

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.00:547.260.2

ОБЪЕМНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ, ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ  
И ПЛОТНОСТЬ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ *n*-СПИРТОВ

© 2007 В. П. Королев\*

Институт химии растворов РАН, Иваново

Статья поступила 11 апреля 2006 г.

С доработки — 15 июня 2006 г.

Обсуждены изменения коэффициента термического расширения и изотермической сжимаемости в гомологическом ряду *n*-спиртов при 298 К. Показано, что только метанол проявляет аномальное поведение. Определены объемные коэффициенты гипотетических растворителей псевдоводы и псевдометанола. Рассчитаны значения внутреннего давления жидкостей. Внутреннее давление псевдоводы выше, чем воды, тогда как для такого параметра, как плотность энергии когезии, ситуация противоположная.

**Ключевые слова:** изотермическая сжимаемость, коэффициент термического расширения, внутреннее давление, плотность энергии когезии, гомологический ряд *n*-спиртов.

Объемные коэффициенты являются важными характеристиками жидкости. Так, изотермическая сжимаемость жидкостей ( $\beta_T$ ) привлекает к себе внимание исследователей, во-первых, потому, что она является структурочувствительным свойством [1], во-вторых, зная  $\beta_T$  и коэффициент термического расширения  $\alpha_P$ , можно рассчитать такую фундаментальную характеристику жидкости, как внутреннее давление [2–7].

Особый интерес представляет изучение  $\beta_T$  и  $\alpha_P$  в гомологических рядах соединений. Изотермическую сжимаемость *n*-спиртов экспериментально исследовали почти одновременно в работах [1, 8]. В работе [1] выборка небольшая: для четырех спиртов нормального строения (C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub>) измерения  $\beta_T$  проводили в довольно широком температурном интервале. В работе [8] 12 *n*-спиртов C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub> исследовали при 298—333 К. Зависимость  $\beta_T$  от числа атомов углерода *n* в молекуле спирта описывали полиномом 3-й степени [8]. Как справедливо замечено в [9]: "Такого вида уравнения ... интерполяционные и поэтому не обладают достаточной общностью". В этой связи авторами [9] на основе анализа ими же полученных данных [1] предложено 5-параметрическое уравнение для расчета изотермической сжимаемости *n*-спиртов в зависимости от числа атомов углерода и температуры. Авторы [1, 8, 9] констатируют, что не только метанол, но и этанол не подчиняется полученным зависимостям. Анализ [10] данных [1] привел к более точному уравнению, содержащему к тому же не 5, а только 4 параметра. Было показано [10], что только метанол проявляет аномальное поведение.

Настоящее исследование посвящено более детальному анализу закономерностей изменения объемных коэффициентов, внутреннего давления и плотности энергии когезии жидкостей гомологического ряда *n*-спиртов при 298 К. Для этой цели использованы представительные выборки [8, 11, 12].

Анализ основан на результатах исследования, проведенного нами в работе [12]. В этой работе обращено внимание на то, что многие свойства, обозначенные в [12] буквой *Y*, в гомологических рядах соединений при  $n \rightarrow \infty$  стремятся к некоторому пределу, так что функция  $Y(n)$

\* E-mail: Korolev@isuct.ru

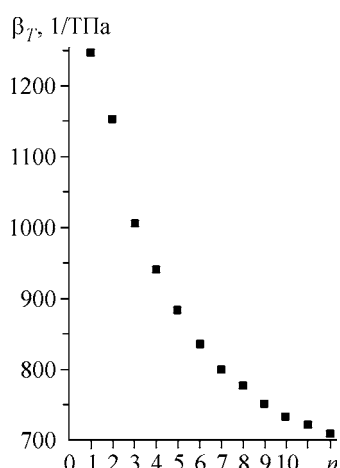


Рис. 1. Изотермическая сжимаемость  $n$ -спиртов при 298,15 К [ 8 ]

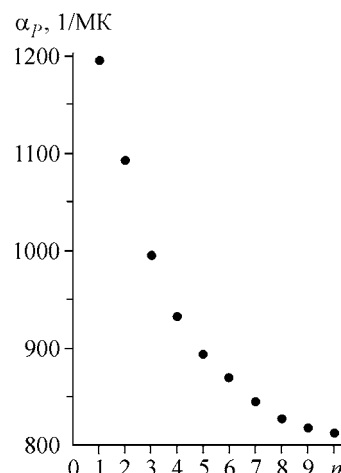


Рис. 2. Коэффициент термического расширения  $n$ -спиртов при 298,15 К [ 11 ]

является асимптотической. Они были названы свойствами с ограниченным фактором емкости [ 12 ]. Из представленных на рис. 1 данных видно, что изотермическая сжимаемость относится именно к таким свойствам. Сказанное справедливо и в отношении коэффициента термического расширения  $n$ -спиртов (рис. 2).

С целью описания свойств, обладающих ограниченным фактором емкости, введено представление о молярно-массовом отношении  $X_m$  [ 12 ]:

$$X_m = M_1/M, \quad (1)$$

где  $M$  — молярная масса, а подстрочный индекс 1 относится к первому члену гомологического ряда. Для гомологического ряда, включающего воду и спирты, соотношение (1) запишется в виде

$$X_m = 18,015/(18,015 + 14,0266n). \quad (2)$$

Легко видеть, что безразмерная величина  $X_m$  изменяется в пределах  $0 \div 1$ .

В [ 12 ] показано на примере ряда свойств (спектральных, объемных, тепловых), обладающих фактором ограниченной емкости, что для них выполняется линейное соотношение вида

$$Y = Y_0(1 - X_m) + Y_1X_m, \quad (3)$$

где  $Y = Y_0$  при  $X_m = 0$  ( $M = \infty$ );  $Y = Y_1$  при  $X_m = 1$  ( $M = M_1$ ).

На рис. 3 показана линейная зависимость для  $n$ -спиртов  $C_2 \div C_{12}$  при 298,15 К:

$$\beta_T = (567,4 \pm 4,7)(1 - X_m) + (2069 \pm 19)X_m, \quad s_f = 6,6 \text{ 1/TPa}. \quad (4)$$

Здесь и далее указаны стандартные отклонения коэффициентов, а  $s_f$  является стандартным отклонением подгонки. На рис. 3 видно, что только метанол показывает заметное отклонение от корреляционной прямой.

Коэффициент термического расширения  $n$ -спиртов  $C_2 \div C_{10}$  (рис. 4) также описывается линейным уравнением вида (3):

$$\alpha_p = (688,1 \pm 3,7)(1 - X_m) + (1713 \pm 14)X_m, \quad s_f = 4,3 \text{ 1/MK}. \quad (5)$$

Из данных на рис. 2, казалось бы, следует, что метанол принадлежит к общей зависимости. Однако уравнение (5) четко отделяет метанол от остальных спиртов (см. рис. 4).

Анализ показал, что еще более качественное воспроизведение зависимости  $\alpha_p(X_m)$  для спиртов  $C_2 \div C_{10}$  обеспечивает уравнение, линейное относительно  $\ln \alpha_p$ :

$$\alpha_p = (714,9 \pm 2,0)^{1-X_m} (2128 \pm 19)^{X_m}, \quad s_f = 3,0 \text{ 1/MK}. \quad (6)$$

Для описания изотермической сжимаемости  $n$ -спиртов также найдено уравнение более точное, чем (4):

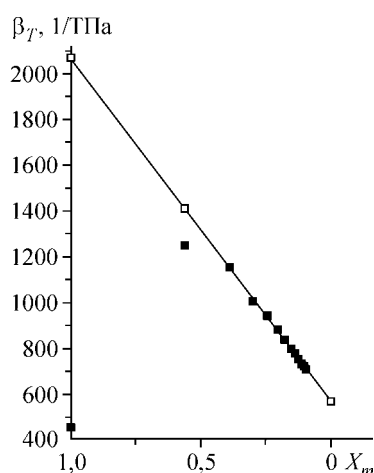


Рис. 3. Зависимость  $\beta_T = f(X_m)$  при 298,15 К. Темные символы — эксперимент [8, 14]. Светлые символы, линия — расчет по ур. (4)

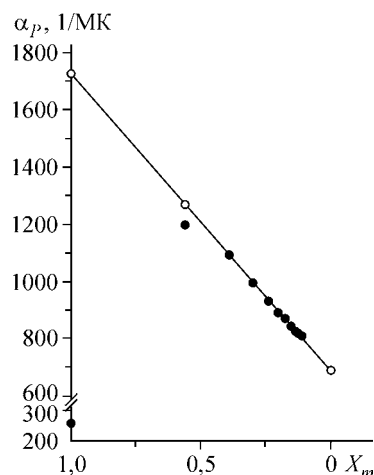


Рис. 4. Зависимость  $\alpha_p = f(X_m)$  при 298,15 К. Темные символы — эксперимент [11, 14]. Светлые символы, линия — расчет по ур. (5)

$$\beta_T = (434,5 \pm 2,1)^{1-\sqrt{X_m}} (2073 \pm 13) \sqrt{X_m}, \quad s_f = 3,0 \text{ 1/ТПа.} \quad (7)$$

При подгонке по (7) из описания дополнительно к метанолу исключен также 1-пропанол.\* Экспериментальное значение  $\beta_T$  для этого спирта равно 2006 1/ТПа [8]. Расчет по (7) дает  $\beta_T(C_3) = 1022$  1/ТПа. Разность между расчетным и экспериментальными значениями (16 1/ТПа) превышает  $3s_f = 9$  1/ТПа. Поэтому отклонение точки для 1-пропанола от корреляционной прямой (7) можно квалифицировать как "выброс". Следует отметить, что в [8] приведено полученное ранее значение  $\beta_T$  1-пропанола, равное 1026 1/ТПа. Как видим, эта величина превосходно согласуется с нашим расчетным значением. С учетом проведенного выше анализа для  $\alpha_p$  можно утверждать, что в таких характеристиках как  $\alpha_p$  и  $\beta_T$  аномальное поведение определенно обнаруживает только метанол.

Объемные коэффициенты по данным разных исследователей довольно заметно различаются. Так, значения  $\alpha_p$   $n$ -спиртов  $C_7$  и  $C_8$  при 298 К различаются на 14( $C_7$ ) и 18( $C_8$ ) 1/МК [11, 13]. В [8] приведены два значения  $\beta_T$  1-гептанола, различающиеся на 22 1/ТПа. Качество экспериментальных данных не позволяет однозначно отдать предпочтение тому или иному из анализируемых здесь уравнений. Соотношения (4) и (5) имеют то преимущество, что они являются более общими, так как соотношения такого вида выполняются для многих свойств [12]. Соотношения (6) и (7) являются статистическими, т.е. для данной выборки более точными.

Знание объемных коэффициентов позволяет рассчитать внутреннее давление жидкости  $\pi$ :

$$\pi = T\alpha_p/\beta_T. \quad (8)$$

Расчетные значения различных свойств при 298 К и различных  $n$  сведены в таблице. Это величины при  $n = 0$ ,  $M = M_1$ ,  $X_m = 1$  (см. уравнения (2) и (3)) соответствуют свойству так называемой "псевдоводы" [12, 14, 15]. Псевдовода — это гипотетический растворитель, имеющий формулу воды, но отличающийся от нее тем, что один из атомов водорода не участвует в образовании Н-связи. Расчетные величины при  $n = 1$  соответствуют свойству "псевдометанола" [12, 14, 15]. Значения  $\alpha_p$  и  $\beta_T$  псевдоводы ( $X_m = 1$ ) и псевдометанола ( $X_m = 0,56$ ) показаны на рис. 3 и 4 светлыми символами.

Значения  $\alpha_p$  псевдоводы 1713 (ур. (5)) и 2128 1/МК (ур. (6)) заметно отличаются друг от друга, и обе величины намного превышают  $\alpha_p$  реальной жидкости (257 1/МК [14]). Значения

\* При описании полиномом 3-й степени [8] выполнялось условие  $n \geq 3$  ( $s_f = 2,4$  1/ТПа). Таким образом, и выборка (7), и выборка [8] включали по 10 спиртов. Уравнение (7) с двумя (!) подгоночными параметрами обеспечивает примерно такую же точность описания, как и полином 3-й степени (4 параметра).

Расчетные и экспериментальные значения  $\alpha_p$  (1/МК),  $\beta_T$  (1/ГПа),  $\pi$  (Дж/см<sup>3</sup>) и  $p$  (Дж/см<sup>3</sup>) при 298,15 К

$n$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\alpha_p$ (5)	1713	1264	1089	995	937	898	869	847	830	816	805	795	787
$\alpha_p$ (6)	2128	1320	1095	991	932	893	867	847	831	819	809	801	794
$\alpha_p$ [ 11, 14 ]	257	1196	1093	995	932	893	870	845	827	818	812	—	—
$\beta_T$ (7)	2073	1402	1154	1022	939	881	837	804	777	755	736	720	706
$\beta_T$ [ 8, 14 ]	452	1248	1153	1006	942	884	836	800	777	752	733	723	709
$\pi$ (5), (7)	246	269	281	290	298	304	310	314	318	322	326	329	332
$\pi$ (6), (7)	349	281	283	289	296	302	309	314	319	323	328	332	335
$p$	1207	842	684	596	540	501	473	451	533	419	408	398	390

Примечание. Экспериментальные значения (Дж/см<sup>3</sup>): 170 (вода) и 286 (метанол) для внутреннего давления и 2298 (вода) и 867 (метанол) для плотности энергии когезии.

$\beta_T$  псевдодоводы 2069 (ур. (4)) и 2073 1/ГПа (ур. (7)) совпадают между собой в пределах их стандартных отклонений и почти в 5 раз превышают  $\beta_T$  реальной воды (452 1/ГПа [ 14 ]). Значения  $\beta_T$  (4) и  $\beta_T$  (7) для ряда  $n = 0—12$  различаются не более чем на 1 %, поэтому в таблице приведены только  $\beta_T$  (7). Псевдодовода имеет внутреннее давление большее, чем реальная жидкость в 1,4 (246/170) и 2,1 (349/170) раза соответственно, однако для внутреннего давления различия не столь велики, как для объемных коэффициентов.

Объемные коэффициенты псевдометанола также больше, чем реальной жидкости, но компенсация их изменений в уравнении (8) приводит к тому, что внутреннее давление псевдометанола оказывается меньшим, чем реальной жидкости. Справедливости ради следует сказать, что в случае  $\pi$  (6), (7) это различие не превышает 2 %, тогда как  $\alpha_p$  и  $\beta_T$  для этого случая различаются на 10 и 12 %.

Следует обратить внимание на интересную особенность зависимостей  $\pi(n)$  в ряду  $n = 0—12$  (см. таблицу). Величины  $\pi$  (5) и (7) монотонно увеличиваются с ростом  $n$ . В этом случае внутреннее давление псевдодоводы меньше, чем внутреннее давление любого из жидких  $n$ -спиртов. Значение  $\pi$  (6), (7) резко уменьшается от  $n = 0$  к  $n = 1$  и далее при  $n \geq 2$  увеличивается почти с постоянным вкладом метиленовой группы, причем внутреннее давление псевдодоводы остается бóльшим, чем любого из жидких  $n$ -спиртов. Интуиция подсказывает, что первый вариант выглядит более предпочтительным.

Внутреннее давление сопоставляют с плотностью энергии когезии жидкости ( $p$ ) [ 5, 7, 16—18 ], которую рассчитывают из соотношения

$$p = (\Delta H - RT)/V, \quad (9)$$

где  $\Delta H$  — теплота испарения;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $V$  — молярный объем.

Для гомологического ряда  $n$ -спиртов справедливы соотношения [ 12 ]:

$$\Delta H \text{ (кДж/моль)} = 33,11 + 4,771n, \quad n = 1—8, \quad (10)$$

$$V \text{ (см}^3\text{/моль)} = 25,37 + 16,668n, \quad n = 2—8. \quad (11)$$

Рассчитанные по (9) с учетом (10) и (11) величины  $p$  также приведены в таблице.\* В отличие от  $\pi$  плотность энергии когезии псевдодоводы примерно в 2 раза меньше, чем реальной жидкости. Метанол включен в ряд (10). Однако за счет того, что молярный объем псевдометанола на 3 % больше, чем метанола, плотность энергии когезии псевдометанола оказывается на 3 % меньше.

\* В [ 18 ] плотность энергии когезии рассчитывали из теплоты конденсации, так что  $p$  получилась со знаком минус. Непонятно, как в этом случае быть с ключевым параметром теории Гильдебранда — параметром растворимости, который, как известно, равен  $\sqrt{p}$ .

Молярная теплота испарения и молярный объем жидкостей гомологического ряда относятся к свойствам с неограниченным фактором емкости [ 12, 19 ]. В [ 12 ] они обозначены буквой  $Z$ . На примере  $Z = \Delta H$  показано, что удельная (массовая) характеристика  $z = Z/M$  относится к свойствам, обладающим ограниченным фактором емкости, т.е. для  $z$  справедливо уравнение (3). Плотность энергии когезии, рассчитываемая по (9), также относится к удельным (но объемным) свойствам. Выполняется ли (3) для  $p$ ? Проверка показывает, что выполняется:

$$p = (295 \pm 1)(1 - X_m) + (1297 \pm 4)X_m, \quad s_f = 2 \text{ Дж/см}^3, \quad n = 2-12. \quad (12)$$

Значение  $p = 1297 \text{ Дж/см}^3$  при  $X_m = 1$  согласуется с  $p = 1207 \text{ Дж/см}^3$ , приводимым в таблице.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карцев В.Н., Забелин В.А. // Журн. физ. химии. – 1978. – **52**, № 8. – С. 2113 – 2114.
2. Barton A.F.M. // J. Chem. Ed. – 1971. – **48**, N 3. – P. 156 – 162.
3. Ramos Moura J.J. // J. Solut. Chem. – 1989. – **18**, N 10. – P. 957 – 975.
4. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 94 – 98.
5. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // Там же. – С. 99 – 102.
6. Карцев В.Н. // Там же. – № 5. – С. 877 – 882.
7. Колкер А.М., Королев В.П., Батов Д.В. // Там же. – 2005. – **46**, № 5. – С. 959 – 962.
8. Diaz Pena M., Tardajos G. // J. Chem. Thermodyn. – 1979. – **11**, N 5. – P. 441 – 445.
9. Карцев В.Н., Цепулин В.В., Штыкова Л.С. // Журн. физ. химии. – 2000. – **74**, № 12. – С. 2158 – 2161.
10. Королев В.П. // Там же. – 2005. – **79**, № 9. – С. 1717 – 1720.
11. Mehta S.K., Chauhan R.K. // J. Solut. Chem. – 1997. – **26**, N 3. – P. 295 – 308.
12. Королев В. П. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 2. – С. 303 – 310.
13. Sakurai M., Nakagawa T. // J. Chem. Thermodyn. – 1984. – **16**, N 2. – P. 171 – 174.
14. Абросимов В.К., Иванов Е.В. Вода в неводных растворителях: состояние и сольватация / Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. ("Проблемы химии растворов") / Отв. ред. акад. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2003.
15. Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 5. – С. 847 – 854.
16. Dack M.R.J. // Austral. J. Chem. – 1975. – **28**, N 8. – P. 1643 – 1648.
17. Dack M.R.J. // Chem. Soc. Rev. – 1975. – **4**. – P. 211 – 218.
18. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 887 – 893.
19. Татевский В.К., Бендерский В.А., Яровой С.С. Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов. – М.: Гостоптехиздат, 1960.