

УДК 544.3:544.355–122

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА *n*-СПИРТОВ, БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА В СИСТЕМАХ ВОДА—МОЧЕВИНА И ВОДА—ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

© 2007 В.П. Королев*

*Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 20 октября 2006 г.*

Предложены соотношения для расчета тепловых характеристик спиртов, бензола и толуола в водных растворах мочевины и этиленгликоля. Теплота растворения спирта сильнее зависит от концентрации гликоля, а теплоемкость растворения — от концентрации мочевины. Характеристическая температура, при которой теплота растворения спирта равна нулю, для *n*-бутилового спирта в водном растворе гликоля уменьшается с ростом концентрации гликоля. Зависимость характеристической температуры 1-бутанола от концентрации мочевины имеет максимум.

Ключевые слова: водные растворы, неэлектролиты, тепловые свойства, спирты, бензол, толуол.

В работе [1] обсуждены теплоемкостные характеристики тройных систем вода—этиленгликоль—*n*-бутиловый спирт и вода—этанол—ксенон и их изменения при изменении температуры. В настоящем сообщении, которое можно рассматривать как продолжение [1], система вода—этиленгликоль—*n*-бутиловый спирт сопоставляется с системой вода—мочевина—*n*-бутиловый спирт. Обсуждено влияние на теплоемкость растворения *n*-спиртов таких факторов, как природа спирта (размер молекулы) и добавки, концентрация добавки, температура. Рассмотрены также тепловые характеристики растворов бензола и толуола.

Стандартная теплоемкость растворения при $T = 298$ К трех жидких *n*-спиртов MeOH, BuOH, PenOH в воде и водных растворах мочевины (U) при m_U 3 и 6, где m — моляльность, определена в [2] из значений теплоты растворения при различных температурах. Теплота растворения BuOH в смеси вода—гликоль при трех значениях температуры измерена в работе [3].

Концентрационную зависимость термодинамических характеристик $\Delta Y^0(m)$ для тройных систем вода 1—компонент 2—растворенное вещество (компонент 3) для состояния бесконечно разбавленного раствора вещества 3 обычно представляют в виде разложения по степеням m_2 . Для стандартной теплоемкости

$$\Delta C^0 = \Delta C^0(m_2 = 0) + a_1 m_2 + a_2 m_2^2 + \dots, \quad (1)$$

где a_i — подгоночный коэффициент.

В рамках теории МакМиллана—Майера параметры a_1 и a_2 связаны с теплоемкостными коэффициентами парных c_{23} и тройных c_{223} взаимодействий. В работе [1] на основе коэффициентов c_{23} описана роль гидрофобных эффектов в системах вода—этиленгликоль—*n*-бутиловый спирт и вода—этанол—ксенон.

Проведенный нами анализ показал, что теплоемкость растворения *n*-спиртов в водном растворе мочевины линейно зависит от $\sqrt{m_U}$ (рис. 1):

$$\Delta C^0(W + U) = b_0 + b_1 \sqrt{m_U}. \quad (2)$$

* E-mail: korolev@isuct.ru

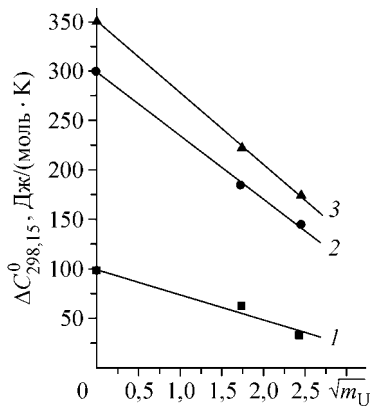


Рис. 1. Теплоемкость растворения метанола (1), 1-бутанола (2) и 1-пентанола (3) в водном растворе мочевины. Символы — эксперимент [2], линии — расчет по уравнению (2) в тексте

Т а б л и ц а 1

Параметры ΔH^0 (кДж/моль) и ΔC^0 (Дж/(моль·К)) уравнений (3) и (4) для *n*-спиртов в воде

<i>n</i>	$\Delta H_{298,15}^0$ (3)	$\Delta C_{298,15}^0$ (3)	$\Delta C_{298,15}^0$ (4)
1	-7,29(0,00)	76,8(0,4)	—
2	-10,15(0,00)	148,2(0,4)	154,1(2,6)
3	-10,17(0,00)	212,6(0,4)	211,6(0,6)
4	-9,27(0,03)	263,8(2,6)	264,7(3,2)
5	-7,96(0,01)	325,1(1,1)	321,0(5,6)
6	-6,37(0,02)	376,8(1,7)	—
7	-4,94(0,03)	422,1(2,7)	—
8	-3,33(0,03)	478,2(2,3)	—

Примечание. *n* — число атомов в молекуле спирта; в скобках приведено стандартное отклонение.

Коэффициент корреляции (2) очень высок для 1-пентанола ($r = 0,9997$) и 1-бутанола ($r = 0,9993$). В случае метанола он значительно ниже ($r = 0,98$).

После того, как статья [2] была опубликована, появились две работы, посвященные определению теплоемкости растворения *n*-спиртов в воде [4, 5]. В [4] при 288—318 К (шаг 10 К) получены значения стандартной теплоты растворения спиртов C_1 — C_8 . Зависимость $\Delta H^0(T)$ описана полиномом второй степени по T . В работе [5] ΔC^0 спиртов C_2 — C_5 при 278—398 К определена из теплоемкости растворов.

Нами на примере *n*-бутилового спирта показано [1], что зависимость $\Delta H^0(T)$ лучше всего передается уравнением

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_\theta^0 + \Delta C_\theta^0 \theta (1 - \theta/T), \quad (3)$$

которое приводит к прямо пропорциональной зависимости ΔC^0 от $1/T^2$

$$\Delta C_T^0 = \Delta C_\theta^0 (\theta/T)^2, \quad (4)$$

где θ — фиксированная температура.

В соответствии с (4)

$$\Delta C_1^0 \theta_1^2 = \Delta C_2^0 \theta_2^2. \quad (5)$$

Параметры ΔH_θ^0 , ΔC_θ^0 уравнения (3) для данных [4] при $T = 288$ — 318 К и параметр ΔC_θ^0 уравнения (4) для данных [5] при $T = 278$ — 373 К приведены в табл. 1.

За исключением, может быть, этанола величины $\Delta C_{298,15}^0$ в табл. 1 согласуются очень хорошо, что подтверждается уравнениями

$$\Delta C_{298,15}^0(3) = 155,0 \pm 3,8 + (54,4 \pm 1,1)(n - 2), \quad n = 2 - 8, \quad (6)$$

$$\Delta C_{298,15}^0(4) = 154,8 \pm 1,1 + (55,4 \pm 0,6)(n - 2), \quad n = 2 - 5. \quad (7)$$

Для MeOH, EtOH выполняется прямо пропорциональная зависимость

$$\Delta C_{298,15}^0(3) = (74,6 \pm 1,1)n, \quad n \leq 2. \quad (8)$$

Здесь и далее указаны стандартные отклонения параметров.

Графики на рис. 1 указывают, на наш взгляд, на внутреннюю непротиворечивость данных [2], но сравнение данных [2] и табл. 1 наводит на мысль, что данные [2] систематически (на 20—35 Дж/(моль·К)) завышены. Их корректировку можно осуществить, исходя из прямо пропорциональной зависимости, представленной на рис. 2.

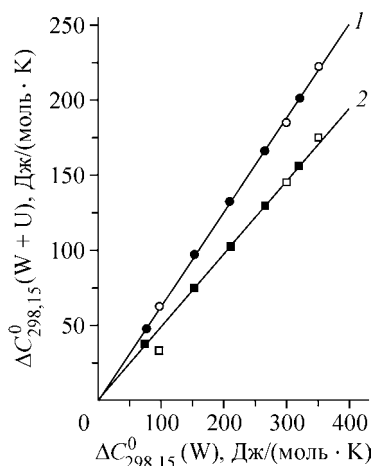


Рис. 2. Зависимость теплоемкости растворения *n*-спиртов в водном растворе мочевины при $m_U = 3$ (1) или $m_U = 6$ (2) от теплоемкости их растворения в воде.

Светлые символы — эксперимент [2] для C_1, C_4, C_5 , темные символы — расчет для $C_1—C_5$ по уравнениям в тексте

Т а б л и ц а 2

Теплоемкость растворения ΔC^0 (Дж/(моль·К)) *n*-спиртов C_1, C_4, C_5 и группы CH_2 в системе вода 1—этиленгликоль 2 при 298,15 К

x_2	BuOH	MeOH	PenOH	CH_2
0	267	77	321	54
0,035	230	66	277	47
0,075	189	55	227	38
0,122	146	42	176	30
0,245	76	22	91	15
0,327	51	15	61	10
0,430	34	11	41	7
0,564	25	7	30	5
0,745	13	4	16	3
1,0	11	3	13	2

Примечание. x — мольная доля.

Для *n*-спиртов C_1, C_4, C_5 (светлые кружки, данные [2]) выполняется соотношение

$$\Delta C_{298,15}^0(3m) = (0,628 \pm 0,007) \Delta C_{298,15}^0(W), \quad (9)$$

а для *n*-спиртов C_4, C_5 (светлые квадраты, данные [2]) — соотношение

$$\Delta C_{298,15}^0(6m) = (0,494 \pm 0,009) \Delta C_{298,15}^0(W). \quad (10)$$

Только точка для метанола в *6m* растворе мочевины заметно отклоняется от прямой (10), поэтому рис. 2 подтверждает, что данные [2] в целом внутренне согласованы. Скорректированные значения теплоемкости показаны на рис. 2 для *n*-спиртов $C_1—C_5$ темными символами.

На основе скорректированных значений и соотношений (2), (7), (9) и (10) получено уравнение для расчета теплоемкости растворения *n*-спиртов в водном растворе мочевины при $n \geq 2$

$$\Delta C_{298,15}^0 = 154,4 + 55,3(n-2) - [32,2 + 11,55(n-2)]\sqrt{m_U}. \quad (11)$$

На основе соотношений (2), (8), (9) и (10) получено уравнение для $n \leq 2$

$$\Delta C_{298,15}^0 = (74,4 - 15,5\sqrt{m_U})n. \quad (12)$$

Сейчас трудно сказать, какому из этих двух уравнений следует отдать предпочтение при расчете теплоемкости растворения этанола.

Соотношения вида (9) и (10) полезны тем, что позволяют рассчитать ΔC^0 спиртов в двухкомпонентном растворителе, если известна величина ΔC^0 хотя бы одного из них. Выше отмечалось, что в системе вода—гликоль теплота растворения BuOH была измерена [3] при трех значениях температуры (283—313 К). По уравнению (3) мы рассчитали ΔC^0 *n*-бутилового спирта в указанной смеси и далее нашли ΔC^0 метанола, 1-пентанола и группы CH_2 (табл. 2). Теплоемкость растворения 1-бутанола в воде (267 ± 3 Дж/(моль К)) хорошо согласуется с данными табл. 1.

Сопоставим энтальпийную и теплоемкостную характеристики BuOH в обсуждаемых двухкомпонентных растворителях. На рис. 3 показаны зависимости $\Delta H^0(m)$. Расчет ΔH^0 1-бутанола

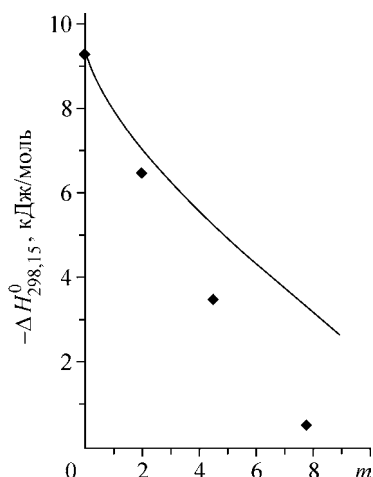


Рис. 3. Теплота растворения 1-бутанола в водном растворе мочевины (линия) или этиленгликоля (символы).
Линия — расчет по (13) в тексте, символы — эксперимент [3]

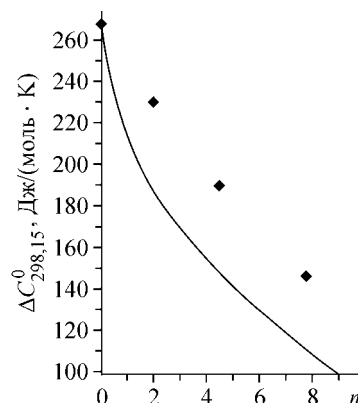


Рис. 4. Теплоемкость растворения 1-бутанола в водном растворе мочевины (линия) или этиленгликоля (символы).
Линия — расчет по уравнению (11) в тексте, символы — данные табл. 2

в водном растворе мочевины при 298,15 К (данные [2]) проводили по уравнению*

$$\Delta H^0 = -9,41 \pm 0,01 + (1,455 \pm 0,003)m_U^{0,7}. \quad (13)$$

Экзотермичность растворения спирта более резко уменьшается в случае такой добавки как гликоль. В 5*m* растворе гликоля 1-бутанол растворяется с таким же тепловым эффектом, как в 8*m* растворе мочевины. Иное дело — теплоемкостная характеристика. На изменение ΔC^0 с концентрацией сильнее влияют добавки к воде мочевины (рис. 4). В 5*m* растворе мочевины теплоемкость растворения *n*-бутилового спирта такая же, как в 8*m* растворе гликоля.

Зависимость $\Delta C^0(m)$ для метиленовой группы в двух обсуждаемых системах показана на рис. 5. При $m > 2$ разность теплоемкостей растворения — величина примерно постоянная, т.е. зависимости $\Delta C^0(m)$ ведут себя симбатно.

n-Бутиловый спирт проявляет в водном растворе гидрофобные свойства. Гидрофобными соединениями являются бензол и толуол. В [7] из данных о зависимости коэффициента активности от температуры получено, что теплоемкость растворения и бензола, и толуола даже несколько возрастает при переходе от воды к 0,5*m* раствору мочевины. Теплоемкость растворения толуола в 1,6 *m* растворе мочевины такая же, как в воде [7], тогда как в 1,6 *m* растворе гликоля она в 2(!) раза меньше, чем в воде [8]. Учитывая, что теплоемкость растворения 1-бутанола в водном растворе мочевины заметно ниже, чем в водном гликоле (см. рис. 4), данные [7, 8] для бензола и толуола вызывают удивление.

Поскольку и бензол, и толуол очень трудно растворяются в воде и водных растворах, что создает трудности при проведении калориметрического эксперимента, а получить точные значения теплоемкости из коэффициентов активности очень трудно, мы предлагаем расчетный метод их определения.

Теплоемкости растворения бензола и толуола в воде (данные [9]) для $T = 278 - 373$ К описываются уравнением

$$\Delta C_T^0 = \Delta C_0 \theta / T, \quad (14)$$

* Зависимость $\Delta H^0(m)$ *t*-BuOH в водном растворе мочевины при 299,15 К (данные [6]) на отрезке $m_U = 0,86 - 12,47$ (7 точек) передается уравнением $\Delta H^0 = -18,46 \pm 0,08 + (2,747 \pm 0,033)\sqrt{m_U}$ со стандартным отклонением подгонки менее 0,1 кДж/моль. Теплота растворения *t*-BuOH в воде равна $-17,05$ кДж/моль [6].

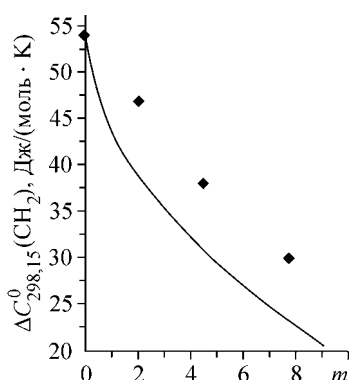


Рис. 5. Вклад метиленовой группы в теплоемкость растворения спирта в водном растворе мочевины (линия) или этиленгликоля (символы). Линия — расчет по уравнению (11) в тексте, символы — данные табл. 2

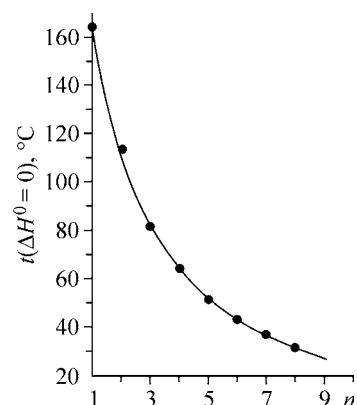


Рис. 6. Характеристическая температура растворения жидких n -спиртов в воде. Символы — расчет из данных табл. 1, линия — расчет по уравнению (18) в тексте

где $\Delta C_{298,15}^0 = 236 \pm 2$ Дж/(моль·К) для бензола и $\Delta C_{298,15}^0 = 299 \pm 3$ Дж/(моль·К) для толуола. В соответствии с (14)

$$\Delta C_1^0 \theta_1 = \Delta C_2^0 \theta_2. \quad (15)$$

Далее мы предполагаем, что выполняется соотношение вида (9) и (10). С учетом величины теплоемкости бензола и толуола в воде получаем для бензола в водном растворе мочевины

$$\Delta C_{298,15}^0(W+U) = 236 - 49,3\sqrt{m_U} \quad (16)$$

и для толуола

$$\Delta C_{298,15}^0(W+U) = 299 - 62,4\sqrt{m_U}. \quad (17)$$

В системе вода—этиленгликоль теплоемкость растворения при 298,15 К и молярности гликоля 2,0, 4,5 и 7,7 составит 203, 167 и 129 Дж/(моль·К) для бензола и 258, 212 и 163 Дж/(моль·К) для толуола. Взаимное расположение и ход кривых $\Delta C^0(m)$ для бензола и толуола в системах вода—мочевина и вода—гликоль будут как для ВиОН на рис. 4.

Из табл. 1 видно, что функция $\Delta H^0(n)$ является существенно немонотонной, в отличие от $\Delta C^0(n)$, хотя $\Delta C^0 = \partial \Delta H^0 / \partial T$. Зависимость $\Delta C^0(n)$ является более "простой". Теплота растворения жидкого спирта в воде при повышении температуры становится менее отрицательной и при некоторой температуре будет равна нулю. При этой характеристической температуре система в отношении энтальпии ведет себя как идеальная (точнее, атермическая), а зависимость от температуры предельного коэффициента активности спирта имеет максимум. Зависимость обсуждаемой величины (для удобства в °C), рассчитанной из данных табл. 1, от числа атомов углерода в спирте показана на рис. 6.

Удивительно, но с ростом n система становится "идеальной" при более низкой температуре. В работе [10] показано, что функция асимптотического вида, как на рис. 6, становится линейной, если в качестве аргумента использовать молярно-массовое отношение X_m . Действительно, зависимость $t(\Delta H^0 = 0) = f(X_m)$ является линейной

$$t^\circ C(\Delta H^0 = 0) = (-11,6 \pm 0,4)(1 - X_m) + (301,1 \pm 1,1)X_m, \quad (18)$$

где $X_m = M_1 / (M_1 + M_{CH_2 n})$; M — молярная масса; индекс 1 относится к первому члену гомологического ряда. Из корреляции (18) исключен этанол. Для него расчетное значение 110,7 °C ниже "экспериментального" на 3,2 °C. Это может косвенно свидетельствовать о том, что величина $\Delta C_{298,15}^0(3)$ для этанола в табл. 1 несколько занижена. Рассчитанная по (18) величина $t(\Delta H^0 = 0)$

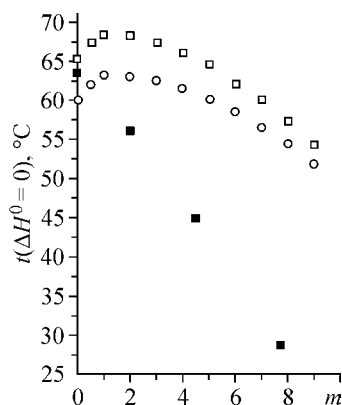


Рис. 7. Характеристическая температура растворения 1-бутанола в водном растворе мочевины (светлые символы) или этиленгликоля (темные символы). Пояснения — см. текст

Т а б л и ц а 3
Тепловые характеристики ΔH^0 (кДж/моль) и ΔC^0 (Дж/(моль·К)), а также характеристическая температура ($^{\circ}\text{C}$) бензола в системе вода—мочевина

m_{U}	$\Delta H_{298,15}^0$	$\Delta C_{298,15}^0$ (16)	ΔC^0 [7]	$t(\Delta H^0 = 0)$	$t(\Delta H^0 = 0)$ [7]
0	2,51	236	196(12)	14,5	12,3
0,51	3,80	201	213(14)	6,7	7,2
2,21	4,64	163	184(17)	-2,2	0
3,46	5,13	144	174(10)	-8,6	-4,9
6,47	5,91	111	163(5)	-23,8	-11,3

Примечание. $\Delta H_{298,15}^0$ рассчитано по уравнению [7], где принималось, что ΔC^0 не зависит от температуры. Линейная зависимость $\Delta H^0 = f(\sqrt{m_{\text{U}}})$ имеет коэффициент корреляции 0,995 и стандартное отклонение 0,16 кДж/моль ($\Delta H^0 = 2,7 \pm 0,1 + (1,31 \pm 0,08)\sqrt{m_{\text{U}}}$).

для ундеканола равна 21,1 $^{\circ}\text{C}$, при том, что температура плавления этого спирта составляет 19 $^{\circ}\text{C}$.

Как будет меняться $t(\Delta H^0 = 0)$ в ряду спиртов при добавлении к воде мочевины или гликоля? Мы провели такие расчеты для 1-бутанола (рис. 7). Для системы вода—мочевина ΔC^0 рассчитывали по (11), а ΔH^0 — по (13). Принимали, что вид зависимости $\Delta C^0(T)$ в случае двухкомпонентного растворителя такой же, как в случае воды (уравнение (4)).

При добавлении к воде гликоля $t(\Delta H^0 = 0)$ уменьшается, причем зависимость температуры от моляльности практически линейна. Понижает температуру уменьшение по абсолютной величине значений ΔH^0 и рост ΔC^0 (как на рис. 6, см. табл. 1). Но ΔC^0 с увеличением m снижается (см. рис. 4). Значит, уменьшение $t(\Delta H^0 = 0)$ с ростом m для системы вода—гликоль определяется зависимостью $\Delta H^0(m)$.

В водном растворе мочевины сначала происходит рост $t(\Delta H^0 = 0)$, предельный наклон зависимости $t(m)$ больше нуля. Изменение $\Delta H^0(m)$ на рис. 3 должно, как и в случае гликолевой системы, понижать характеристическую температуру. Раз она повышается (см. рис. 7), то это является следствием резкого уменьшения ΔC^0 в области малых добавок мочевины к воде. Такая ситуация имеет место до 4*m* раствора. При концентрациях выше этой определяющим становится изменение $\Delta H^0(m)$. Если в расчетах использовать данные [2] для BuOH (см. рис. 1, линия 2), то получим нижнюю кривую на рис. 7. Максимум в обоих случаях имеет место. Предельный наклон $(\partial t/\partial m)_{m \rightarrow 0}$ в случае мочевины и в случае гликоля имеет разный знак и четко разделяет эти системы. Поскольку мочевина является гидрофильным соединением, то может быть положительная величина предельного наклона связана именно с этой особенностью взаимодействия мочевины с водой и влияния мочевины на ее структуру.

В табл. 3 приведены тепловые свойства и характеристическая температура для бензола в водном растворе мочевины. Принимали, что вид зависимости $\Delta C^0(T)$ в случае двухкомпонентного растворителя такой же, как в случае воды (уравнение (14)). Теплота растворения бензола в воде положительна и увеличивается с ростом концентрации мочевины. Такой ход зависимости $\Delta H^0(m)$ понижает $t(\Delta H^0 = 0)$. Уменьшение ΔC^0 с ростом m также понижает характеристическую температуру. Таким образом, и изменение энтальпии, и изменение теплоемкости действуют в одном направлении — понижают характеристическую температуру растворения бензола с ростом концентрации мочевины в водном растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 06-03-96320 р-центр-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 4. – С. 715 – 725.
2. *Mirejovski D., Arnett E.M.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1983. – **105**, N 5. – С. 1112 – 1117.
3. *Nwankwo S., Wadsö I.* // J. Chem. Thermodyn. – 1980. – **12**. – P. 1167 – 1170.
4. *Hallen D., Nilsson S.-O., Rothschild W., Wadsö I.* // Ibid. – 1986. – **18**. – P. 429 – 442.
5. *Makhatadze G.I., Privalov P.L.* // J. Sol. Chem. – 1989. – **18**, N 10. – P. 927 – 936.
6. *Desnoyers J., Perron G., Avedikian L., Morel J.-P.* // Ibid. – 1976. – **5**, N 9. – P. 631 – 644.
7. *Hovorka S., Dohnal V., Carillo-Nava E., Costas M.* // J. Chem. Thermodyn. – 2000. – **32**. – P. 1683 – 1705.
8. *Carillo-Nava E., Dohnal V., Costas M.* // Ibid. – 2002. – **34**. – P. 443 – 456.
9. *Makhatadze G.I., Privalov P.L.* // Ibid. – 1988. – **20**. – P. 405 – 412.
10. *Королев В.П.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 2. – С. 295 – 302.