

УДК 541.8

**АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ЛОКАЛЬНЫЙ СОСТАВ
В СМЕСИ ВОДА—АЛКАНОЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ИНТЕГРАЛОВ КИРКВУДА—БАФФА****Д.М. Макаров, Г.И. Егоров***Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*
E-mail: dmm@isc-ras.ru*Статья поступила 19 декабря 2012 г.*

Рассчитаны интегралы Кирквуда—Баффа из термодинамических данных для бинарных смесей воды с метанолом, этанолом, 1-пропанолом и 2-пропанолом при температуре 298,15 К в интервале давлений от атмосферного до 100 МПа. Вычислены величины локальных составов Δn_{ij} , характеризующие избыток (или недостаток) числа молекул i вокруг центральной молекулы j . Обнаружено, что давление оказывает разрушающий эффект на гомоассоциацию во всех изученных смесях. В ряду $\text{MeOH} < \text{EtOH} < 2\text{-PrOH} < 1\text{-PrOH}$ увеличивается избыток молекул вокруг подобного типа молекул в локальном окружении и усиливается степень влияния давления на локальный состав.

Ключевые слова: смеси вода—спирт, интегралы Кирквуда—Баффа, локальный состав, избыточное давление.

ВВЕДЕНИЕ

Макроскопическое поведение жидкостей может быть связано с различными микроскопическими эффектами, и не всегда легко определить, основываясь только на термодинамических свойствах, какие именно структурные особенности являются источником определенного макроскопического отклонения. Хорошим дополнением к анализу макросвойств является применение моделей статистической механики, и наибольшую популярность в использовании получила флуктуационная теория Кирквуда—Баффа [1]. Эта теория растворов связывает термодинамические величины с молекулярными функциями распределения с помощью интегралов

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

где g_{ij} — радиальная функция распределения молекул типа i в элементе объема на расстоянии r от центральной молекулы j .

Подход Кирквуда—Баффа является хорошим инструментом для получения информации о структуре жидкости из ее макроскопических свойств, таких как изотермическая сжимаемость, химические потенциалы и парциальные мольные объемы компонентов. Результаты этой теории могут быть использованы для получения информации о преимущественной сольватации, происходящей как в бинарных, так и в многокомпонентных растворах, и она применима к любым условиям, включая критическое и сверхкритическое состояние [2].

Преимущественная сольватация всегда присутствует в смесях и влияет на их термодинамические свойства. Эта сольватация возникает тогда, когда локальная мольная доля компонента отличается от мольной доли в объеме раствора. Такое отклонение происходит из-за различия в размерах молекул и межмолекулярных взаимодействиях между разными компонентами.

Обычно толщина области локального состава не превышает нескольких молекулярных диаметров центральной молекулы [3].

Основной целью данной работы является анализ влияния давления на локальный состав в смесях вода—спирт (метанол, этанол, 1-пропанол, 2-пропанол). Ранее в литературе уже были получены интегралы Кирквуда—Баффа из термодинамических свойств для водно-спиртовых смесей при атмосферном давлении [4—9]. И всего одна работа затрагивает влияние давления на интегралы Кирквуда—Баффа в бинарных смесях [10].

ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Из термодинамических данных интегралы Кирквуда—Баффа рассчитывались, используя следующие выражения:

$$G_{ij} = G_{ji} = RT \left(\kappa_T - \frac{\bar{V}_i \bar{V}_j}{V_m D} \right), \quad (2)$$

$$G_{ii} = RT \left(\kappa_T + \frac{x_j}{x_i} \frac{\bar{V}_j^2}{V_m D} \right) - \frac{V_m}{x_i}, \quad (3)$$

$$D = RT + x_i x_j \left(\frac{\partial^2 G_m^E}{\partial x_j^2} \right)_{T,P}, \quad (4)$$

где R — универсальная газовая постоянная; \bar{V}_i и \bar{V}_j — парциальные мольные объемы компонентов; V_m , κ_T — мольный объем и коэффициент изотермической сжимаемости смеси соответственно; G_m^E — избыточная молярная энергия Гиббса; x_i , x_j — мольная доля i и j компонент соответственно.

Для расчета избыточной энергии Гиббса при давлениях, отличных от атмосферного, использовали следующее выражение:

$$\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E = G_{mP}^E - G_{mP_0}^E = \int_0^P V_m^E dP, \quad (5)$$

где $\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$ — изменения избыточной энергии Гиббса из-за повышения давления; G_{mP}^E и $G_{mP_0}^E$ — избыточная энергия Гиббса при избыточном P и атмосферном давлении P_0 соответственно; V_m^E — избыточный мольный объем.

Для оценки локального состава Бен-Наим ввел параметр $\Delta n_{ij}^{\text{BN}}$ [11, 12], отвечающий за избыток (недостаток) молей частиц сорта i вокруг частицы j , отнесенных на моль, в области определения g_{ij} по сравнению с количеством молей частиц i при их полностью неупорядоченном распределении в пространстве. Он определяется как

$$\Delta n_{ij}^{\text{BN}} = c_i G_{ij}, \quad (6)$$

где c_i — молярная концентрация компонента i .

Это уравнение является исходным для получения выражений, оценивающих преимущественную сольватацию, которые не лишены недостатков. Например, линейный коэффициент преимущественной сольватации δ_{ij} [11] не отражает количественно локальный состав, но он отражает реальный знак отклонения состава вокруг центральной молекулы от состава в объеме. А параметр предпочтительной сольватации δx_{ij} (разность локальной мольной доли и мольной доли в объеме) [7, 13] нельзя определить без такого модельного параметра, как корреляционный объем V_{cor} .

В работах Матеолли [13, 14] было показано, что для корректной оценки параметров преимущественной сольватации необходимо учитывать идеальную составляющую системы, которая присутствует в интегралах Кирквуда—Баффа и всегда имеет ненулевое значение. Согласно

Источники литературных данных, использованные для расчетов интегралов Кирквуда—Баффа

Система	Рассчитываемые характеристики (литература)			
	$G_{mP_0}^E$	$V_m, \bar{V}_i, \bar{V}_j$ при P_0	$\Delta_{P_0 \rightarrow P} G_m^E$	$\kappa_T, V_m, \bar{V}_i, \bar{V}_j$ при P
Вода—метанол	[18]	[19]	[20]	[21]
Вода—этанол	[18]	[22]	[22]	[22]
Вода—1-пропанол	[19]	[24]	[25]	[25]
Вода—2-пропанол	[18]	[25]	[26]	[26]

их представлениям для получения достоверной информации о структуре смеси интегралы для симметричной идеальной системы G_{ij}^{id} (где $G_m^E = 0$ и $V_m^E = 0$) должны быть вычтены из интегралов Кирквуда—Баффа смеси G_{ij} . Шульгин и Руkenштейн дополнили эту модель [16, 17], внося новый стандарт, который подразумевает необходимость учета объема молекулы, относительно которой рассматривается сольватация, т.е. центральной молекулы. И эту составляющую G_{ij}^{SR} также необходимо вычитать из интегралов смеси. Она определяется как

$$G_{ij}^{SR} = RT\kappa_T - \bar{V}_j, \quad (7)$$

$$G_{ii}^{SR} = RT\kappa_T - \bar{V}_i. \quad (8)$$

Тогда согласно вышеописанным представлениям параметр, оценивающий избыток (недостаток) числа частиц сорта i вокруг частицы j , можно представить как

$$\Delta n_{ij} = c_i(G_{ij} - G_{ij}^{SR}), \quad (9)$$

а параметр, оценивающий избыток (недостаток) числа частиц сорта i вокруг частицы i , как

$$\Delta n_{ii} = c_i(G_{ii} - G_{ii}^{SR}). \quad (10)$$

В нашем случае этот параметр является удобным инструментом для рассмотрения сравнительного анализа водных растворов гомологического ряда спиртов.

Экспериментальные данные. Интегралы Кирквуда—Баффа были рассчитаны для бинарных смесей вода—спирт при $T = 298,15$ К и в интервале давлений от 0,1 до 100 МПа, за исключением смеси вода—этанол, где расчеты были выполнены только в интервале давлений от 0,1 до 40 МПа, так как отсутствуют надежные $PVTx$ -данные при более высоких давлениях. Для расчета интегралов из термодинамических величин были использованы литературные данные их концентрационных зависимостей. Источники этих данных представлены в таблице. Использованные $PVTx$ -данные позволили рассчитать парциальные мольные объемы, избыточные мольные объемы, коэффициенты изотермической сжимаемости в зависимости от состава и давления.

Общая погрешность в определении интегралов Кирквуда—Баффа в первую очередь зависит от экспериментальной погрешности при получении данных равновесия жидкость—пар, а также связана с математической процедурой дифференцирования [27]. В случае неточных данных функция D получается отрицательной, и это говорит о термодинамической неустойчивости системы. В нашем случае выбор первичных экспериментальных данных по равновесию жидкость—пар укладывался в один критерий — наличие в работе не менее 15 экспериментальных точек по составу.

Для проведения процедуры дифференцирования свойства по составу были аппроксимированы полиномом шестой степени, что определяли оптимальным стандартным отклонением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данном разделе индекс W относится к воде, индекс A — к спирту, а x — к мольной доле спирта в воде.

На рис. 1, a — z представлены зависимости интегралов Кирквуда—Баффа от состава при температуре 298,15 К и давлениях 0,1, 50 и 100 МПа для изученных водных смесей (для системы вода—этанол только 0,1, 20 и 40 МПа).

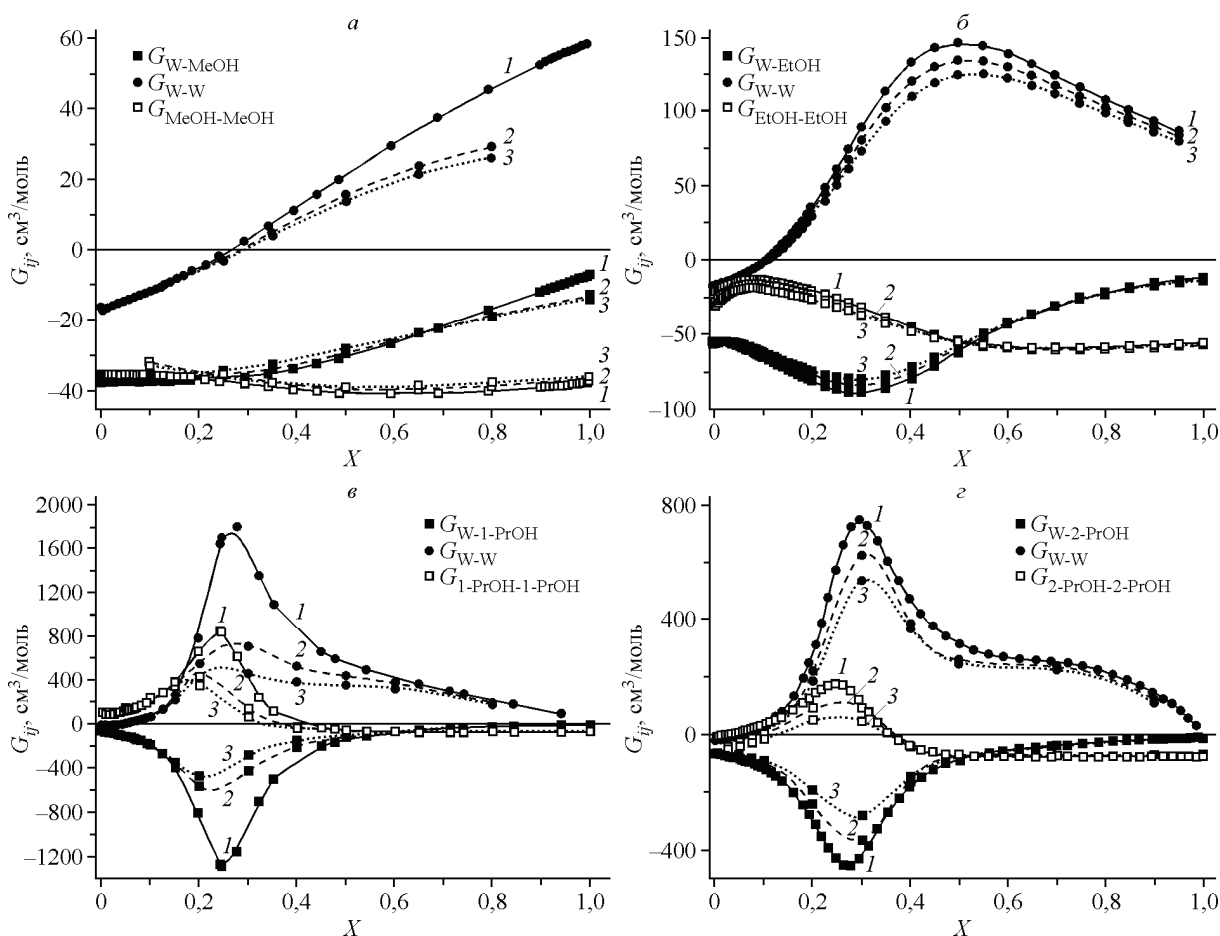


Рис. 1. Концентрационная зависимость интегралов Кирквуда—Баффа для смеси вода—метанол (а), вода—этанол (б), вода—1-пропанол (в), вода—2-пропанол (г) при давлениях: 0,1 (1), 50 (2) и 100 МПа (3) для (а, в и г) и 0,1 (1), 20 (2) и 40 МПа (3) для (б)

Как видно из рис. 1, а, функции $G_{ij} = f(x)$ для смеси вода—метанол ведут себя квазимонотонно во всем интервале составов. Увеличение длины алкильной группы в ряду от метанола до 1-пропанола характеризуется появлением и ростом экстремумов на зависимости функции $G_{ij} = f(x)$ и уменьшением этих экстремумов при переходе от 1-пропанола к 2-пропанолу, т.е. при смещении гидроксильной группы в середину алкильной цепи. Как видно из представленных графиков, давление оказывает основное влияние на интегралы лишь в области экстремума.

В работе [10] изучали смеси вода—спирт с помощью термодинамического коэффициента давления $G'_{ij} = dG_{ij}/dP$, который для этих систем показывает тенденцию к уменьшению гомоассоциации (уменьшение G'_{ij}) с ростом давления в области высоких концентраций спирта и увеличению микрогетерогенности в области очень разбавленных растворов. В нашем же случае мы наблюдаем уменьшение величины G_{ij} всех видов пар молекул с увеличением давления во всех изученных смесях.

Поскольку G_{ij} дают "размытую" информацию о поведении функции $g_{ij}(r)$ вследствие ее интегрирования по всей области r , где $g_{ij}(r) \neq 1$, то трактовка значений интегралов Кирквуда—Баффа или их изменения на некотором интервале расстояния (например, образования Н-связей) затруднительна. Поэтому сопоставительный анализ рациональней проводить, по нашему мнению, используя величины Δn_{ij} , рассчитанные из выражений (9) и (10).

На рис. 2, а—г представлены зависимости параметра Δn_{ij} от состава при температуре 298,15 К и давлениях от атмосферного до 100 МПа для изученных водных смесей. Наблюдается

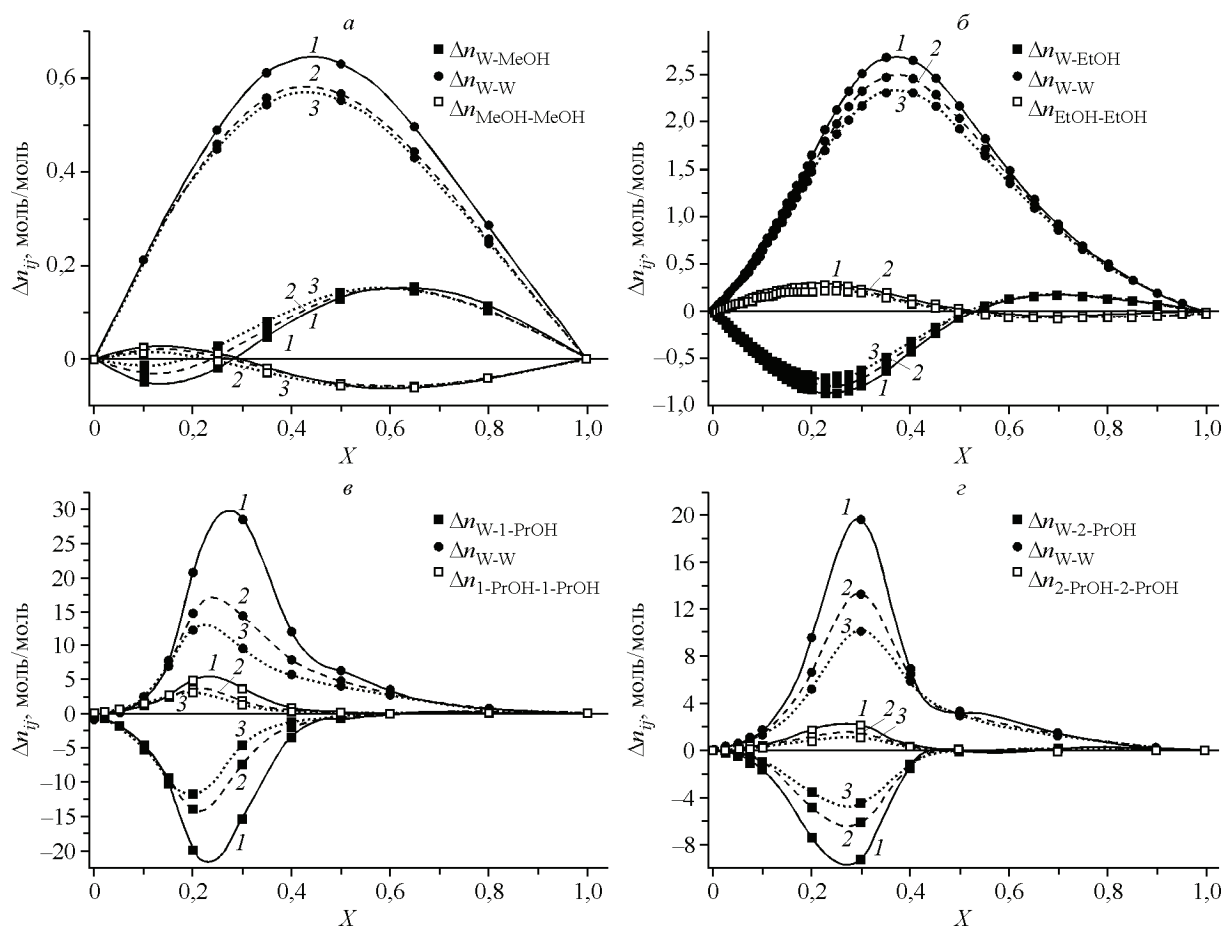


Рис. 2. Избыток (недостаток) молекул i вокруг центральной молекулы j в смеси вода—метанол (а), вода—этанол (б), вода—1-пропанол (в), вода—2-пропанол (г) при 298,15 К и разных давлениях: 0,1 (1), 50 (2) и 100 МПа (3) для (а, в и г) и 0,1 (1), 20 (2) и 40 МПа (3) для (б)

качественное согласие зависимостей Δn_{ij} от состава при атмосферном давлении, представленных в данной работе, с аналогичными зависимостями, полученными ранее в работах [16, 17].

Как видно из приведенных рисунков, для всех смесей величины Δn_{W-W} являются положительными, и их зависимости от состава проходят через максимум, т.е. молекулы воды предпочитают находиться в окружении молекул воды в данных смесях, что характеризует образование "островков" (кластеров) из молекул H_2O . С ростом длины углеводородной цепи молекул спирта этот избыток молекул воды возрастает, а экстремум сдвигается в область меньших концентраций. Микрорегетерогенность воды в водно-спиртовых смесях ранее также была обнаружена экспериментально в работах по дифракции нейтронов [28] и по результатам молекулярно-динамического моделирования [29]. Увеличение внешнего давления приводит к уменьшению избытка молекул воды вокруг центральной молекулы воды во всех изученных смесях, и такое влияние усиливается с увеличением размера молекул спирта.

С другой стороны, молекулы воды также избыточны вокруг молекул метанола и этанола в области высоких концентраций (см. рис. 2, а и б), а давление практически не оказывает никакого влияния на этот избыток. В области же низких концентраций молекулы воды находятся в недостатке по отношению к центральной молекуле спирта для метанольных и этанольных смесей ($\Delta n_{WA} < 0$). Для смесей вода—1-пропанол и вода—2-пропанол (см. рис. 2, в и г) этот дефицит наблюдается во всей области составов, а влияние давления существенно сказывается лишь в области экстремума.

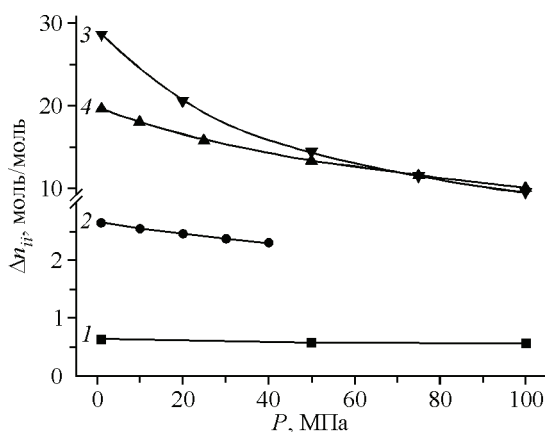


Рис. 3. Избыток (недостаток) молекул воды вокруг центральной молекулы воды в зависимости от давления в смесях воды со спиртами: MeOH (1), EtOH (2), 1-PrOH (3), 2-PrOH (4)

В работе [30] изучали влияние температуры на преимущественную сольватацию в смеси вода—метанол и получили концентрационную зависимость, аналогичную нашей (см. рис. 2). Рост температуры оказывает усиливающее действие на преимущественную сольватацию воды водой и метанола метанолом, и это, по мнению автора, связано с тем, что все больше молекул воды занимают

положение между узлами в Н-связанной сетке, и за счет таких вакансий молекулы метанола вынуждены самоассоциироваться (образовывать кластеры). По их данным, только при 423 К происходит уменьшение этого эффекта. Давление для этой системы (см. рис. 2) оказывает полностью противоположное влияние на локальный состав, рост давления стремится сместить равновесие к более равномерному распределению молекул в смеси.

Как видно из рис. 2, $\alpha-\varepsilon$, склонность к образованию скоплений молекул спирта существенно меньше, чем воды, при всех составах и давлениях $\Delta n_{AA} < \Delta n_{WW}$. Существует несколько экспериментальных [31, 32] и теоретических [33] работ по подтверждению микронеоднородности спирта в смесях вода—алифатический спирт. Согласно работам Хаяси и др. [31], с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в смеси вода—1-пропанол обнаружена большая микрогетерогенность в области составов $x = 0,15-0,25$, характеризующаяся размером кластеров спирта $3-13,5 \text{ \AA}$. В смеси вода—2-пропанол также были обнаружены кластеры размером от $1,5$ до $6,5 \text{ \AA}$ в области составов $x = 0,1-0,3$, которые исчезали при более высоких концентрациях спирта [31]. Поскольку полученные нами величины Δn_{AA} из термодинамических данных для смесей вода—1-пропанол и вода—2-пропанол положительные и имеют экстремумы в области таких же составов, что также свидетельствует о микрогетерогенности в смеси, наши выводы находятся в согласии с вышеприведенными результатами структурных экспериментов. Как видно из зависимостей Δn_{AA} , склонность к самоассоциации 1-пропанола в воде выше, чем 2-пропанола. Возможно, такое изменение связано с отличительным поведением этих алканолов в чистом виде, а именно: стерическое препятствие боковой метильной группы у молекулы 2-пропанола противодействует образованию прочных связей между молекулами спирта [34].

Увеличение внешнего давления во всех изученных системах приводит к уменьшению избытка молекул спирта около центральной молекулы спирта. Следовательно, внешнее давление будет приводить к уменьшению микрогетерогенности во всех изученных смесях за счет уменьшения либо размеров таких кластеров, либо их количества.

На рис. 3 представлена зависимость параметра Δn_{WW} от давления для составов, находящихся в области экстремума $\Delta n_{WW} = f(x)$. Как видно, избыток молекул воды по отношению к центральной молекуле воды уменьшается с ростом давления и степень воздействия давления на этот избыток усиливается в ряду MeOH < EtOH < 2-PrOH < 1-PrOH. Похожая зависимость будет наблюдаться для пары молекул спирт—спирт.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-97525-р_центр_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirkwood J.G., Buff F.P. // J. Chem. Phys. – 1951. – **19**, N 6. – P. 774.
2. Ruckenstein E., Shulgin I. // J. Phys. Chem. B. – 2000. – **104**, N 11. – P. 2540.
3. Ploetz E.A., Smith P.E. // J. Chem. Phys. – 2011. – **135**, N 4. – P. 044506-1.
4. Donkersloot M.C.A. // J. Solution Chem. – 1979. – **8**, N 4. – P. 293.

5. *Matteoli E., Lepori L.* // J. Chem. Phys. – 1984. – **80**, N 6. – P. 2856.
6. *Shulgin I., Ruckenstein E.* // J. Phys. Chem. B. – 1999. – **103**, N 13. – P. 2496.
7. *Marcus Y.* // Monatsch. Chem. – 2001. – **132**, N 11. – P. 1387.
8. *Perera A., Sokolić F., Almásy L., Koga Y.* // J. Chem. Phys. – 2006. – **110**, N 25. – P. 12707.
9. *Ben-Naim A., Navarro A.M., Leal J.M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – **10**, N 18. – P. 2451.
10. *Lepori L., Matteoli E.* // J. Phys. Chem. – 1988. – **92**, N 24. – P. 6997.
11. *Ben-Naim A.* // J. Phys. Chem. – 1989. – **93**, N 9. – P. 3809.
12. *Ben-Naim A.* // Pure Appl. Chem. – 1990. – **62**. P. 25.
13. *Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 4. – С. 647.
14. *Matteoli E., Lepori L.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1995. – **91**, N 3. – P. 431.
15. *Matteoli E.* // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**, N 47. – P. 9800.
16. *Shulgin I.L., Ruckenstein E.* // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**, N 25. – P. 12707.
17. *Shulgin I.L., Ruckenstein E.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – **10**, N 8. – P. 1097.
18. *Hu J., Haynes C.A., Wu A.H.Y., Cheung C.M.W., Chen M.M., Yee E.G.M., Ichioka T., Nishikawa K., Westh P., Koga Y.* // Can. J. Chem. – 2003. – **81**, N 2. – P. 141.
19. *Benson G.C., Kiyohara O.* // J. Solution Chem. – 1980. – **9**, N 10. – P. 791.
20. *Eastel A.J., Woolf L.A.* // J. Chem. Thermodyn. – 1985. – **17**, N 1. – P. 69.
21. *Eastel A.J., Woolf L.A.* // J. Chem. Thermodyn. – 1985. – **17**, N 1. – P. 49.
22. *Pečar D., Doleček V.* // Fluid Phase Equil. – 2005. – **230**, N 1-2. – P. 36.
23. *Matteoli E., Lepori L.* // J. Mol. Liq. – 1990. – **47**, N 1-3. – P. 89.
24. *Miyamoto Y., Takemoto M., Hosokawa M., Uosaki Y., Moriyoshi T.* // J. Chem. Thermodyn. – 1990. – **22**, N 10. – P. 1007.
25. *Егоров Г.И., Афанасьев В.Н., Колкер А.М.* // Журн. общ. химии. – 2004. – **74**, № 2. – С. 194.
26. *Егоров Г.И., Макаров Д.М.* // Журн. физ. химии. – 2008. – **82**, № 6. – С. 1175.
27. *Zaitsev A.L., Petrenko V.E., Kessler Y.M.* // J. Solution Chem. – 1989. – **18**, N 2. – P. 115.
28. *Dougan L., Bates S.P., Hargreaves R., Fox J.P., Crain J., Finney J.L., Réat V., Soper A.K.* // J. Chem. Phys. – 2004. – **121**, N 13. – P. 6456.
29. *Perera A., Zoranić L., Sokolić F., Mazighi R.* // J. Mol. Liq. – 2011. – **159**, N 1. – P. 52.
30. *Marcus Y.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – **1**. – P. 2975.
31. *Hayashi H., Nishikawa K., Iijima T.* // J. Phys. Chem. – 1990. – **94**, N 21. – P. 8334.
32. *Yoshida K., Yamaguchi T.* // Z. Naturforsch. – 2001. – **56a**. – S. 529.
33. *Roney A.B., Space B., Castner E.W., Napoleon R.L., Moore P.B.* // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**, N 22. – P. 7389.
34. *Иванов Е.В., Абросимов В.К.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 887.