреннего давления водных растворов диметилформаида (ДМФА) [7], диметилацетаида (ДМАА) [8] и ГМФТ [9] указывают на то, что они имеют однотипный характер, причем с ростом молярного объема амидов экстремумы функций $p_{\text{int}}(X)$ смещаются в сторону чистой воды. При этом расширяется область составов, для которой характерна амидоподобная структурная организация растворов. В отличие от водных растворов, для смесей ацетонитрила (АН) с ДМФА, ДМАА и ГМФТ расчет p_{int} которых выполнен в работах [9, 10], характерно аддитивное поведение функций $p_{\text{int}}(X)$. Это же характерно для составляющих межмолекулярного взаимодействия в неводных смесях, представленных на рис. 2.

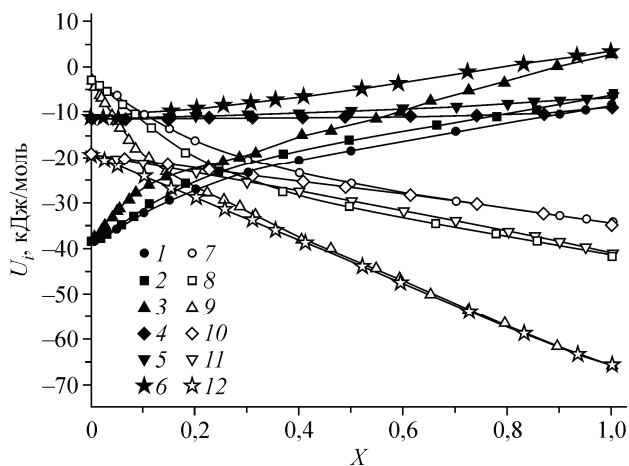
В водных растворах апротонных амидов при повышении их концентрации абсолютная величина специфической составляющей существенно уменьшается, поскольку добавки этих амидов интенсивно разрушают структуру воды [11]. При этом в водных растворах ГМФТ этот эффект выражен сильнее (см. рис. 2). Разрушение водородных связей в воде сопровождается значительным ростом величин $|U_{\text{nsp}}|$ в водных смесях апротонных амидов. Для сравнения на рис. 2 представлены зависимости $U_{\text{sp}}(X)$ и $U_{\text{nsp}}(X)$ в смесях ацетонитрила с ГМФТ, ДМФА и ДМАА, которые изменяются аддитивно. Обращает на себя внимание то, что в области растворов с высоким содержанием амидов зависимости $U_{\text{nsp}}(X)$ в водных и не-



водных смесях апротонных амидов. Для сравнения на рис. 2 представлены зависимости $U_{\text{sp}}(X)$ и $U_{\text{nsp}}(X)$ в смесях ацетонитрила с ГМФТ, ДМФА и ДМАА, которые изменяются аддитивно. Обращает на себя внимание то, что в области растворов с высоким содержанием амидов зависимости $U_{\text{nsp}}(X)$ в водных и не-

Рис. 1. Концентрационная зависимость внутреннего давления в смесях воды (1—3) и АН (4—6) с ДМФА (1, 4), ДМАА (2, 5) и ГМФТ (3, 6) при 298,15 К (X — здесь и далее мольная доля амида)

Рис. 2. Вклад U_{sp} (1—6) и U_{nsp} (7—12) в полную энергию межмолекулярных взаимодействий в системе вода—ДМФА (1, 7), вода—ДМАА (2, 8), вода—ГМФТ (3, 9), АН—ДМФА (4, 10), АН—ДМАА (5, 11) и АН—ГМФТ (6, 12) при 298,15 К



водных смесях практически совпадают. В ДМАА и ДМФА ($X=1,0$), как и в ацетонитриле ($X=0$), водородные связи отсутствуют, однако имеются сильные диполь-дипольные взаимодействия. Вклад взаимодействий этого типа в рамках модели Дэка и по данным моделирования [12] при 298,15 К составляет в этих растворителях ~ -10 кДж/моль и практически не зависит от концентрации компонентов смесей ацетонитрила с третичными амидами (см. рис. 2).

Сравнение термодинамических свойств водных растворов апротонных неэлектролитов с разным числом полярных и неполярных групп указывает на их существенное различие, которое находит заметное отражение в энтальпиях смешения и сольватации [13—15]. В неводных смесях апротонных растворителей, например с ацетонитрилом, многие особенности нивелируются. Это же относится и к энтальпиям смешения [13, 14, 16], которые являются важным источником информации о межмолекулярных взаимодействиях, поскольку непосредственным образом отражают их энергетику. На сегодняшний день знания о природе взаимодействий в растворах ограничены, что подтверждает ценность экспериментальных данных по энтальпиям смешения H^E в таких смесях, поскольку как существующие расчетно-теоретические методы, основанные на строгих подходах, так и приближенные модельные теории не дают надежных результатов по предсказанию энтальпий смешения [17, 18].

В работах [19, 20] показано, что при наличии данных по внутреннему давлению соответствующие количественные вклады в H^E , обусловленные неспецифическими взаимодействиями, могут быть рассчитаны из соотношения:

$$H_{nsp}^E = U_{nsp} - (1 - X)U_{nsp}^1 - XU_{nsp}^2, \quad (7)$$

после вычисления неспецифических составляющих межмолекулярного взаимодействия в смесях и индивидуальных компонентах по уравнению (4). 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:

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

На рис. 3 представлены вклады H_{nsp}^E и H_{sp}^E в энтальпию смешения ДМФА с водой и ацетонитрилом при 298,15 К, рассчитанные из соотношений (7) и (8). Вследствие близости к аддитивным величин U_{nsp} и U_{sp} во всей области составов системы АН—ДМФА (см. рис. 2) вклады H_{nsp}^E и H_{sp}^E в этой смеси

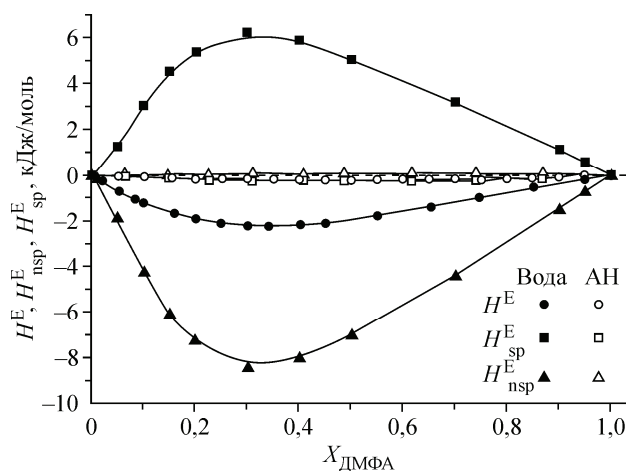


Рис. 3. Вклад H_{sp}^E и H_{nsp}^E в энтальпию смешения воды и АН с ДМФА при 298,15 К. Система вода—ДМФА (темные символы), АН—ДМФА (светлые символы)

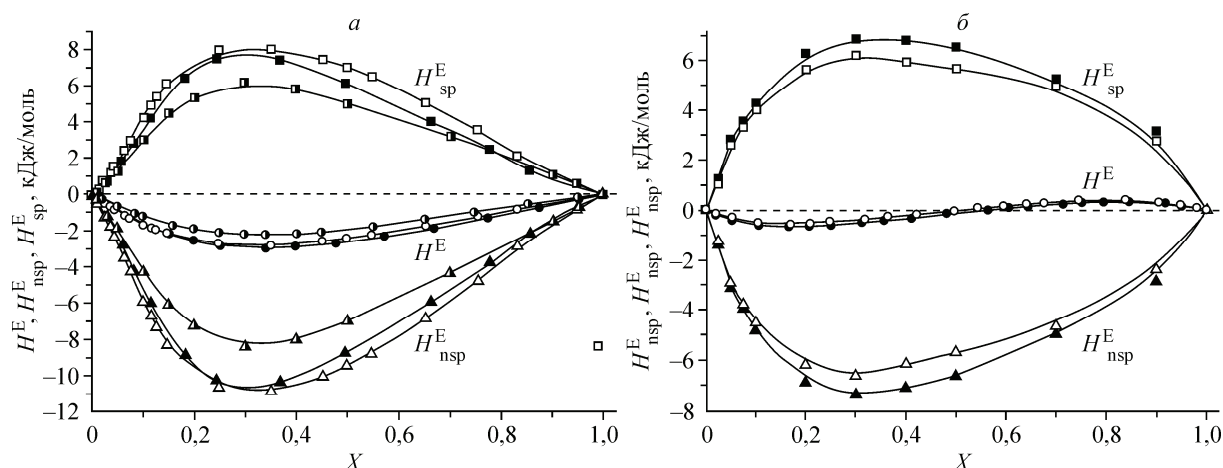


Рис. 4. Вклад H_{sp}^E и H_{nsp}^E в энтальпию смешения воды с ДМАА (темные символы), N-метилпирролидоном (светлые символы) и ДМФА (светло-темные символы) при 298,15 К (а); вклад H_{sp}^E и H_{nsp}^E в энтальпию смешения воды с ацетоном при 298,15 К (темные символы) и 308,15 К (светлые символы) (б)

мало отличаются от нулевых значений, а значения H^E слабо отрицательны во всем диапазоне составов и достигают минимума (~ -200 Дж/моль) в области эквимолярных концентраций. Расчет вкладов H_{sp}^E и H_{nsp}^E (см. рис. 3) указывает на то, что в бинарных смесях ДМФА с водой экзотермичность смешения обусловлена неспецифическими взаимодействиями. В неводных смесях ДМФА с АН экзотермичность смешения на порядок меньше по сравнению с системой вода—ДМФА (см. рис. 3), в которой экзотермический минимум интегральной величины H^E смещен в сторону чистой воды. Однако соответствующие рассчитанные вклады в энтальпию смешения в водной системе значительно превышают вклады для неводной смеси, что требует отдельного рассмотрения.

На рис. 4, а представлены специфический и неспецифический вклады в энтальпии смешения воды с апротонными амидами, рассчитанные по соотношениям (7) и (8). Видно, что во всех водных смесях экзотермичность смешения обусловлена неспецифическими взаимодействиями, а эндотермический эффект от разрыва водородных связей в воде и распада диполь-дипольных димеров амидов не компенсируется экзотермическим эффектом от специфических гетерокомпонентных взаимодействий. Для понимания причин этого сопоставим свойства водных растворов ДМФА и ацетона (см. рис. 4, б), расчеты для которого выполнены по данным [21—23].

Как следует из результатов компьютерного моделирования водных растворов ДМФА и ацетона [11], сетка Н-связей воды в обеих системах разрушается при $X \sim 0,3$, что коррелирует с эндотермическими максимумами на функциях $H_{sp}^E(X)$. В растворах, богатых водой, ацетон образует с ней одну слабую водородную связь, которая менее прочна, чем Н-связь вода—вода [24]. Ранее для объяснения экзотермичности смешения ацетона с водой привлекались представления о квазиклатратных структурах и "упрочнении структуры воды", которые не нашли подтверждения при компьютерном моделировании [11]. Поэтому представляется более адекватным объяснять экзотермичность их смешения в левой половине диапазона составов тем, что абсолютная величина неспецифического вклада превышает специфический вклад ($|H_{nsp}^E| > |H_{sp}^E|$). Затем это соотношение меняется на противоположное ($|H_{nsp}^E| < |H_{sp}^E|$), и в правой половине интервала составов наблюдаются эндотермические эффекты смешения.

С учетом того, что Н-связи между молекулами воды и Н-связи ДМФА...НОН приблизительно эквивалентны [25] и не каждая молекула ДМФА образует две гетеромолекулярные Н-связи с водой [11], отрицательные величины H^E в системе вода—ДМФА, так же как в вод-

ных растворах ацетона, обусловлены соотношением вкладов $|H_{\text{nsf}}^{\text{E}}| > |H_{\text{sp}}^{\text{E}}|$. Однако, несмотря на близость величин вкладов $H_{\text{nsf}}^{\text{E}}$ в обеих системах, ДМФА смешивается с водой намного экзотермичнее, чем ацетон. Причина этого в том, что из-за более прочных Н-связей вода—амид относительно Н-связей вода—ацетон не только специфический вклад (H_{sp}^{E}) в энтальпию смешения, но и сама энтальпия смешения в системе вода—ДМФА заметно экзотермичнее, чем в системе вода—ацетон. Все это коррелирует с результатами моделирования [11], где показано, что основное влияние на структурные свойства не только чистых жидкостей, но и растворов оказывают универсальные ван-дер-ваальсовы взаимодействия, которые обуславливают упаковку молекул, а образование Н-связей можно рассматривать как малое возмущение, влияющее на взаимную ориентацию молекул.

В этой связи представляется важным провести сравнение данных по вкладам $H_{\text{nsf}}^{\text{E}}$ в водных и неводных смесях, представленных выше, с избыточными коэффициентами упаковки (y^{E}) или относительными избыточными коэффициентами упаковки ($y^{\text{E}}/y^{\text{id}}$), рассчитанными для нескольких из исследуемых систем и предложенных Баланкиной и Лященко [26] в качестве характеристики структурных изменений в растворах. В соответствии с определением, коэффициент упаковки y рассчитывается из соотношения физического объема одного моля молекул растворителя V_0 к его мольному объему V_{m} :

$$y = V_0/V_{\text{m}} = \pi N_{\text{A}} \sigma^3 / 6V_{\text{m}}. \quad (9)$$

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 [26] предложено рассчитывать из объемных долей ϕ и коэффициентов упаковки компонентов смесей:

$$y^{\text{id}} = \phi_1 y_1 + \phi_2 y_2, \quad (10)$$

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

$$y^{\text{E}} = y - y^{\text{id}} = -y^{\text{id}} V_{\text{m}}^{\text{E}} / V_{\text{m}}. \quad (11)$$

Как видно из этого соотношения, полученного в работе [26], объемные свойства смесей определяются геометрическим упаковочным эффектом.

На рис. 5 представлены избыточные коэффициенты упаковки в водно-амидных системах, а также взятые с обратным знаком вклады $H_{\text{nsf}}^{\text{E}}$. Отличная корреляция этих параметров во всей области составов указывает на то, что избыточный коэффициент упаковки является доминирующим фактором, который определяет величину вкладов $H_{\text{nsf}}^{\text{E}}$. Величины этих коэффициентов и абсолютные значения неспецифических вкладов возрастают от чистой воды до концентрации амидов, при которой разрушается сетка Н-связей воды [11]. Одним из последствий разрушения сетки является увеличение компактности системы (рост y^{E}), что определяется малыми размерами молекулы воды. Корреляция избыточных энтропийных (S^{E}) [13, 14] и энтальпийных характеристик систем вода—амид с избыточными упаковочными

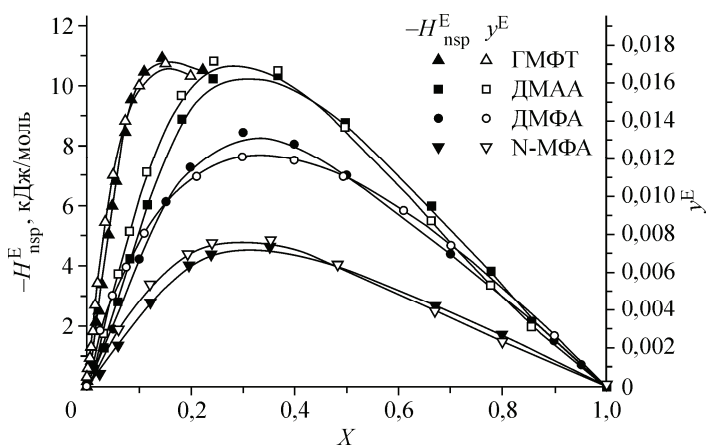


Рис. 5. Зависимость от состава избыточных коэффициентов упаковки и вкладов ($-H_{\text{nsf}}^{\text{E}}$) в водно-амидных системах при 298,15 К (N-МФА — N-метилформамид)

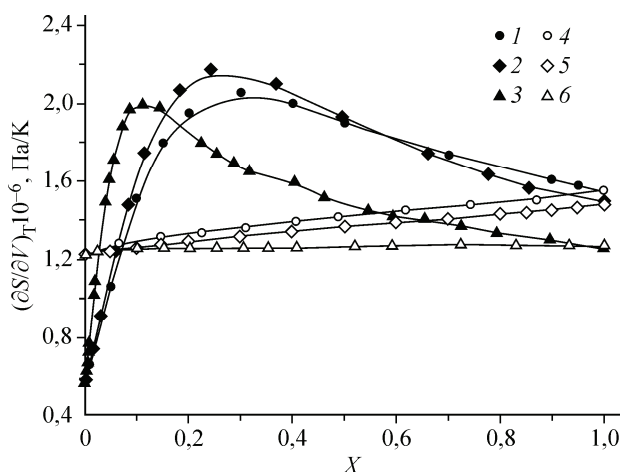


Рис. 6. Зависимость от состава производной энтропии по объему для смесей амидов с водой (1—3) и АН (4—6) при 298,15 К: 1, 4 — ДМФА, 2, 5 — ДМАА, 3, 6 — ГМФТ

коэффициентами свидетельствует о том, что универсальные взаимодействия определяют структурные и энергетические свойства водных растворов вторичных и третичных амидов, включая ГМФТ.

На это же указывает изменение энтропии растворов в процессе изотермического расширения [4], которое можно рассчитать из соотношения:

$$(\partial S/\partial V)_T = \alpha/\beta_T. \quad (12)$$

Концентрационные зависимости этих величин представлены на рис. 6. В водных растворах амидов эти энтропийные характеристики имеют экстремумы, соответствующие максимальной упаковке растворов. Говоря иначе, эти составы отражают концентрации растворов, при которых энтропия и, следовательно, упорядоченность водных систем наиболее чувствительна к изотермическому расширению. В смесях ацетонитрила концентрационные зависимости производной $(\partial S/\partial V)_T$ носят аддитивный характер, что затрудняет выявление области растворов с максимальной упаковкой.

С одной стороны, координаты составов с наиболее плотной упаковкой в неводных смесях могут быть оценены из данных по относительному избыточному коэффициенту упаковки y^E/y^{id} , оцененному из объемных свойств растворов. С другой стороны, для неводных систем, для которых характерно аддитивное изменение термодинамических свойств, в области растворов с наиболее плотной упаковкой должен наблюдаться минимум свободного объема V_f , который можно, например, рассчитать из данных по внутреннему давлению из соотношения:

$$V_f = RT/(p + p_{int}). \quad (13)$$

Однако для неводных систем более наглядно использование избыточного свободного объема V_f^E , представленного для двух исследуемых систем на рис. 7. Для сравнения на том же рисунке приведены относительные коэффициенты упаковки, а также данные по вкладам H_{nsp}^E в водных и АН растворах. Данные рис. 7 указывают на то, что смешение достаточно плотно упакованных амидов с АН не приводит к созданию плотноупакованных систем относительно водных растворов. Это связано также и с большим собственным размером молекулы ацетонитрила относительно воды. В ацетонитрильных растворах не наблюдается корреляции между величинами H_{nsp}^E и y^E/y^{id} . Слабо отрицательные величины избыточных энтальпий смешения в ацетонитрильных растворах обусловлены наличием сильных диполь-дипольных взаимодействий между молекулами амидов и ацетонитрила, что коррелирует с данными [27].

Исследование растворимости газов давно используется для сравнения свойств растворов неэлектролитов. Данные работ [28, 29] указывают на различие термодинамических характеристик сольватации аргона в смесях ДМФА с водой и АН. Представляется интересным установить их причины, поскольку полученные выше характеристики этих систем также заметно отличаются. Установлено [30], что энтальпия сольватации ΔH_{solv}^0 целиком определяется суммой вкладов от взаимодействия растворенных частиц с молекулами окружающего растворителя ΔE_{int} и вклада от реорганизации растворителя ΔE_r , вызванного растворенным веществом:

$$\Delta H_{solv}^0 = \Delta E_{int} + \Delta E_r. \quad (14)$$

Способ оценки реорганизационного вклада показан в работе [30]:

$$\Delta E_r = T \cdot \Delta V_s^* \alpha / \beta_T, \quad (15)$$

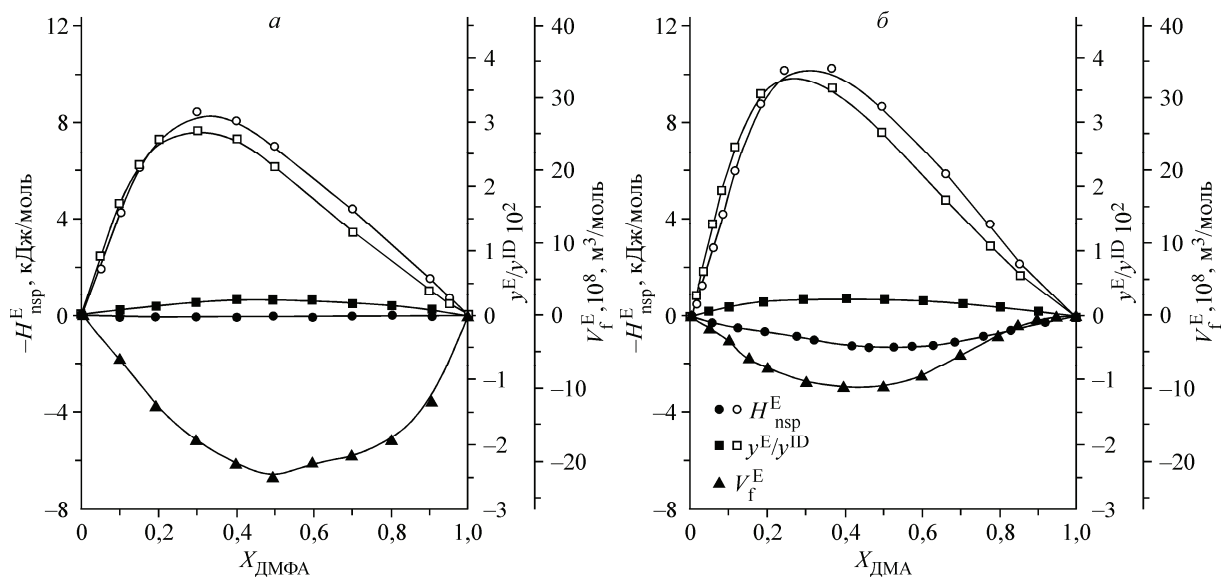


Рис. 7. Коэффициенты упаковки y^E/y^{ID} , вклады неспецифических взаимодействий $-H_{nsp}^E$ и избыточные свободные объемы V_f^E в смесях апротонных амидов с водой (светлые символы) и АН (темные символы) при 298,15 К: ДМФА (а), ДМАА (б)

где ΔV_s^* — парциальный молярный объем растворенного газа. Величины ΔV_s^* для аргона в водных и ацетонитрильных растворах ДМФА оценивали с помощью теории масштабных частиц [31]. Показано, что энтальпийный и энтропийный реорганизационные вклады точно компенсируют друг друга [30].

На рис. 8 представлены термодинамические функции сольватации аргона в системе вода—ДМФА. Экзотермичность энтальпии сольватации аргона в растворах с низким содержанием ДМФА в воде (см. рис. 8) обусловлена соотношением: $|\Delta E_{reorg}| < |\Delta E_{int}|$. Это указывает на то, что экзотермичность сольватации неполярных неэлектролитов в воде при комнатных температурах обусловлена ван-дер-ваальсовым взаимодействием растворенное вещество—вода, а не усилением взаимодействия молекул воды друг с другом. При $X > 0,17$ в растворах ДМФА сольватация аргона протекает уже эндотермично вследствие $|\Delta E_{reorg}| > |\Delta E_{int}|$. Легко заметить, что вид

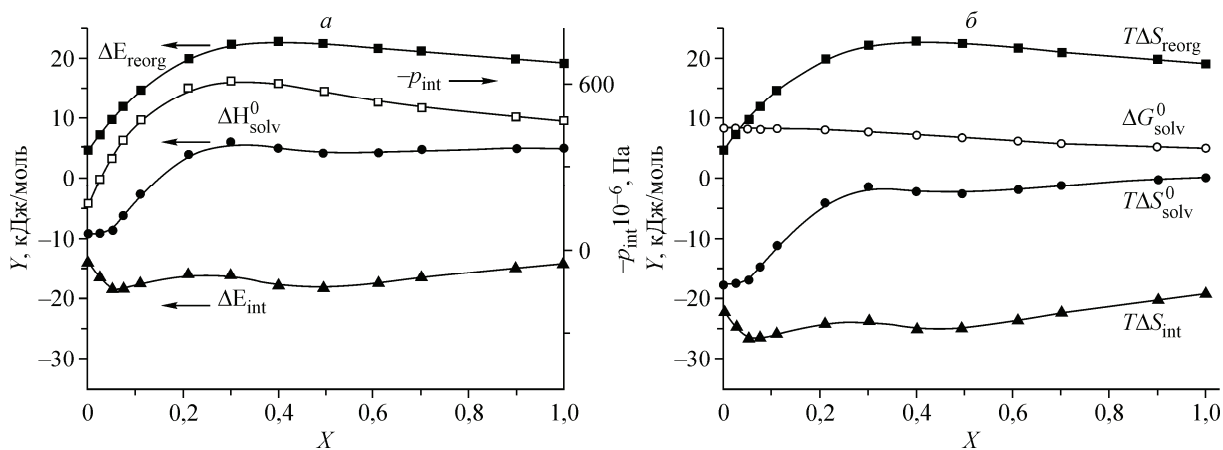


Рис. 8. Зависимость от концентрации вкладов реорганизации и взаимодействия в энтальпии сольватации аргона ΔH_{sol}^0 в водных растворах ДМФА при 298,15 К (темные символы; светлые символы — функция $-P_{int}(X)$) (а); зависимость от концентрации тех же вкладов в $T\Delta S_{sol}^0$ и ΔG_{sol}^0 при 298,15 К (б)

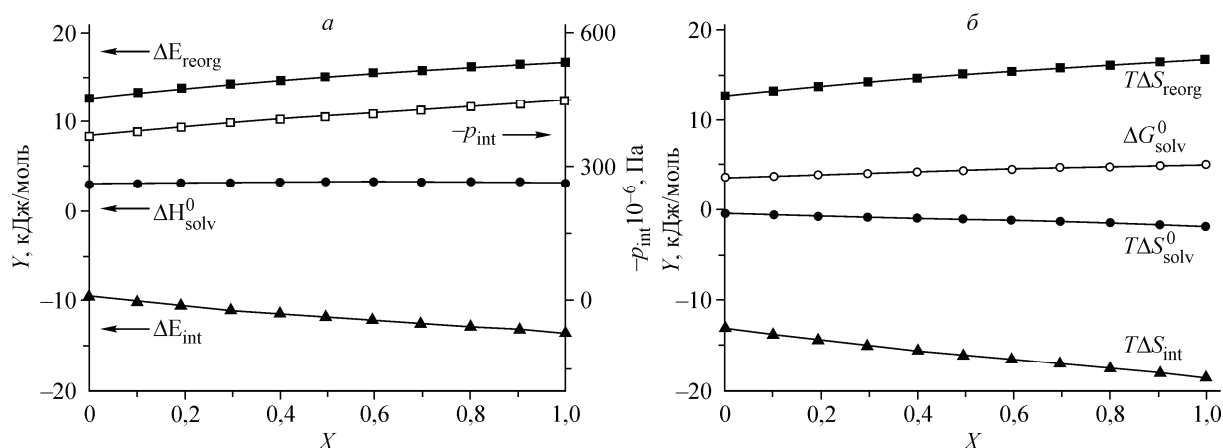


Рис. 9. Зависимость от концентрации вкладов реорганизации и взаимодействия в энтальпии сольватации аргона ΔH_{solv}^0 в системе АН—ДМФА при 298,15 К (темные символы; светлые символы — функция $-p_{\text{int}}(X)$) (а); зависимость от концентрации вкладов реорганизации и взаимодействия в $T\Delta S_{\text{solv}}^0$ и ΔG_{solv}^0 при 298,15 К (б) (X — мольная доля ДМФА)

функций $\Delta H_{\text{solv}}^0(X)$ определяется видом зависимостей $\Delta E_{\text{reorg}}(X)$. В свою очередь, ход зависимостей $\Delta E_{\text{reorg}}(X)$ определяется главным образом видом функций $T\alpha/\beta_{\text{T}}(X)$ или $-p_{\text{int}}(X)$, поскольку, как показали расчеты, V_{s} с ростом X изменяется незначительно. Поэтому представляется достаточно очевидным, что экстремальный вид функции $\Delta H_{\text{solv}}^0(X)$ в системе вода—ДМФА обусловлен наличием максимума на концентрационной зависимости $-p_{\text{int}}$ при $X = 0,3$. Причина этого видится в том, что с добавлением ДМФА к воде начинается разрушение ее сетки Н-связей, которое завершается при содержании ДМФА в растворе $X \sim 0,3$. Наименьшая величина ΔE_{reorg} в воде по сравнению с другими неэлектролитами обусловлена исключительной лабильностью сетки Н-связей воды. Разрушение сетки Н-связей воды при добавлении к ней ДМФА или других апротонных амидов, как показано выше, приводит к тому, что параметры y^{E} , $y^{\text{E}}/y^{\text{id}}$ и H_{ns}^{E} достигают своих максимальных значений при концентрации неэлектролита, соответствующей разрушению единой водной сетки Н-связей.

На рис. 9 приведены термодинамические параметры сольватации аргона в системе ацетонитрил—ДМФА при 298,15 К, рассчитанные как и для предыдущей системы в стандарте [32]. Для этой смеси характерно аддитивное увеличение вкладов $|\Delta E_{\text{reorg}}|$, $|\Delta E_{\text{int}}|$ и $|T\Delta S_{\text{int}}|$ с ростом концентрации ДМФА. В результате компенсации этих величин в этой неводной системе ΔH_{solv}^0 и $T\Delta S_{\text{solv}}^0$ практически не зависят от состава смесей, а эндотермичность сольватации аргона определяется тем, что во всей области составов абсолютная величина вклада от реорганизации смешанного растворителя больше, чем вклад от взаимодействия аргона со смесью. Поскольку вклады ΔE_{int} и $T\Delta S_{\text{int}}$ расположены параллельно друг другу, то это приводит к тому, что функция ΔG_{solv}^0 не зависит от концентрации компонентов смеси. Доминирующими взаимодействиями в этой смеси, как было показано выше, являются неспецифические взаимодействия и сильные диполь-дипольные взаимодействия. Большую положительную величину вклада ΔE_{reorg} в таких растворителях и смесях, в отличие от воды, сохраняющей свою сетку Н-связей, можно связать с тем, что эти органические жидкости не способны сохранить и восстановить взаимодействия растворитель—растворитель вокруг растворенного вещества, разрушенные при сольватации аргона, вследствие чего, например, наблюдаются большие положительные величины ΔE_{reorg} в алканах. Поскольку энтальпийный и энтропийный реорганизационный вклады точно компенсируют друг друга, то можно полагать, что изменение энтальпии, обусловленное разрушением межмолекулярных взаимодействий в растворителе ($\Delta E_{\text{reorg}} > 0$), точно компенсируется изменением энтропии, связанной с увеличением степеней свободы, вызванной разрушением

этих взаимодействий ($\Delta E_{\text{reorg}} = T\Delta S_{\text{reorg}}$). Из сравнения рис. 8 и 9 видно, что более отрицательная энтропия гидратации ($T\Delta S_{\text{hydr}}^0$) по сравнению с энтропиями сольватации газов в неводных растворителях, так же как было показано выше для ΔH_{hydr}^0 , обусловлена меньшей величиной реорганизационных вкладов $T\Delta S_{\text{reorg}}$ в воде.

Таким образом, одним из последствий разрушения сетки Н-связей воды при добавлении к ней амидов является увеличение компактности (рост γ^E) систем вода—апротонный амид в области растворов с их низким содержанием, что во многом определяется малыми размерами ее молекулы. Установлено, что экзотермичность смешения во всех водных смесях апротонных амидов обусловлена не гетерокомпонентными специфическими, а неспецифическими взаимодействиями. Замена воды АН приводит к тому, что в области средних концентраций неводных систем не наблюдается рост компактности их смесей, что отражается в положительных значениях вкладов H_{nsp}^E . Малая величина реорганизационных вкладов в воде по сравнению с ацетонитрилом компенсирует более слабое взаимодействие с ней амидов, что в итоге приводит к наиболее экзотермичным энтальпиям гидратации. Разный вид концентрационных зависимостей энтальпий сольватации в смесях воды и ацетонитрила с апротонными амидами во многом обусловлен разрушением сетки Н-связей воды и различием в упаковке образующихся растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hradetzky G., Hammerl I., Kisan W., Wehner K., Bittrich H.J. Data of Selective Solvents. – Berlin: Verlag der Wissenschaften, 1989.
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. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. – Л.: Химия, 1989.
5. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 99.
6. Зайчиков А.М. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 3. – С. 476.
7. Зайчиков А.М., Крестянинов М.А. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 2. – С. 299.
8. Зайчиков А.М. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S77.
9. Зайчиков А.М., Крестянинов М.А. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 4. – С. 676.
10. Piekarski H., Kubalczyk K., Wasiak M. // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – **55**, N 12. – P. 5435.
11. Бушув Ю.Г., Королев В.П. В кн.: Концентрированные и насыщенные растворы / Ред. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2003. – С. 255 – 313.
12. Xie W., Pu J., MacKerell A.D. et al. // J. Chem. Theory Comput. – 2007. – **3**, N 6. – P. 1878.
13. Зайчиков А.М., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. – 1995. – **69**, № 3. – С. 389.
14. Зайчиков А.М., Бушув Ю.Г. // Журн. физ. химии. – 1995. – **69**, № 11. – С. 1942.
15. Зайчиков А.М., Крестянинов М.А. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 4. – С. 717.
16. Miyayama S., Tamura K., Murakami S. // J. Therm. Anal. – 1992. – **38**, N 12. – P. 1767.
17. Zaichikov A.M., Bushuev Y.G., Krestov G.A. // J. Therm. Anal. – 1995. – **45**, N 4. – P. 687.
18. Moučka F., Nezbeda I. // J. Mol. Liq. – 2011. – **159**, N 1. – P. 47.
19. Bagley E.B., Nelson T.P., Scigliano J.M. // J. Phys. Chem. – 1973. – **77**, N 23. – P. 2794.
20. Costas M., Bhattacharyya S.N., Patterson D. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. – 1985. – **81**, N 1. – P. 387.
21. French H.T. // J. Chem. Thermod. – 1989. – **21**, N 8. – P. 801.
22. Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. – 1996. – **70**, № 2. – С. 216.
23. Gomes de Azevedo R., Szydowski J., Pires P.F. et al. // J. Chem. Thermod. – 2004. – **36**. – P. 211.
24. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1983.
25. Patuszko A., Gojlo E., Zielkiewicz J. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**, N 8. – P. 2483.
26. Balankina E.S., Lyashchenko A.K. // J. Mol. Liq. – 2003. – **103-104**, N 1. – P. 211.
27. Radnai T., Itoh S., Ohtaki H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1988. – **61**, N 18. – P. 3845.
28. Савельев В.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иваново: ИГХТУ, 2000.
29. Пачулия З.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иваново: ИХТИ, 1985.
30. Ben-Amotz D., Raineri F.O., Stell G. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**, N 14. – P. 6866.
31. Lee B. // J. Phys. Chem. – 1983. – **87**, N 1. – P. 112.
32. Ben-Naim A. // J. Solut. Chem. – 2001. – **30**, N 5. – P. 475.