

УДК 541.8

**СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИОЛОВ**© 2007 А.М. Зайчиков^{1*}, М.А. Крестьянинов², Г.Н. Левочкина¹¹Ивановский государственный химико-технологический университет²Институт химии растворов РАН, Иваново

Статья поступила 22 марта 2007 г.

Во всей области составов смесей рассчитаны структурно-термодинамические характеристики водных растворов этандиола, 1,2- и 1,3-пропандиолов, а также 1,2- и 1,4-бутандиолов. Определены специфическая и неспецифическая составляющие общей энергии межмолекулярных взаимодействий. Установлены границы концентрационных областей с различной структурной организацией растворов и оценены параметры предпочтительной сольватации компонентов растворов.

Ключевые слова: внутреннее давление, межмолекулярные взаимодействия, структура водных растворов, диолы.

В работе [1] рассмотрено применение внутреннего давления и его температурного коэффициента для изучения трансформации пространственной сетки Н-связей в трех бинарных водных растворах диолов. Поскольку эти параметры в системе вода—этандиол оценены лишь для области растворов с высоким содержанием воды, то были рассмотрены, главным образом, растворы 1,2- и 1,3-пропандиолов. В рамках цикла работ по исследованию термодинамических свойств водных растворов неэлектролитов различной природы в данном сообщении рассчитаны внутреннее давление и его температурный коэффициент во всей области составов водных растворов этандиола, 1,2- и 1,4-бутандиолов. Основная цель настоящей работы — оценка влияния расположения ОН-групп в молекулах диолов на структурную организацию и межкомпонентную ассоциацию в системах вода—диол.

В [1, 2] на примере широкого класса индивидуальных жидкостей и ряда водных растворов показано, что внутреннее давление p_{int} и его температурный коэффициент оказались весьма чувствительными к изменениям их структуры. Величина p_{int} характеризует изменение внутренней энергии U жидкости в процессе небольшого изотермического расширения и может быть рассчитана из соотношения [2, 3]:

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

где V — молярный объем; α и β_T — коэффициенты изобарного (объемного) расширения и изотермического сжатия соответственно. Пренебрежение величиной p (атмосферное давление) в соотношении (1) допустимо, поскольку дает погрешность в расчет p_{int} менее чем 0,1 % [2]. Результаты расчета внутреннего давления водных растворов диолов из соотношения (1) для различных температур приведены в табл. 1 и 2. Коэффициенты термического расширения вычисляли после аппроксимации молярных объемов [4—6] полиномами второй степени от температуры:

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

* E-mail: thermo@isuct.ru

Т а б л и ц а 1

Внутреннее давление ($-p_{\text{int}} \times 10^{-6}$, Па) водных растворов этандиола при 278,15 К (I), 298,15 К (II) и 338,15 К (III) (x — мольная доля этандиола)

x	I	II	III	x	I	II	III	x	I	II	III
0	90,2	169,4	418,2	0,2437	411,1	464,8	564,1	0,6809	510,2	520,3	569,7
0,0200	94,5	192,7	439,7	0,3050	451,7	494,1	580,4	0,7436	509,7	518,1	559,7
0,0400	98,3	224,6	460,3	0,3678	484,3	509,4	587,6	0,8044	508,2	516,0	550,3
0,0606	140,0	257,9	481,6	0,4293	500,9	517,9	590,3	0,8738	505,0	513,3	542,4
0,0900	199,5	304,3	503,6	0,4916	509,8	521,6	589,5	0,9371	502,1	510,4	541,4
0,1216	258,1	349,0	521,3	0,5543	513,1	522,0	585,5	1,0000	501,5	507,9	546,6
0,1826	349,0	418,1	549,1	0,6178	509,7	522,4	578,7				

Т а б л и ц а 2

Внутреннее давление ($-p_{\text{int}} \times 10^{-6}$, Па) водных растворов 1,2-бутандиола (12BD) и 1,4-бутандиола (14BD) при 298,15 К (I) и 338,15 К (II) (x — мольная доля бутандиолов)

x_{12BD}	I	II	x_{12BD}	I	II	x_{14BD}	I	II	x_{14BD}	I	II
0,0000	169,4	418,2	0,0919	455,3	578,3	0	169,4	418,2	0,0919	373,4	507,6
0,0044	200,4	440,5	0,1453	487,6	591,4	0,0045	182,1	423,2	0,1525	451,8	532,5
0,0077	216,5	449,5	0,2509	488,6	565,7	0,0076	189,8	427,6	0,2504	509,3	540,7
0,0098	226,5	455,3	0,3506	484,8	536,9	0,0099	195,4	430,3	0,3487	511,4	539,2
0,0194	269,5	478,8	0,4448	474,9	516,1	0,0196	219,3	442,1	0,4422	501,0	529,0
0,0300	311,8	502,1	0,5029	464,2	504,9	0,0301	249,4	458,8	0,502	491,3	519,5
0,0402	347,2	521,1	0,5570	452,7	496,0	0,0403	272,6	468,9	0,5469	483,0	511,9
0,0438	358,3	526,9	0,6509	435,6	480,8	0,045	282,9	473,1	0,6458	462,6	494,2
0,0457	364,0	530,1	0,7519	425,9	466,1	0,0457	284,4	474,0	0,7528	441,3	476,1
0,0647	411,7	555,6	0,8522	418,3	454,1	0,0645	323,6	489,6	0,8466	426,7	463,6
0,0745	430,5	565,5	0,9529	405,3	443,5	0,0747	343,2	497,1	0,9450	413,0	451,7
0,0856	447,3	574,2	1,0000	403,9	441,3	0,0848	361,3	503,7	1,0000	406,4	445,7

Коэффициенты изотермической сжимаемости рассчитывались из соотношения

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

где u — скорость ультразвука; ρ — плотность; C_p — теплоемкость растворов. Расчеты выполнены с использованием данных по $u(T)$ и $\rho(T)$ водных растворов этандиола из работ [4, 5, 7] и бутандиолов [6]. Теплоемкость водных растворов 1,2-бутандиола оценена из зависимости:

$$C_p^E = C_p - (1-x)C_p^1 - xC_p^2. \quad (4)$$

Избыточные теплоемкости растворов C_p^E вычислены из температурной зависимости избыточных энтальпий [8], а теплоемкости компонентов заимствованы из [9, 10]. В соотношении (4) и далее x — мольная доля диола, $1-x$ — мольная доля воды. Данные по теплоемкости водных растворов этандиола и 1,4-бутандиола брали из работ [11, 12]. Наши расчеты показали хорошее согласие коэффициента изотермической сжимаемости водных растворов этандиола с величинами, рассчитанными из их сжимаемости при 298,15 К [13].

На основе полученных данных (см. табл. 1 и 2) рассчитаны температурные коэффициенты внутреннего давления ($\Delta p_{\text{int}}/\Delta T$) во всей области составов систем вода—диол. Оценка $\Delta p_{\text{int}}/\Delta T$ в водных растворах пропандиолов при $\Delta T = 50$ К проведена по данным [14]. Расчеты указывают (рис. 1) на то, что бутандиолы, как и исследованные ранее пропандиолы [2], относятся к группе растворителей с отрицательными значениями температурного коэффициента. В ту же

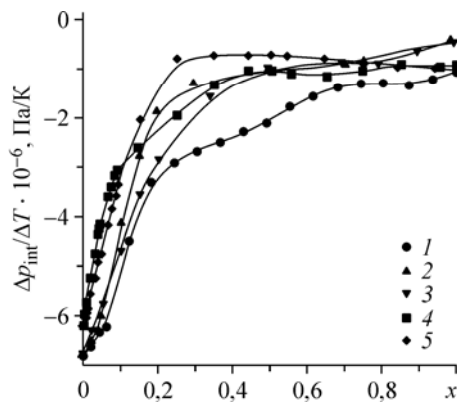


Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициентов внутреннего давления ($\Delta p_{\text{int}}/\Delta T$) водных растворов этандиола (1), 1,2-пропандиола (2), 1,3-пропандиола (3), 1,2-бутандиола (4) и 1,4-бутандиола (5)

группу органических растворителей входит этандиол, а также вода, имеющая наиболее отрицательный коэффициент внутреннего давления [2]. Из табл. 1 и 2 следует, что абсолютные значения внутреннего давления во всей области составов водных растворов диолов увеличиваются с ростом температуры, указывая на наличие в исследуемых системах пространственных сеток Н-связей [1, 2]. В работах [1, 15] показано, что концентрационная область изгиба функций $(\Delta p_{\text{int}}/\Delta T) = f(x)$ является областью интенсивного преобразования пространственно ассоциированных растворов. При этом состав, отвечающий началу изгиба, — предельный для существования ненарушенной сетки Н-связей воды, а состав, отвечающий концу изгиба этой функции, соответствует наиболее устойчивому ассоциату вода—неэлектролит. Частично эти вопросы будут обсуждены ниже, а в первую очередь представляется интересным рассмотреть использование внутреннего давления для анализа межмолекулярных взаимодействий в исследуемых системах.

Наличие данных по p_{int} позволяет, используя подход Дэка [3, 16] и принимая внутреннее давление за меру неспецифических взаимодействий, оценить их вклад в общее межмолекулярное взаимодействие в изучаемых системах:

$$U_{\text{nsp}} = p_{\text{int}}V \cong -TV\alpha/\beta_T. \quad (5)$$

Обоснованность концепции [16] подтверждается тем, что в неполярных жидкостях, в которых имеются только ван-дер-ваальсовы взаимодействия, внутреннее давление тождественно когезии (D), а в неэлектролитах, ассоциированных за счет водородных связей, абсолютные величины когезии существенно больше. В работах [16, 17] показано, что, поскольку p_{int} отражает главным образом неспецифические ван-дер-ваальсовы взаимодействия, а D — весь спектр взаимодействий, то разность $D - p_{\text{int}}$ содержит вклад в межмолекулярное взаимодействие (отнесенный к единице объема жидкости) специфических взаимодействий. Поэтому специфическая составляющая может быть рассчитана из соотношения [3]:

$$U_{\text{sp}} = U_{\text{t}} - U_{\text{nsp}} = DV - p_{\text{int}}V \cong -\Delta_{\text{vap}}H + RT + TV\alpha/\beta_T, \quad (6)$$

где U_{t} — полная энергия межмолекулярного взаимодействия; $\Delta_{\text{vap}}H$ — энтальпия испарения растворов; R — универсальная газовая постоянная. На рис. 2 представлены специфические составляющие межмолекулярного взаимодействия в водных растворах диолов при 298,15 К.

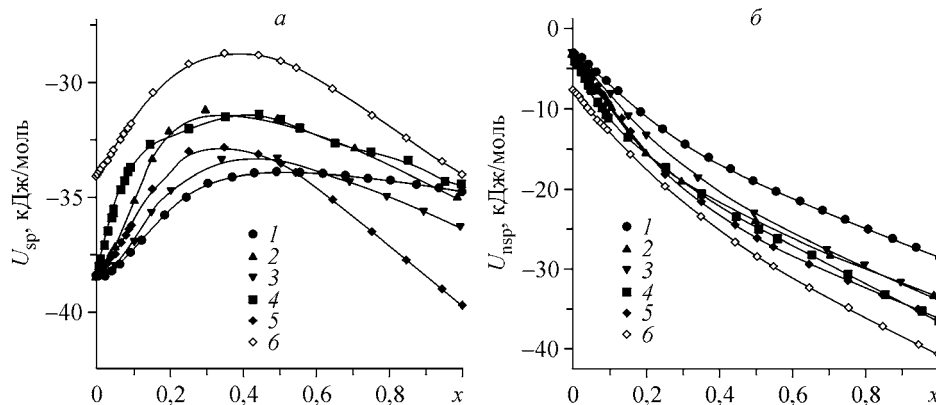


Рис. 2. Вклады U_{sp} (а) и U_{nsp} (б) в полную энергию межмолекулярных взаимодействий в системах вода—диол при 298,15 К: 1 — этандиол, 2 — 1,2-пропандиол, 3 — 1,3-пропандиол, 4 — 1,2-бутандиол, 5 — 1,4-бутандиол (6 — 1,4-бутандиол, $T = 338,15$ К)

Энтальпию испарения растворов вычисляли из соотношения

$$\Delta_{\text{vap}}H = [(1-x)\Delta_{\text{vap}}H_1 + X\Delta_{\text{vap}}H_2] - H^E, \quad (7)$$

где $\Delta_{\text{vap}}H_1$ и $\Delta_{\text{vap}}H_2$ — энтальпия испарения воды [18] и диолов [19—21]; H^E — энтальпия смешения компонентов [8, 22, 23]. Коэффициенты изотермической сжимаемости и объемного расширения водных растворов пропандиолов взяты из работы [14].

При повышении молярной концентрации диолов в растворах до 0,3—0,4 абсолютная величина специфической составляющей в смесях уменьшается от 3 до 6 кДж/моль (см. рис. 2). Аналогичным образом изменяется специфическая составляющая при добавлении воды к диолам. Такое поведение функций $U_{\text{sp}}(x)$, вероятнее всего, обусловлено тем, что добавки компонентов бинарных систем друг к другу разрушают сеточные образования как в воде, так и в диолах. Наиболее сильное влияние на уменьшение $|U_{\text{sp}}|$ в области растворов с высоким содержанием воды оказывают 1,2-пропандиол и 1,2-бутандиол. Как уже было показано [24, 25], специфические взаимодействия в этандиоле играют доминирующую роль, составляя более 50 % от общего межмолекулярного взаимодействия. Специфическая составляющая в этандиоле и 1,2-диолах остается практически постоянной (см. рис. 2), что соответствует данным [20]. Абсолютные значения специфических составляющих в 1,*n*-диолах заметно больше величин $|U_{\text{sp}}|$ в 1,2-диолах, чему в значительной степени способствует меньшая прочность межмолекулярных водородных связей в 1,2-диолах [20, 26]. Рост температуры сопровождается убылью специфического вклада во всех смесях так же, как на рис. 2 показано для водных растворов 1,4-бутандиола.

Неспецифические составляющие в изучаемых смесях (см. рис. 2), в отличие от $U_{\text{sp}}(x)$, представляют функции, которые при $x > 0,4$ близки к монотонным. Обращает на себя внимание аномально низкая величина $|U_{\text{nsp}}|$ в воде по сравнению с диолами, обладающими сеточной структурой, которая при 298,15 К не превышает 10 % от U_t . В водных растворах диолов с ростом температуры вклад $|U_{\text{nsp}}|$ 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.

В [27] показано, что для анализа изменений структурного состояния водных растворов неэлектролитов могут быть использованы энтальпийные функции взаимодействия. Например, соответствующая энтальпийная функция взаимодействия неводных компонентов в исследуемых смесях рассчитывается из соотношения (8), где символом H_{D}^E обозначена парциальная молярная избыточная энтальпия диола:

$$H_{\text{D}-\text{D}}^E = (1-x)(\partial H_{\text{D}}^E / \partial x). \quad (8)$$

В бинарной системе физический смысл этих функций заключается в эффекте добавки *i*-го компонента на величину H_i^E . Отрицательные значения H_{i-i}^E показывают, что добавление компонента делает его существование в растворе более предпочтительным или притягательным в энтальпийных терминах. Положительные величины указывают на то, что взаимодействие молекул компонента является отталкивательным.

На рис. 3 представлены энтальпийные функции взаимодействия воды ($H_{\text{W}-\text{W}}^E$) в исследуемых смесях, которые по сходству поведения разбиты на две группы. Расчет выполнен на основе надежных литературных данных [8, 22, 23]. Ввиду слабой проработки области, богатой водой, в системе вода—1,4-бутандиол [23] экспериментальная зависимость $H^E(x)$ была дополнена величинами, рассчитанными из энтальпии разбавления [28]. Точки перегиба на соответствующих зависимостях разделяют весь концентрационный диапазон на несколько участков. Согласно подходу [27] в системах вода—диол имеются три концентрационные области (I, II, III) и переходный участок $Z < x < Y$, границы которого показаны для систем вода—этандиол (см. рис. 3, а) и вода—1,2-пропандиол (см. рис. 3, б). Из рис. 3 видно, что поведение функций $H_{\text{W}-\text{W}}^E(x)$ в водных растворах 1,2-диолов существенно отличается от остальных. На участке средних концентраций растворов 1,2-пропандиола и 1,2-бутандиола (см. рис. 3, б)

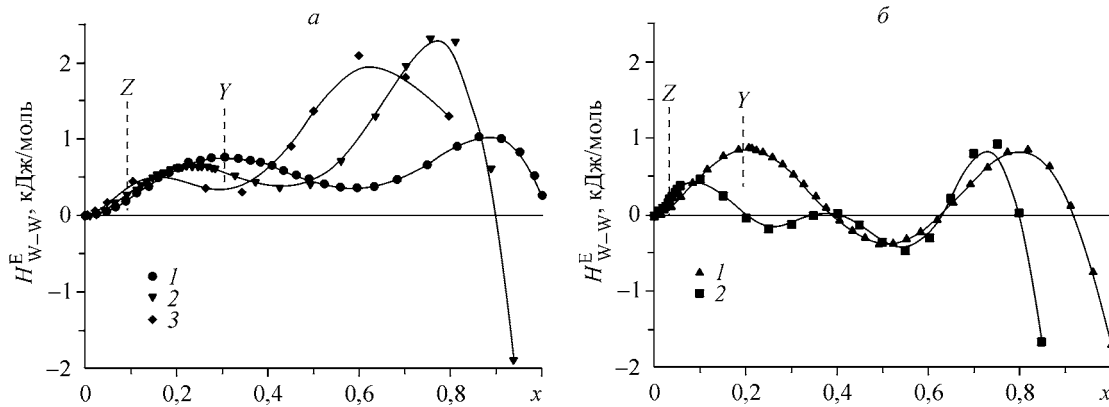


Рис. 3. Концентрационная зависимость энтальпийной функции взаимодействия H_{W-W}^E в водных растворах диолов при 298,15 К: 1 — этандиол, 2 — 1,3-пропандиол, 3 — 1,4-бутандиол (а); 1 — 1,2-пропандиол, 2 — 1,2-бутандиол (б)

имеются области составов с отрицательными величинами H_{W-W}^E , указывая на предпочтительное взаимодействие молекул воды друг с другом. Можно заметить, что для области составов с высоким содержанием пропандиолов и 1,2-бутандиола характерна самоассоциация воды ($H_{W-W}^E < 0$).

Среди подходов, применяемых для изучения роли различных составляющих межмолекулярного взаимодействия в процессах структурообразования в растворах, интенсивно используется теория Кирквуда—Баффа [29—31]:

$$G_{ij} = \int_0^{\infty} (g_{ij} - 1) 4\pi r^2 dr, \quad (9)$$

где g_{ij} — функция радиального распределения молекулы i вокруг центральной молекулы j . В системах вода—диол эти величины рассчитывались так же, как в [30], с использованием данных [4, 24, 32, 33]. Рассчитанные нами значения функций $G_{ij}(x)$ в водных растворах этандиола хорошо согласуются с данными [29]. Интегралы G_{ij} позволяют оценить параметры предпочтительной сольватации (10) и (11), показывающие отличие локальной концентрации (с индексом L) воды вокруг обоих компонентов исследуемой системы от молярной концентрации воды в объеме раствора:

$$\delta x_{WW} = x_{WW}^L - x_W, \quad (10)$$

$$\delta x_{WD} = x_{WD}^L - x_W. \quad (11)$$

В работе [29] показано, что для корректной оценки этих параметров необходимо использовать систему сравнения. В соответствии с этим, уточненные параметры предпочтительной сольватации $\delta x'_{WW}$ и $\delta x'_{WD}$ в системах вода—диол (рис. 4) рассчитывали из соотношений [30] так же, как в работе [34].

Концентрационные зависимости $\delta x'_{WW}(x)$ и $\delta x'_{WD}(x)$ (см. рис. 4) указывают на существенное отличие процессов сольватации и самоассоциации в растворах 1,2-пропандиола (см. рис. 4, б) от двух других смесей. В системе вода—этанediол (см. рис. 4, а) наблюдается протяженная область составов, соответствующая разрушению структуры воды ($\delta x'_{WW} < 0$, $\delta x'_{WW}^{\min} \sim 0,8$), в которой вода преимущественно сольватирует этандиол ($\delta x'_{WD} > 0$, $\delta x'_{WD}^{\max} \sim 0,2$). Это согласуется с данными компьютерного моделирования [35], где показано, что, по крайней мере, при $x = 0,8$ вода в смесях с этандиолом в малых кластерах сохраняет свою тетраэдрическую сетку Н-связей. На зависимости $\delta x'_{WW}(x)$ в системе вода—1,3-пропандиол имеется только один более ярко выраженный минимум ($\delta x'_{WW}^{\min} \sim 0,6$). Но в этой системе в области растворов

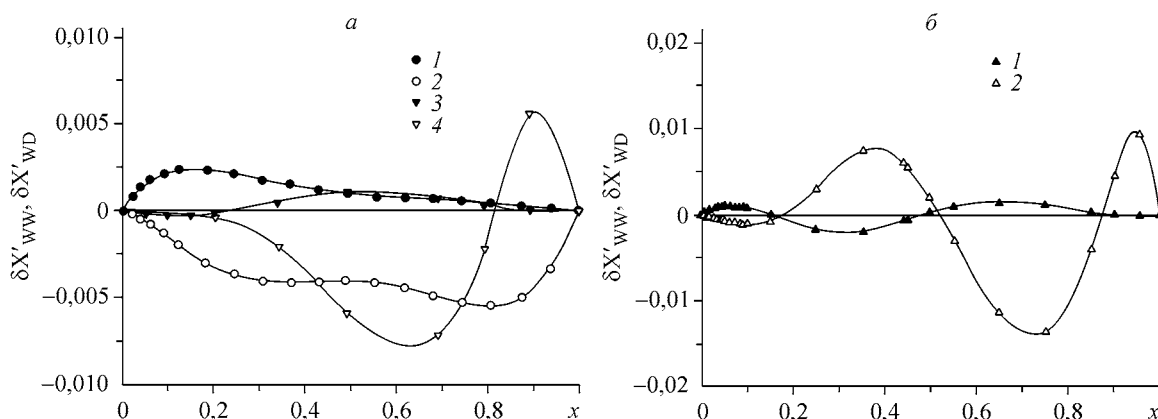


Рис. 4. Параметры предпочтительной сольватации $\delta x'_{WD}$ (1, 3) и $\delta x'_{WW}$ (2, 4) в первой сольватной оболочке компонентов водных растворов этандиола (1, 2), 1,3-пропандиола (3, 4) (а) и 1,2-пропандиола (1, 2) (б) при 298,15 К

с высокой концентрацией диола ($x > 0,8$) появляется участок с предпочтительной сольватацией воды водой ($\delta x'_{WW} > 0$), что было также выявлено на концентрационной зависимости энтальпийной функции взаимодействия H_{W-W}^E (см. рис. 4, а). Положительные величины $\delta x'_{WW}$ в середине и конце концентрационного интервала и отрицательные значения $\delta x'_{WD}$ ($\delta x'_{DD} = -\delta x'_{WD}$) на среднем участке составов системы вода—1,2-пропандиол (см. рис. 4, б) свидетельствуют о наличии областей растворов, где наблюдается самоассоциация ее компонентов, что ранее обнаружено на зависимости $H_{W-W}^E(x)$ (см. рис. 4, б). Подобные концентрационные области, в которых образуются ассоциаты, содержащие только воду или спирт, обнаружены также в системе вода—*n*-пропанол [36].

В работах [37, 38] показано, что при добавлении полифункциональных неэлектролитов к чистой воде в области $0 < x < x^*$ возмущающее действие растворенных молекул на ажурную структуру воды проявляется мало, а с повышением температуры данная область растворов сужается. В [38] предложено для выявления концентрационной границы x^* использовать температурный коэффициент адиабатической молярной сжимаемости $\partial \beta_S^{\text{mol}} / \partial T$ ($\beta_S^{\text{mol}} = V^{\text{mol}} / u^2 \cdot \rho$, где V^{mol} — мольный объем). На сохранение ажурного каркаса в водных растворах неэлектролитов при всех температурах указывают отрицательные значения этого коэффициента. Расчеты, выполненные для системы вода—этанediол [38], свидетельствуют о сохранении подобного каркаса в области $0 < x < 0,09$ при 298,15 К, что подтверждается компьютерным моделированием [35]. На рис. 5 видно, что в разбавленных водных растворах пропандиолов и бутандиолов (расчет проведен по данным [6]) переход отрицательных величин $\partial \beta_S^{\text{mol}} / \partial T$ к положительным при 298,15 К наблюдается при значительно более низких концентрациях. Наиболее узкая область составов $0 < x < x^*$ при 298,15 К характерна для 1,2-диолов (см. рис. 5, а, в), а в растворах соответствующих 1,*n*-диолов (см. рис. 5, б, г) она расширяется. Координаты x^* представлены в табл. 3 и хорошо согласуются (см. рис. 4) с верхней границей I области составов (Z), найденной при 298,15 К согласно подходу [27].

На рис. 6 представлены энтальпийные функции взаимодействия диолов (H_{D-D}^E) в исследуемых смесях при 298,15 К. Концентрационные области I, II, III и переходный участок $Z < x < Y$ в соответствии с [27] на рис. 5 приведены для энтальпийной функции взаимодействия $H_{D-D}^E(x)$ в водных растворах этандиола, а на рис. 6 — для зависимости $H_{D-D}^E(x)$ в растворах 1,2-бутандиола. Найденный в соответствии с подходом [27] концентрационный отрезок переходного участка $Z < x < Y$ в системе вода—этанediол (см. рис. 6) самый большой среди рассматриваемых систем и практически совпадает с областью изгиба концентрационной зависи-

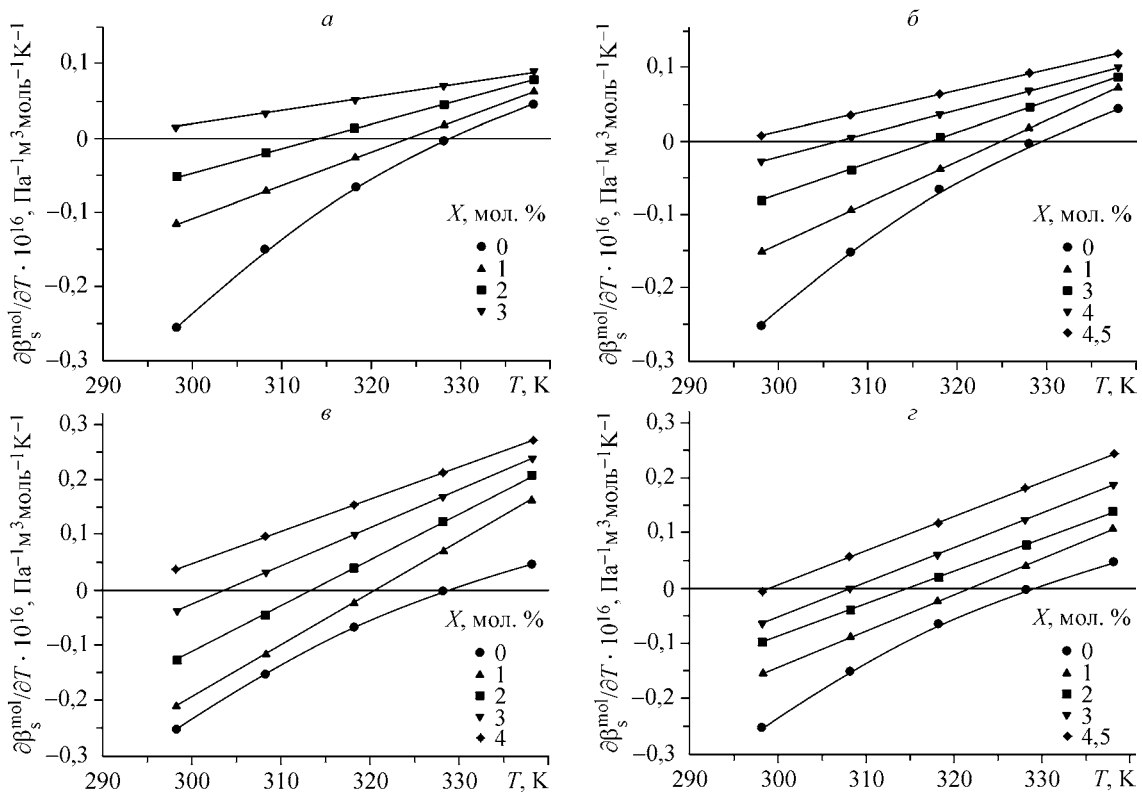


Рис. 5. Зависимость температурного коэффициента мольной адиабатической сжимаемости $\partial\beta_s^{\text{mol}}/\partial T$ от температуры в водных растворах 1,2-пропандиола (а), 1,3-пропандиола (б), 1,2-бутандиола (в) и 1,4-бутандиола (з)

мости $\Delta p_{\text{int}}/\Delta T$. Границы этого участка полностью соответствуют переходной области составов, обнаруженной в комплексном исследовании системы вода—этандиол [7]. Правая граница (Y) переходного участка водных растворов пропандиолов и бутандиолов (см. табл. 3) сдвинута относительно водных смесей этандиола в сторону чистой воды. Несмотря на то что в указанном диапазоне исследуемых растворов вода претерпевает наиболее значительные структурные изменения, все смеси в целом сохраняют сетку Н-связей, на что указывают отрицательные значения их температурных коэффициентов внутреннего давления.

Наибольшей по протяженности оказалась область III с высоким содержанием органического компонента (см. табл. 3). В системе вода—этандиол (см. рис. 4) этот участок занимает более половины концентрационного интервала, что соответствует данным [39]. Расчеты показывают, что избыточные парциальные молярные энтальпии этандиола H_D^E имеют незначительные отрицательные значения уже при $x \sim 0,95$, что обусловлено наличием в растворах даже при таких концентрациях свободных ОН-групп воды.

Т а б л и ц а 3
Концентрационные границы структурных областей в водных растворах диолов при 298,15 К

Диол	$Z(x^*)$	Y	II→III
Этандиол	0,09	0,3	0,48
1,2-Пропандиол	0,03	0,19	0,37
1,3-Пропандиол	0,05	0,27	0,45
1,2-Бутандиол	0,03	0,12	0,24
1,4-Бутандиол	0,05	0,15	0,35

Компьютерное моделирование смесей воды с высоким содержанием этандиола показало, что малое количество молекул воды самоассоциировано в димеры и малые кластеры [35]. Все это свидетельствует о том, что в области III составов вода преимущественно диспергирована на отдельные молекулы и входит в состав гетероассоциатов с этандиолом, избыток молекул которого присутствует в растворах. Об-

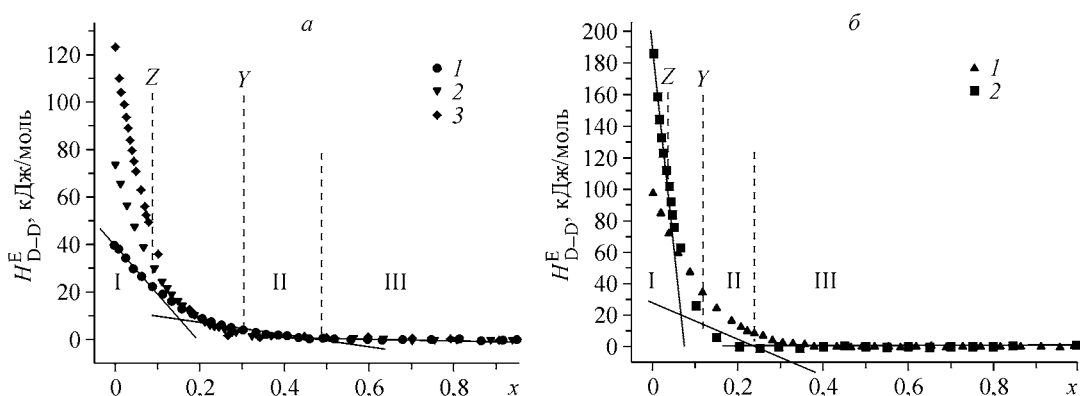


Рис. 6. Концентрационная зависимость энтальпийной функции взаимодействия H_{D-D}^E в системах вода—диол при 298,15 К: а — 1 — этандиол, 2 — 1,3-пропандиол, 3 — 1,4-бутандиол; б — 1 — 1,2-пропандиол, 2 — 1,2-бутандиол

ласть III составов в растворах 1,2- и 1,*n*-диолов шире, чем в системе вода—этандиол (см. табл. 3). Рост их углеводородных цепей сопровождается сдвигом левой границы этой области относительно растворов этандиола в сторону чистой воды, что наиболее заметно для 1,2-диолов.

Тенденция к сдвигу в сторону растворов с низким содержанием диолов по мере роста их углеводородного остова наблюдается и для области II составов (см. табл. 3). Для этой области изучаемых смесей характерно появление отрицательных значений функций $H_D^E(x)$ [22], что указывает на появление в растворах свободных ОН-групп молекул воды, которые могут образовывать не только гетероассоциаты, но и кластеры, состоящие только из воды. Кроме того, в этой области растворов взаимодействие между молекулами диолов становится менее предпочтительным, чем в чистой жидкости (см. рис. 6). В области средних концентраций избыточная энтальпия в смесях воды с 1,2-диолами по абсолютной величине меньше, чем в растворах соответствующих 1,*n*-диолов. Вероятнее всего, в силу того, что алкильные радикалы 1,2-диолов создают стерические препятствия для образования Н-связей с водой, в средней области концентраций этих смесей появляются участки, в границах которых образуются самоассоциаты обоих компонентов (см. рис. 3 и 4).

Исследование растворимости благородных газов давно используется для сравнения свойств водных растворов неэлектролитов. В работах [40, 41] показано, что энтальпия их сольватации ΔH_{solv} может быть представлена в виде суммы вкладов от взаимодействия растворенных частиц с молекулами окружающего растворителя ΔE_{int} и вклада от реорганизации растворителя ΔE_r , вызванного растворенным веществом:

$$\Delta H_{\text{solv}} = \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_r. \quad (12)$$

В работе [42] предложен способ оценки вклада от реорганизации растворителя:

$$\Delta E_r = T \cdot \Delta V_s^* \alpha / \beta_T, \quad (13)$$

где ΔV_s^* — парциальный молярный объем растворенного газа в смешанном растворителе. Величины ΔV_s^* для ксенона в водных растворах этандиола и 1,2-пропандиола оценивались в рамках теории масштабных частиц [43], а необходимые для расчета параметры индивидуальных компонентов заимствованы из [42, 44]. На рис. 7 представлены вклады ΔE_r и ΔE_{int} в водных растворах этандиола и 1,2-пропандиола при 298,15 К, которые рассчитывали из соотношений (12) и (13). Энтальпия сольватации ксенона в этих смесях [45, 46] приведена в стандарте Бен-Нейма [47]. Вклады ΔE_r и ΔE_{int} в обеих системах имеют близкий порядок, но противоположны по знаку. Экзотермичность сольватации ксенона во всей области составов обеих систем обусловлена соотношением $|\Delta E_r| < |\Delta E_{\text{int}}|$. На рис. 7 можно заметить, что вид функций $\Delta H_{\text{solv}}(x)$ определяется видом $\Delta E_r(x)$, поскольку величины ΔE_{int} изменяются незначительно и вогнуты вниз.

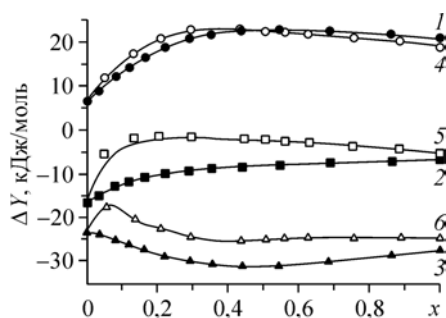


Рис. 7. Вклады ΔE_r (1, 4) и ΔE_{int} (3, 6) в энтальпии сольватации ксенона (2, 5) в водных растворах этандиола (1—3) и 1,2-пропандиола (4—6) при 298,15 К

Появление дополнительного алкильного радикала в молекуле этандиола приводит к уменьшению абсолютных значений вклада ΔE_{int} и соответствующих значений энтальпии сольватации ксенона в системе вода—1,2-пропандиол, поскольку вклады $\Delta E_r(x)$ в обеих системах близки. Функции $\Delta E_r(x)$ и $\Delta H_{\text{solv}}(x)$ в водных растворах 1,2-пропандиола начинают приобретать слегка экстремальный вид, тогда как в системе вода—этандиол изменения этих величин из-за большего подобия свойств компонентов носят более плавный характер.

Таким образом, анализ полученных структурно-термодинамических характеристик водных растворов диолов указывает на то, что в этих системах имеются три концентрационные области составов с различной структурной организацией, а также область переходной структуры.

С убывлением концентрации как воды, так и диолов в растворах происходит трансформация их сеток водородных связей, но все системы остаются пространственно ассоциированными во всей области составов, что подтверждается отрицательными величинами температурных коэффициентов внутреннего давления и усилением неспецифических взаимодействий с ростом температуры. С увеличением углеводородного остова молекул органического компонента в растворах расширяется область составов, для которой характерна диолоподобная структурная организация, что наиболее выражено для смесей 1,2-диолов. Структурно-термодинамические свойства водных растворов 1,2-диолов существенно отличаются от соответствующих характеристик рассмотренных 1,*n*-диолов. В первую очередь это относится к меньшей ширине области I растворов, а также появлению в середине концентрационного интервала систем вода—1,2-диол областей с микрогетерогенным строением, возникающих в результате самоассоциации компонентов. Полученные структурно-термодинамические характеристики водных растворов 1,*n*-диолов, у которых ОН-группы расположены на концах углеводородного остова их молекул, указывают на большее подобие свойств их смесей параметрам растворов этандиола. Отличие значений концентрационной зависимости энтальпии сольватации благородных газов в водных растворах этандиола и 1,2-пропандиола определяется существенной разницей энтальпийных вкладов взаимодействия ксенона с этими смесями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й., Штыков С.Н. // Журн. физ. химии. – 2003. – 77, № 8. – С. 1456 – 1462.
2. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н., Бартел Й. // Там же. – 2002. – 76, № 6. – С. 1016 – 1018.
3. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. структур. химии. – 2005. – 46, № 5. – С. 889 – 895.
4. Sakurai M. // J. Chem. Eng. Data. – 1991. – 36, N 4. – P. 424 – 427.
5. George J., Sastry N.V. // Fluid Phase Equil. – 2004. – 216, N 1. – P. 307 – 321.
6. George J., Sastry N.V. // J. Chem. Eng. Data. – 2003. – 48, N 6. – P. 1529 – 1539.
7. Huot J.Y., Battistel E., Lumry R. et al. // J. Solut. Chem. – 1988. – 17, N 7. – P. 601 – 636.
8. Kracht C., Ulbig P., Schulz S. // J. Chem. Thermodyn. – 1999. – 31, N 9. – P. 1113 – 1127.
9. Kell G.S. // J. Chem. Eng. Data. – 1975. – 20, N 1. – P. 97 – 105.
10. Steel W.V., Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguen A. // Ibid. – 1996. – 41, N 6. – P. 1255 – 1268.
11. Nan Z., Liu B., Tan Z. // J. Chem. Thermodyn. – 2002. – 34, N 6. – P. 915 – 926.
12. Yang C., Ma P., Zhou Q. // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – 49, N 3. – P. 582 – 587.
13. Uosaki Y., Kitaura S., Moriyoshi T. // Ibid. – 2006. – 51, N 2. – P. 423 – 429.
14. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В., Маркова В.Г. // Журн. физ. химии. – 1988. – 62, № 8. – С. 2236 – 2239.
15. Карцев В.Н. // Журн. структур. химии. – 2004. – 45, № 5. – С. 877 – 882.
16. Dack M.R. // Austral. J. Chem. – 1975. – 28, N 8. – P. 1643 – 1648.
17. Holtzer A., Emerson M.F. // J. Phys. Chem. – 1969. – 73, N 1. – P. 26 – 35.
18. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972.

19. *Knauth P., Sabbah R.* // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1988. – **53**, N 6. – P. 834 – 838.
20. *Knauth P., Sabbah R.* // Thermochim. Acta. – 1990. – **164**, N 1. – P. 145 – 152.
21. *Eusebio M.E., Esus A.J., Cruz M.C. et al.* // J. Chem. Thermodyn. – 2003. – **35**, N 1. – P. 123 – 129.
22. *Matsumoto Y., Touhara H., Nakanishi K., Watanabe N.* // Ibid. – 1977. – **9**, N 8. – P. 801 – 805.
23. *Natagachi M.Y., Francesconi A.Z.* // Ibid. – 2006. – **38**, N 4. – P. 461 – 466.
24. *Зайчиков А.М.* // Журн. общ. химии. – 2005. – **75**, № 8. – С. 1320 – 1328.
25. *Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А.* // Там же. – 2004. – **74**, № 11. – С. 1789 – 1796.
26. *Esus A.J., Rosado M.T.S., Leitao M.L.P., Redinha J.S.* // J. Phys. Chem. A. – 2003. – **107**, N 19. – P. 3891 – 3897.
27. *Koga Y.* // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 13. – P. 5172 – 5181.
28. *Romero C.M., Paez M.S., Lamprecht I.* // Thermochim. Acta. – 2005. – **437**, N 1. – P. 26 – 29.
29. *Matteoli E.* // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**, N 47. – P. 9800 – 9810.
30. *Marcus Y.* // Monatsh. Chem. – 2001. – **132**, N 12. – S. 1387 – 1411.
31. *Kirkwood J.G., Buff F.P.* // J. Chem. Phys. – 1951. – **19**, N 6. – P. 774 – 777.
32. *Villamanan M.A., Gonzalez C., Van Ness H.C.* // J. Chem. Eng. Data. – 1984. – **29**, N 4. – P. 427 – 429.
33. *Parsons M.T., Lau F.W., Yee E.G.M., Koga Y.* // J. Solut. Chem. – 2003. – **32**, N 2. – P. 137 – 153.
34. *Зайчиков А.М.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S77 – S84.
35. *Gubskaya A.V., Kusalik P.G.* // J. Phys. Chem. A. – 2004. – **108**, N 35. – P. 7165 – 7178.
36. *Roney A.B., Space B., Castner E.W. et al.* // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**, N 22. – P. 7389 – 7401.
37. *Belousov V.P., Panov M.Y.* Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Organic Substances. – Boca Raton, L., Tokyo: CRC Press, 1994.
38. *Гринева О.В.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 1. – С. 185 – 191.
39. *Douheret G., Pal A., Hoiland H. et al.* // J. Chem. Thermodyn. – 1991. – **23**, N 5. – P. 569 – 580.
40. *Yu H.-A., Karplus M.* // J. Chem. Phys. – 1988. – **89**, N 4. – P. 2366 – 2379.
41. *Guillot B., Guissani Y.* // Ibid. – 1993. – **99**, N 10. – P. 8075 – 8094.
42. *Ben-Amotz D., Raineri F.O., Stell G.* // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**, N 14. – P. 6866 – 6878.
43. *Lee B.* // J. Phys. Chem. – 1983. – **87**, N 1. – P. 112 – 118.
44. *Pedrosa N., Pamies J.S., Coutinho J.P. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. – 2005. – **44**, N 17. – P. 7027 – 7037.
45. *Эбанюидзе М.Е.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иваново: ИХТИ, 1986.
46. *Королев В.П.* // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 3. – С. 475 – 483.
47. *Ben-Naim A.* // J. Solut. Chem. – 2001. – **30**, N 5. – P. 475 – 487.