

УДК 541.8

**ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКОФАЗНОЙ СМЕСИ  
{ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ+ТРЕТ-БУТАНОЛ}  
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 278,15—348,15 К И ДАВЛЕНИЙ 0,1—100 МПа.  
I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ,  
ИЗБЫТОЧНЫЕ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ**

**Г.И. Егоров, Д.М. Макаров**

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*  
E-mail: gie@isc-ras.ru

*Статья поступила 23 января 2013 г.*

Измерены плотности  $\rho$  и коэффициенты сжимаемости  $k = \Delta V/V_0$  бинарной смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} в интервале температур 278,15—323,15 К и давлений 0,1—100 МПа во всей области составов жидкофазного состояния. Найдено, что коэффициенты сжимаемости  $k$  смеси увеличиваются как с ростом концентрации *трет*-бутанола, так и с ростом температуры и давления. Рассчитаны избыточные молярные объемы смеси, кажущиеся, парциальные молярные объемы и предельные парциальные молярные объемы компонентов. Показано, что величины избыточных молярных объемов смеси отрицательны и с ростом давления уменьшаются. Избыточные молярные объемы описаны уравнением Редлиха—Кистера. Парциальные молярные объемы этиленгликоля резко уменьшаются в области больших концентраций *трет*-бутанола. Зависимости парциальных молярных объемов этиленгликоля характеризуются наличием области температурной инверсии. Обнаружена "отрицательная сжимаемость" предельных парциальных объемов этиленгликоля.

**Ключевые слова:** этиленгликоль, *трет*-бутанол, высокое давление, коэффициенты сжимаемости, избыточные молярные объемы, парциальные молярные объемы.

#### ВВЕДЕНИЕ

В изменении объемных свойств любой жидкофазной бинарной смеси отражаются все взаимодействия между молекулами, все различия в упаковке компонентов, участвующих в образовании смеси. При наличии хотя бы у одного компонента развитой сетки водородных связей свойства смеси изменяются по-особенному. Известно, что растворители с пространственной сеткой Н-связей характеризуются наличием некоторых свойств, а именно: относительно большого свободного объема, небольших по величине коэффициентов изотермической сжимаемости и объемного термического расширения, высокой вязкости, сильно зависящей от температуры и т.д. К растворителям с развитой пространственной сеткой водородных связей, наряду с водой и некоторыми другими растворителями, относят и этиленгликоль [ 1—11 ]. Его высокая ассоциация [ 12, 13 ], хорошая смешиваемость с растворителями, характеризующимися наличием водородных связей, малая величина свободной энергии переноса инертных растворенных веществ из воды [ 14 ], наличие процесса мицеллообразования поверхностно-активных веществ [ 15 ], возможность пребывания в состоянии переохлаждения [ 10, 16 ] и многие другие свойства позволяют характеризовать этиленгликоль как интересный водный аналог, хотя очевидно, что и вода, и этиленгликоль по многим их микро- и макроскопическим свойствам отличаются.

Этиленгликоль (этандиол, ЭГ) имеет развитую сетку Н-связей, но в отличие от воды водородные связи у него могут быть межмолекулярными и внутримолекулярными. Наличие более слабой внутримолекулярной водородной связи в ЭГ [2, 4—7] приводит к тому, что число межмолекулярных водородных связей в его жидком состоянии, приходящихся на одну молекулу, меньше, чем у воды [4—7, 10, 17—18], т.е. даже теоретически возможная тетраэдрическая структура у ЭГ *a priori* была бы "дефектной" из-за имеющегося этиленового углеводородного каркаса —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—. Так как у этиленгликоля число слабо полярных метиленовых групп равно числу полярных гидроксильных групп, это значит, что его свойства находятся, прежде всего, под сильным влиянием взаимодействий водородных связей. Известно [5, 16, 17], что молекула ЭГ может образовывать 27 теоретически возможных конформера. Из них в жидкой фазе выделены 3 наиболее стабильных. В жидком растворителе при обычных условиях более 90 % молекул в равновесии находятся в виде *гош*-конформации (свернутая форма) [6, 7, 10], и внутримолекулярное образование водородной связи играет главную роль в стабилизации *гош*-конформеров по сравнению с *транс*-конформерами (развернутая форма). Все гидроксильные группы в молекуле участвуют в образовании Н-связей. Около 50 % молекул принимают участие в образовании внутримолекулярной водородной связи [5]. Наиболее вероятная локальная молекулярная структура в жидком этиленгликоле образована тремя самыми близкими соседями, образующими три межмолекулярные водородные связи [4—6].

*трет*-Бутанол (третичный бутиловый спирт, ТБС), молекулы которого имеют в своем составе три метильные группы —CH<sub>3</sub>, способные проявить в системе с водородными связями сольвофобные эффекты, т.е. приводить к усилению взаимодействия между молекулами растворителя в своей сольватной оболочке (в смесях с водой группы —CH<sub>3</sub> являются ответственными за проявление гидрофобного эффекта), и одну гидрофильную группу —ОН, способную образовывать водородные связи как с молекулами ЭГ, так и с ТБС. Молекула *трет*-бутанола является в некотором роде модельной, ее можно рассматривать как производную метанола, где атомы водорода заменены на метильные группы. Молекулы ТБС в собственном окружении способны образовывать как сильные межмолекулярные водородные связи, в образовании которых участвуют гидроксильные группы соседних молекул, так и слабые водородные связи. В образовании слабых Н-связей, возможно, могут принимать участие атом кислорода гидроксильной группы с атомами водорода группы —CH<sub>3</sub> [18, 19]. Кроме того, следует ожидать, что занимающие большой объем в окрестностях молекулы ТБС три метильные группы —CH<sub>3</sub> способны создать дефицит свободного пространства, приводящий к ослаблению взаимодействия гидроксильных групп ТБС и большему проявлению взаимодействия метиловых групп. *трет*-Бутанол, как многие спирты, формирует водородосвязанные цепи из молекул [20—26], и у метильных групп, окружающих углеродный каркас и взаимоориентированных между собой, возможно, проявляется собственная структура. Структурированные метильные группы образуют своеобразный "коккон", который может стабилизировать образовавшуюся цепь.

Ранее [27] мы исследовали объемные свойства бинарной жидкофазной смеси {этиленгликоль+*трет*-бутанол} при атмосферном давлении, но сведений изучения этой системы при повышенных давлениях в литературе нами не обнаружено, хотя работы по изучению воздействия высокого давления на объемные свойства индивидуальных растворителей проводились [28—35].

В связи с вышеизложенным, вызывает интерес исследование смеси этих двух растворителей в широкой области давлений, температур и по всему диапазону составов. Данная работа является продолжением наших исследований по изучению объемных свойств с различной природой взаимодействия бинарных систем как функции состава, температуры и давления [36—45].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные этиленгликоль (содержание основного вещества 99,8 %) и *трет*-бутанол (содержание основного вещества 99,5 %) очищали двойной перегонкой по рекомендациям [36, 37] и хранили над вакуумом. Содержание воды в растворителях, определенное методом Фишера,

не превышало в этиленгликоле 0,02 мас.% (или  $6 \cdot 10^{-5}$  мол.дол.), в *трет*-бутаноле 0,015 мас.% (или  $3,6 \cdot 10^{-5}$  мол.дол.). Смеси готовили гравиметрическим способом с точностью 0,001 из дегазированных растворителей, их приготовление, измерение плотностей и коэффициентов сжимаемости осуществляли без контакта растворов с атмосферным воздухом. Для измерения каждого состава бинарной смеси готовили объем раствора около 200 мл. Общая погрешность при приготовлении состава смеси составляла не более  $8 \cdot 10^{-5}$  мол.дол. Исследования проводили только со свежеприготовленными растворами. В связи с замерзанием *трет*-бутанола (при атмосферном давлении  $T_{\text{зам}} = 298,65$  К) в пределах исследуемых интервалов температур и давлений измерения проводили при ограниченных параметрах состояния.

Измерения плотностей ( $\rho$ ) при атмосферном давлении проводили с использованием вибрационного плотномера "Anton Paar" DMA-4500 с U-образной колеблющейся трубкой. Плотномер оборудован встроенным термостатом с двумя платиновыми термометрами (Pt 100). Воспроизводимость температуры (стандартное отклонение) составляла 0,01 К. Перед каждым экспериментом плотномер калибровали бидистиллированной водой и сухим воздухом. Загрузку в измерительную ячейку плотномера исследуемым раствором осуществляли самотеком. Загружаемую смесь предварительно нагревали на несколько градусов выше температуры измерения плотности во избежание образования газовых микропузырьков в растворителе. Плотность каждого состава измеряли несколько раз. Воспроизводимость плотности (стандартное отклонение) составляла  $1 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>. Измерения плотности проводили в интервале температур 278—323,15 К при пяти их значениях (278,15, 288,15, 298,15, 308,15 и 323,15 К). Максимальная погрешность температуры при измерении плотности не превышала 0,03 К. Суммарная погрешность при измерении плотности не превышала  $5 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>. Методика работы подробно описана ранее [33].

Измерения коэффициентов сжимаемости  $k$  проводили на установке, описанной ранее [33, 48—51], с использованием разгруженных от внешнего давления пьезометров постоянного объема. Воспроизводимость коэффициентов сжимаемости, например, воды при 100 МПа в серии из четырех измерений находится в пределах  $5 \cdot 10^{-5}$ . Погрешность измерения давления составляла 0,02 %, погрешность поддержания температуры при измерении сжимаемости составляла 0,02 К. Максимальная суммарная погрешность в определении величины  $k$  смеси {этиленгликоль+*трет*-бутанол} не превышает  $2 \cdot 10^{-4}$ . Подробно методика работы описана ранее [33, 48, 52].

#### РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Коэффициенты сжимаемости  $k$  представлены выражением

$$k = (v_0 - v) / v_0 = (\rho - \rho_0) / \rho, \quad (1)$$

где  $v_0$ ,  $\rho_0$  и  $v$ ,  $\rho$  — удельные объемы и плотности смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} соответственно, при атмосферном давлении ( $p_0 = 0,101$  МПа) и давлении  $p$ . Измеренные коэффициенты сжимаемости смеси приведены в табл. 1.

Избыточные мольные объемы  $V_m^E$  смеси

$$V_m^E = V_m - x_1 V_1^o - x_2 V_2^o, \quad (2)$$

где  $V_m$  — мольный объем смеси;  $V_1^o$ ,  $x_1$ , и  $V_2^o$ ,  $x_2$  — мольный объем чистого компонента и его мольная доля (индекс 1 относится к этиленгликолю, индекс 2 — к *трет*-бутанолу) находили непосредственно из экспериментальных данных по выражению

$$V_m^E = x_1 M_1 (1 / \rho - 1 / \rho_1) + x_2 M_2 (1 / \rho - 1 / \rho_2), \quad (3)$$

где  $M_1$ ,  $\rho_1$  и  $M_2$ ,  $\rho_2$  — молярные массы, плотности этиленгликоля и *трет*-бутанола соответственно;  $\rho$  — плотность смеси. Погрешность в определении избыточных мольных объемов при атмосферном давлении составила не более  $\pm 0,02$  см<sup>3</sup>/моль, при повышении давления возрастала до  $\pm 0,05$  см<sup>3</sup>/моль.

Коэффициенты сжимаемости  $k$  и плотности при атмосферном давлении  $\rho$  смеси  
 {этиленгликоль (1) + трет-бутанол (2)} в интервалах температур 278,15—323,15 К  
 и давлений 0,1—100 МПа

$x_2$	$T, K$	$\rho, \text{г/см}^{-3}$	$k \cdot 10^2$ при $p, \text{МПа}$				
			10,0	25,0	50,0	75,0	100,0
1	2	3	4	5	6	7	8
0,00000	278,15	1,12369 <sup>a</sup>	0,347	0,866	1,655	2,351	2,955
	288,15	1,11681	0,358	0,886	1,690	2,400	3,015
	298,15	1,10983	0,363	0,893	1,711	2,447	3,100 3,13 [ 69 ];
					1,692 [ 69 ]		3,115 [ 33 ] 3,135 <sup>c</sup> [ 70 ];
					1,679 [ 33 ]		3,03 <sup>d</sup> [ 71 ]
	308,15	1,10281	0,372	0,915	1,755	2,515	3,194
0,01495	323,15	1,09213	0,391	0,961	1,848	2,655	3,383
	278,15	1,11640	0,356	0,884	1,689	2,399	3,014
	288,15	1,10952	0,363	0,901	1,723	2,452	3,089
	298,15	1,10256	0,372	0,914	1,750	2,503	3,171
	308,15	1,09551	0,379	0,934	1,793	2,571	3,268
	323,15	1,08477	0,397	0,982	1,889	2,710	3,447
0,04913	278,15	1,10004	0,370	0,909	1,740	2,484	3,142
	288,15	1,09307	0,380	0,930	1,779	2,542	3,221
	298,15	1,08602	0,387	0,945	1,812	2,602	3,316
	308,15	1,07893	0,396	0,969	1,861	2,675	3,411
	323,15	1,06810	0,419	1,033	1,983	2,838	3,600
	0,07072	278,15	1,08983	0,382	0,932	1,784	2,552
288,15		1,08287	0,390	0,953	1,824	2,613	3,320
298,15		1,07572	0,396	0,965	1,853	2,667	3,407
308,15		1,06854	0,409	0,997	1,913	2,749	3,506
323,15		1,05763	0,434	1,069	2,047	2,924	3,701
0,09781		278,15	1,07730	0,397	0,962	1,841	2,639
	288,15	1,07020	0,406	0,986	1,886	2,701	3,433
	298,15	1,06313	0,416	1,006	1,924	2,761	3,516
	308,15	1,05610	0,428	1,039	1,987	2,849	3,624
	323,15	1,04494	0,451	1,112	2,127	3,034	3,832
	0,14068	278,15	1,05829	0,419	1,012	1,935	2,776
288,15		1,05129	0,431	1,044	1,991	2,846	3,609
298,15		1,04416	0,443	1,072	2,046	2,925	3,710
308,15		1,03693	0,457	1,108	2,112	3,014	3,815
323,15		1,02589	0,483	1,186	2,260	3,212	4,043
0,23195		278,15	1,01946	0,470	1,131	2,151	3,069
	288,15	1,01239	0,484	1,168	2,217	3,151	3,972
	298,15	1,00509	0,498	1,206	2,288	3,249	4,087
	308,15	0,99776	0,515	1,251	2,375	3,371	4,239
	323,15	0,98643	0,546	1,335	2,535	3,592	4,506
	0,32678	278,15	0,98223	0,528	1,263	2,390	3,393
288,15		0,97491	0,541	1,307	2,470	3,490	4,369
298,15		0,96745	0,559	1,352	2,554	3,605	4,505
308,15		0,96040	0,577	1,404	2,656	3,749	4,685
323,15		0,94890	0,612	1,491	2,824	3,991	4,993

## О к о н ч а н и е т а б л. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
0,40675	278,15	0,95391	0,574	1,376	2,594	3,664	4,587
	288,15	0,94632	0,591	1,428	2,688	3,782	4,708
	298,15	0,93869	0,611	1,482	2,789	3,915	4,862
	308,15	0,93111	0,633	1,540	2,899	4,066	5,042
	323,15	0,91932	0,680	1,649	3,102	4,351	5,397
0,46429	278,15	0,93523	0,609	1,458	2,741	3,858	4,811
	288,15	0,92749	0,627	1,517	2,847	3,983	4,927
	298,15	0,91956	0,649	1,576	2,958	4,137	5,111
	308,15	0,91167	0,680	1,650	3,088	4,303	5,296
	323,15	0,89975	0,724	1,756	3,295	4,608	5,693
0,54635	278,15	0,90938	0,654	1,567	2,942	4,133	5,141
	288,15	0,90150	0,682	1,648	3,082	4,298	5,295
	298,15	0,89406	0,710	1,726	3,223	4,475	5,482
	308,15	0,88610	0,743	1,800	3,357	4,655	5,700
	323,15	0,87344	0,796	1,923	3,588	4,987	6,119
0,59877	278,15	0,89413					
	288,15	0,88630	0,720	1,743	3,249	4,506	5,516
	298,15	0,87862	0,753	1,829	3,400	4,693	5,707
	308,15	0,87045	0,788	1,908	3,543	4,888	5,980
	323,15	0,85768	0,847	2,034	3,780	5,233	6,395
0,67850	278,15	0,87224					
	288,15	0,86424					
	298,15	0,85579					
	308,15	0,84770	0,851	2,067	3,818	5,224	6,340
	323,15	0,83483	0,916	2,191	4,058	5,604	6,828
0,78907	278,15	0,84504					
	288,15	0,83656					
	298,15	0,82777					
	308,15	0,81900					
	323,15	0,80511	1,036	2,450	4,520	6,142	7,462
0,87505	278,15	0,82520					
	288,15	0,81656					
	298,15	0,80757					
	308,15	0,79816					
	323,15	0,78344	1,132	2,700	4,906	6,583	7,990
0,94614	298,15	0,79193					
	308,15	0,78217					
	323,15	0,76675	1,240	2,915	5,229	6,978	8,422
1,00000	298,15	0,78055 <sup>b</sup>					
	308,15	0,77022					
	323,15	0,75403	1,343	3,122	5,526	7,360	8,859

<sup>a</sup> Погрешность при измерении внешних параметров и экспериментальных величин:  $T$  (0,03 К),  $p$  (0,02 % МПа),  $x_2$  ( $5 \cdot 10^{-5}$  мол. дол.),  $\rho$  ( $5 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>),  $k$  ( $1 \cdot 10^{-4}$ ).

<sup>b</sup> Значения были рассчитаны экстраполяцией к  $x_1 \rightarrow 1$  в предположении гомогенности смеси во всем интервале составов.

<sup>c</sup> При 101,3 МПа.

<sup>d</sup> При 98,13 МПа.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты  $A_i$  и стандартные отклонения  $\sigma(A_i)$  и  $\sigma V_m^E$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) в уравнениях для описания избыточного мольного объема в смеси {этиленгликоль (1)—трет-бутанол (2)} при 323,15 К и в интервале давлений от 0,1 до 100 МПа

Параметр	$p$ , МПа					
	0,10	10,0	25,0	50,0	75,0	100,0
$A_0$	-3,515	-2,750	-1,902	-1,046	-0,663	-0,285
$\sigma(A_0)$	0,042	0,044	0,044	0,048	0,043	0,044
$A_1$	0,370	0,154	-0,210	-0,339	-0,183	-0,640
$\sigma(A_1)$	0,164	0,173	0,172	0,190	0,171	0,172
$A_2$	-2,830	-2,616	-2,020	-2,083	-2,350	-2,009
$\sigma(A_2)$	0,568	0,601	0,595	0,656	0,591	0,596
$A_3$	-2,500	-2,616	-2,338	-1,638	-2,216	-0,430
$\sigma(A_3)$	0,686	0,726	0,719	0,793	0,715	0,720
$A_4$	6,856	6,786	5,340	4,970	6,528	4,920
$\sigma(A_4)$	1,616	1,709	1,694	1,868	1,683	1,696
$A_5$	2,977	3,086	2,467	1,713	1,685	-0,053
$\sigma(A_5)$	0,656	0,694	0,688	0,759	0,684	0,689
$A_6$	-6,185	-5,885	-4,714	-4,155	-4,898	-3,131
$\sigma(A_6)$	1,230	1,301	1,290	1,422	1,282	1,291
$\sigma V^E$	0,009	0,013	0,009	0,011	0,009	0,010

Величины избыточных мольных объемов  $V_m^E$  были описаны уравнением Редлиха—Кистера [ 53 ]

$$V_m^E = x_2(1-x_2) \sum_{i=0}^{i=n} A_i(1-2x_2)^i. \quad (4)$$

Стандартное отклонение  $\sigma$  рассчитывали как

$$\sigma = \left[ \sum (V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E)^2 / (N - (n+1)) \right]^{1/2}, \quad (5)$$

где  $N$  — общее число экспериментальных точек;  $(n+1)$  — число используемых коэффициентов ( $A_i$ ) уравнения (4). В работе применяли полином 6-ой степени, обоснование такой степени уравнения приведено ниже (см. комментарий к табл. 5). Рассчитанные коэффициенты  $A_i$  и среднеквадратичные отклонения  $\sigma$  для каждой температуры приведены в табл. 2.

Кажущиеся мольные объемы этиленгликоля  $V_{\phi,1}$  и кажущиеся мольные объемы ТБС  $V_{\phi,2}$  для каждой изотермы находили непосредственно из экспериментальных данных по выражениям:

$$V_{\phi,1} = \frac{(V_m - x_2 V_2^o)}{x_1} = \frac{(\rho_2 - \rho)x_2 M_2}{x_1 \rho \rho_2} + \frac{M_1}{\rho}, \quad (6)$$

$$V_{\phi,2} = \frac{(V_m - x_1 V_1^o)}{x_2} = \frac{(\rho_1 - \rho)x_1 M_1}{x_2 \rho \rho_1} + \frac{M_2}{\rho}. \quad (7)$$

Парциальные мольные объемы этиленгликоля  $\bar{V}_1$  и трет-бутанола  $\bar{V}_2$  находили по уравнениям (8) и (9):

$$\bar{V}_1 = V_m - x_2(\partial V_m / \partial x_2) = M_1(1/\rho - w_2 \partial(1/\rho) / \partial w_2), \quad (8)$$

$$\bar{V}_2 = V_m - x_1(\partial V_m / \partial x_1) = M_2(1/\rho - w_1 \partial(1/\rho) / \partial w_1), \quad (9)$$

где  $w_i$  — массовая доля  $i$ -го компонента в смеси. Для получения производных  $(\partial(1/\rho)/\partial w_i)$  зави-

симости плотности от массовой доли были описаны полиномом 4-й степени и продифференцированы. Рассчитанные парциальные мольные объемы  $\bar{V}_1$  и  $\bar{V}_2$  приведены в табл. 3 и 4.

Кроме того, парциальные мольные объемы при 323,15 К, при которой плотности и сжимаемости измерены во всем интервале составов, находили по уравнениям:

$$\bar{V}_1 = V_1^o + V_m^E - x_2(\partial V_m^E / \partial x_2), \quad (10)$$

$$\bar{V}_2 = V_2^o + V_m^E + (1-x_2)(\partial V_m^E / \partial x_2). \quad (11)$$

Дифференцирование уравнения (4) относительно  $x_2$  в комбинации результатов дифференцирования с уравнениями (10) и (11) приводит к следующим уравнениям для расчета парциальных мольных объемов:

$$\bar{V}_1 = V_1^o + x_2^2 \sum_{i=0}^{i=n} A_i (1-2x_2)^i + 2x_2^2 (1-x_2) \sum_{i=0}^{i=n} A_i (i)(1-2x_2)^{i-1}, \quad (12)$$

$$\bar{V}_2 = V_2^o + (1-x_2)^2 \sum_{i=0}^{i=n} A_i (1-2x_2)^i - 2x_2 (1-x_2) \sum_{i=0}^{i=n} A_i (i)(1-2x_2)^{i-1}. \quad (13)$$

Величины  $\bar{V}_1$  и  $\bar{V}_2$ , полученные по уравнениям (8) и (12), (9) и (13) соответственно, отличаются друг от друга не более чем на 0,8 % во всем интервале составов.

Предельные парциальные мольные объемы *трет*-бутанола в этиленгликоле  $\bar{V}_2^\infty$  были найдены линейной экстраполяцией соответствующих кажущихся мольных объемов, найденных по уравнениям (6), (7): экстраполяция  $V_{\phi,2}$  к  $x_2 \rightarrow 0$  приводит к искомой величине  $\bar{V}_2^\infty$ . Экстраполяцию соответствующих кажущихся мольных объемов  $V_{\phi,2}$  проводили в интервале  $x_2 = 0,01495 \div 0,09781$  по четырем точкам. Погрешность в определении величин  $\bar{V}_2^\infty$  составила не более  $\pm 0,05 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Результаты аналогичной процедуры нахождения предельных парциальных мольных объемов этиленгликоля в *трет*-бутаноле  $\bar{V}_1^\infty$ , технически возможного только при 323,15 К, оказались найденными с большой погрешностью из-за малого количества проработанных составов области малых добавок ЭГ в ТБС, и в дальнейшем рассмотрении они не учитывались.

Поэтому для 323,15 К предельные парциальные мольные объемы этиленгликоля в *трет*-бутаноле  $\bar{V}_1^\infty$  и *трет*-бутанола в воде  $\bar{V}_2^\infty$  были получены из уравнений (12) и (13).

При  $x_2 = 1$  уравнение (12) принимает вид

$$\bar{V}_1 = V_1^o + \sum_{i=0}^{i=n} A_i (-1)^i, \quad (14)$$

а при  $x_2 = 0$  уравнение (13) выглядит так:

$$\bar{V}_2 = V_2^o + \sum_{i=0}^{i=n} A_i. \quad (15)$$

Для вычисления использовали уравнение 6-й степени. Подбор степени уравнения осуществляли на основе анализа отклонений величин предельных парциальных мольных объемов  $\bar{V}_1^\infty$  и  $\bar{V}_2^\infty$  при атмосферном давлении, рассчитанных по формулам (14) и (15), и величин  $\bar{V}_1^\infty$  и  $\bar{V}_2^\infty$ , найденных нами ранее [27] на основе линейной экстраполяции кажущихся мольных объемов  $V_{\phi,i}$ , где экстраполяцию проводили в интервале  $x_1 = 0,00380 \div 0,10686$  по семи точкам и в интервале  $x_2 = 0,00193 \div 0,07072$  по девяти точкам. В табл. 5 приведено сравнение этих отклонений. Как видно из этой таблицы, максимально приближенные величины  $\bar{V}_1^\infty$  и  $\bar{V}_2^\infty$  к данным [27], это результаты, полученные с применением уравнений 6-й степени, которые и приведены в табл. 6.

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, в термодинамических свойствах смеси *трет*-бутанола с водой наиболее ярко проявляются гидрофобные эффекты, так как молекула ТБС является в некотором плане мо-

Т а б л и ц а 3

Парциальные мольные объемы этиленгликоля  $\bar{V}_1$  (см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>) в смеси {этиленгликоль (1) + трет-бутанол (2)} в интервале температур от 278,15 до 323,15 К и давлений от 0,1 до 100 МПа

$x_2$	$T, K$	$\bar{V}_1$ при $p, MPa$						$x_2$	$T, K$	$\bar{V}_1$ при $p, MPa$					
		0,10	10,0	25,0	50,0	75,0	100,0			0,10	10,0	25,0	50,0	75,0	100,0
0,00000	278,15	55,24	55,04	54,76	54,32	53,94	53,60	0,40675	278,15	54,81	54,71	54,51	54,16	53,82	53,47
	288,15	55,58	55,38	55,08	54,64	54,24	53,90		288,15	55,11	54,97	54,77	54,42	54,07	53,72
	298,15	55,93	55,72	55,43	54,97	54,56	54,19		298,15	55,42	55,28	55,08	54,74	54,39	54,03
	308,15	56,28	56,07	55,77	55,29	54,87	54,48		308,15	55,73	55,61	55,41	55,05	54,68	54,31
	323,15	56,83	56,61	56,29	55,78	55,32	54,91		323,15	56,19	56,04	55,81	55,43	55,05	54,67
0,01495	278,15	55,23	55,05	54,76	54,32	53,94	53,61	0,46429	278,15	54,74	54,63	54,44	54,11	53,79	53,47
	288,15	55,58	55,38	55,08	54,63	54,24	53,89		288,15	55,03	54,91	54,74	54,43	54,10	53,76
	298,15	55,92	55,72	55,42	54,96	54,55	54,19		298,15	55,33	55,28	55,11	54,80	54,46	54,09
	308,15	56,28	56,07	55,77	55,29	54,86	54,48		308,15	55,63	55,55	55,37	55,05	54,70	54,34
	323,15	56,83	56,61	56,28	55,78	55,32	54,91		323,15	56,05	55,92	55,72	55,39	55,01	54,65
0,04913	278,15	55,22	55,03	54,75	54,31	53,93	53,60	0,54635	278,15	54,74	54,51	54,33	54,05	53,77	53,51
	288,15	55,56	55,36	55,07	54,63	54,23	53,89		288,15	55,01	54,94	54,83	54,58	54,28	53,90
	298,15	55,91	55,71	55,42	54,96	54,55	54,18		298,15	55,20	55,36	55,27	55,03	54,68	54,23
	308,15	56,27	56,06	55,76	55,29	54,86	54,48		308,15	55,45	55,40	55,29	55,03	54,69	54,34
	323,15	56,82	56,60	56,27	55,77	55,31	54,90		323,15	55,83	55,74	55,59	55,35	54,98	54,64
0,07072	278,15	55,20	55,01	54,73	54,30	53,92	53,58	0,59877	278,15	54,73					
	288,15	55,54	55,35	55,06	54,62	54,22	53,87		288,15	54,97	54,96	54,89	54,71	54,41	54,00
	298,15	55,89	55,70	55,41	54,96	54,54	54,17		298,15	55,14	55,50	55,48	55,31	54,93	54,38
	308,15	56,26	56,05	55,75	55,29	54,86	54,47		308,15	55,35	55,30	55,24	55,03	54,69	54,34
	323,15	56,81	56,59	56,26	55,77	55,31	54,90		323,15	55,65	55,60	55,50	55,31	54,95	54,64
0,09781	278,15	55,18	54,98	54,70	54,28	53,89	53,55	0,67850	278,15	54,74					
	288,15	55,52	55,33	55,05	54,61	54,21	53,85		288,15	54,94					
	298,15	55,87	55,67	55,39	54,94	54,53	54,15		298,15	55,09					
	308,15	56,22	56,01	55,71	55,25	54,83	54,44		308,15	55,19	55,10	55,15	55,05	54,71	54,37
	323,15	56,77	56,56	56,24	55,74	55,29	54,89		323,15	55,31	55,37	55,38	55,29	54,93	54,67
0,14068	278,15	55,11	54,91	54,64	54,23	53,84	53,49	0,78907	278,15	54,69					
	288,15	55,44	55,25	54,98	54,55	54,15	53,79		288,15	54,83					
	298,15	55,79	55,59	55,31	54,87	54,46	54,08		298,15	54,90					
	308,15	56,14	55,93	55,64	55,19	54,77	54,38		308,15	54,83					
	323,15	56,68	56,47	56,16	55,67	55,23	54,83		323,15	54,67	54,93	55,17	55,20	54,93	54,76
0,23195	278,15	54,99	54,82	54,57	54,17	53,79	53,44	0,87505	278,15	54,67					
	288,15	55,31	55,13	54,87	54,47	54,08	53,72		288,15	54,70					
	298,15	55,65	55,45	55,19	54,78	54,38	54,00		298,15	54,73					
	308,15	55,99	55,79	55,53	55,10	54,69	54,30		308,15	54,44					
	323,15	56,52	56,33	56,04	55,57	55,16	54,76		323,15	53,96	54,47	54,94	55,07	54,92	54,85
0,32678	278,15	54,90	54,77	54,54	54,17	53,81	53,45	0,94614	278,15	54,53					
	288,15	55,20	55,04	54,81	54,43	54,06	53,70		288,15	54,00					
	298,15	55,54	55,35	55,11	54,73	54,36	54,00		298,15	53,16	53,92	54,65	54,89	54,84	54,92
	308,15	55,83	55,67	55,44	55,04	54,65	54,26		308,15	54,08					
	323,15	56,33	56,16	55,90	55,48	55,08	54,68		323,15	50,31	51,77	53,07	53,73	54,65	55,53





Т а б л и ц а 5

Предельные парциальные молярные объемы этиленгликоля в трет-бутаноле  $\bar{V}_1^\infty$   
и трет-бутанола в этиленгликоле  $\bar{V}_2^\infty$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) при 323,15 К и 0,101 МПа,  
рассчитанные с применением уравнений разной степени полинома  $i$

Парциальный молярный объем	Данные работы [27]	Степень полинома $i$							
		2	3	4	5	6	7	8	9
$\bar{V}_1^\infty$	50,10	52,07	51,94	51,66	51,37	50,31	50,38	49,48	49,36
$\bar{V}_2^\infty$	93,45	93,70	93,77	93,64	93,74	93,47	93,46	93,35	93,36

Т а б л и ц а 6

Предельные парциальные молярные объемы этиленгликоля в трет-бутаноле  $\bar{V}_1^\infty$   
и трет-бутанола в этиленгликоле  $\bar{V}_2^\infty$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) при 323,15 К и интервале  
давлений от 0,1 до 100 МПа, рассчитанные по уравнениям (14) и (15)  
и экстраполяцией кажущихся молярных объемов  $V_{\phi,i}$

Парциальный молярный объем	Расчет	при $p$ , МПа					
		0,10	10,0	25,0	50,0	75,0	100,0
$\bar{V}_1^\infty$	ур. (14)	50,31	51,77	53,07	53,73	54,65	55,53
	$V_{\phi,1}$ к $x_1 \rightarrow 0$	51,96	53,26	54,25	54,64	55,41	55,60
$\bar{V}_2^\infty$	ур. (15)	93,47	92,89	91,86	90,29	88,97	87,97
	$V_{\phi,2}$ к $x_2 \rightarrow 0$	93,60	92,98	91,93	90,37	89,06	88,05

дельной для исследования такого процесса. Попадание гидрофобной молекулы в воду при комнатной температуре сопровождается уменьшением парциальной молярной энтропии и парциального молярного объема растворенного вещества ( $\Delta\bar{S} < 0$  и  $\Delta\bar{V} < 0$ ), увеличением парциальной теплоемкости ( $\Delta\bar{C}_p > 0$ ) и уменьшением при низкой температуре энтальпии ( $\Delta H < 0$ ) [54—56].

Проявление гидрофобных эффектов на термодинамических свойствах смеси {вода+трет-бутанол} связано прежде всего с особенностями структуры воды [57—63].

Аналогично гидрофобным проявлениям, сольвофобные эффекты возможны в неводных системах. На наш взгляд, сильные проявления сольвофобных эффектов в неводных системах возможны лишь при следующих условиях:

— растворитель должен иметь развитую пространственную сеть сильных межмолекулярных взаимодействий. И трудно представить, что это не сетка водородных связей;

— структура растворителя должна быть строго упорядочена и одинакова во всем объеме, т.е. она не может быть "аморфной";

— растворители должны иметь большой свободный молекулярный объем;

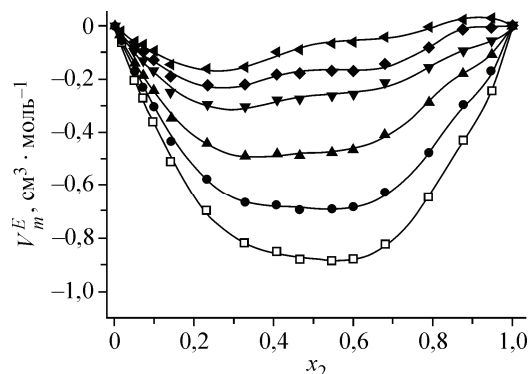
— размеры молекул растворителя во всех их возможных конформационных состояниях должны быть намного меньше межмолекулярного расстояния между ними в образованной структуре;

— возможность постоянного нахождения некоторого среднестатистического количества молекул растворителя (или какой-то части молекулы) не только в узлах единичной структурной ячейки пространственной сетки, но и внутри их;

— объем молекулы растворенного вещества или объемы имеющих "выступающих" у нее частей при измеряемых параметрах состояния должны быть меньше объема образуемой единичной структурной ячейки.

И так как структуры в неводных растворителях по сравнению с водой менее выражены, проявления сольвофобных эффектов по сравнению с гидрофобными очень слабые и обнару-

Рис. 1. Избыточные мольные объемы  $V_m^E$  смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} в зависимости от мольной доли  $x_2$  при 323,15 К и разных давлениях (МПа): □ — 0,1, ● — 10, ▲ — 25 МПа, ▼ — 50, ◆ — 75, ◀ — 100. Точки рассчитаны из эксперимента; линии рассчитаны по уравнению Редлиха—Кистера



жить их довольно трудно. За проявление сольвофобного эффекта можно принять как смещение конформационного равновесия у молекул одного из компонентов смеси, так и результат применения той или иной несовершенной математической обработки экспериментальных данных. Поэтому зачастую к сообщениям об обнаружении сольвофобных эффектов в неводных системах следует относиться осторожно. Хотя этиленгликоль имеет сетку водородных связей и большое свободное пространство, *a priori* сомнительно, что молекула *трет*-бутанола в качестве растворенного вещества может являться шупом для исследования сольвофобных эффектов в этиленгликоле. Более удобным инструментом для такой системы, вероятно, является использование в качестве растворенного вещества инертных газов.

В данной работе из результатов измерения объемных свойств смеси {этиленгликоль + *трет*-бутанол} в широком интервале давлений, температур и составов предлагаются вниманию следующие результаты.

Величины избыточных мольных объемов, как показано на рис. 1, отрицательны: образование смеси ЭГ—ТБС сопровождается либо более сильным межмолекулярным взаимодействием между этиленгликолем и *трет*-бутанолом, либо более эффективной геометрической упаковкой смеси. С ростом давления абсолютная величина  $V_m^E$  уменьшается, словно происходит ослабление взаимодействия между молекулами ЭГ и ТБС. По-видимому, это связано с тем, что влияние давления на ассоциативные равновесия в индивидуальных растворителях ЭГ и ТБС более сильное, чем на образование ассоциатов ЭГ·ТБС. Кроме того, повышение давления, например, при 323,15 К приводит к смещению минимума в область составов с меньшим содержанием *трет*-бутанола в смеси. Аналогичное смещение наблюдается и при понижении температуры в условиях атмосферного давления [ 27 ].

Основным поводом расчета кажущихся мольных объемов этиленгликоля и *трет*-бутанола в данной работе является вычисление предельных парциальных мольных объемов компонентов смеси. По определению, кажущийся мольный объем одного из компонентов в бинарной смеси — это его предполагаемое изменение в смеси, согласно мольной доле, при условии, что мольный объем второго компонента в смеси не изменяется и он равен мольному объему чистого растворителя. Однако отдельное рассмотрение концентрационных зависимостей кажущихся мольных объемов компонентов также полезно, так как не содержит дифференциального вычисления и его анализ позволяет судить о наличии взаимодействия между компонентами смеси в области крайних составов [ 27, 64 ].

На рис. 2 приведены зависимости кажущихся мольных объемов этиленгликоля  $V_{\phi,1}$  и *трет*-бутанола  $V_{\phi,2}$  в смеси при 323,15 К — единственной температуре, при которой измерения были возможны во всем интервале составов и при давлении до 100 МПа без фазовых изменений. Как видно из приведенного рисунка, кажущиеся мольные объемы этиленгликоля  $V_{\phi,1}$  в области составов, близких к  $x_2 \approx 1$ , характеризуются большими изменениями: при низких давлениях происходит резкое уменьшение величины  $V_{\phi,1}$  в этом узком концентрационном интервале составов, рост давления приводит к уменьшению этого падения и при 100 МПа величина  $V_{\phi,1}$  монотонно растет. Величины  $V_{\phi,2}$  с ростом концентрации ТБС увеличиваются, если при атмосферном давлении это происходит во всем интервале составов, то рост давления до 100 МПа приводит к неизменности объема  $V_{\phi,2}$  в области составов  $0,6 < x_2 < 1,0$ .

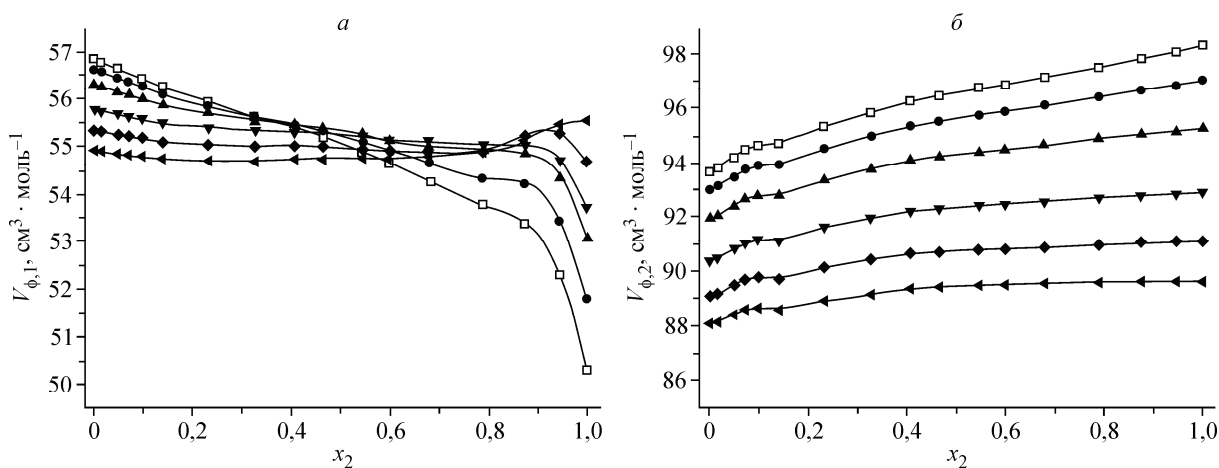


Рис. 2. Кажущиеся мольные объемы этиленгликоля  $V_{\phi,1}$  (а) и *трет*-бутанола  $V_{\phi,2}$  (б) в смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} в зависимости от мольной доли  $x_2$  при 323,15 К и разных давлениях (МПа): □ — 0,1, ● — 10, ▲ — 25, ▼ — 50, ◆ — 75, ◀ — 100

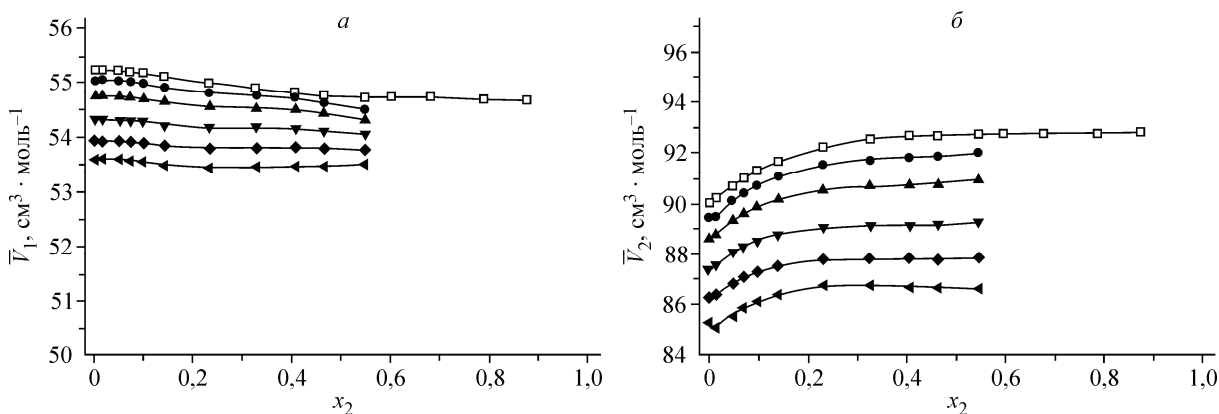


Рис. 3. Парциальные мольные объемы этиленгликоля  $\bar{V}_1$  (а) и *трет*-бутанола  $\bar{V}_2$  (б) в смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} в зависимости от мольной доли  $x_2$  при 278,15 К и разных давлениях (МПа): □ — 0,1, ● — 10, ▲ — 25, ▼ — 50, ◆ — 75, ◀ — 100

Парциальный мольный объем ЭГ  $\bar{V}_1$  при атмосферном давлении с ростом концентрации ТБС, как показано на рис. 3, а—5, а, уменьшается при всех температурах, а рост давления и снижение температуры приводят к уменьшению этой тенденции, означающему, что ЭГ в смеси с ТБС при малых давлениях и высоких температурах занимает еще меньший объем относительно собственного объема в индивидуальном растворителе при тех же параметрах состояния, и это может быть объяснено повышением влияния внутримолекулярной водородной связи в молекуле ЭГ. Кроме того, уменьшение парциального мольного объема ЭГ при малом его содержании в смеси может быть связано с изменениями в структуре *трет*-бутанола, так как уменьшение  $\bar{V}_1$  при  $x_2 > 0,7$  происходит при температуре выше температуры плавления третичного бутанола. Молекулы *трет*-бутанола, находящиеся в растворе при температуре ниже температуры плавления, характеризуются заторможенностью молекулярных движений, возможно даже ограничением степени свободы, что не позволяет образовывать им собственные структуры. Однако, при  $T > 298$  К при составах смеси, близких к  $x_2 = 1$ , величины  $\bar{V}_1$  резко уменьшаются, что связано с образованием собственной структуры ТБС, хотя с ростом температуры среднестатистическая длина формирующихся водородосвязанных цепей из молекул ТБС должна снижаться, но их подвижность будет расти. Как видно, зависимости  $\bar{V}_1 = f(x_2)$  в области со-

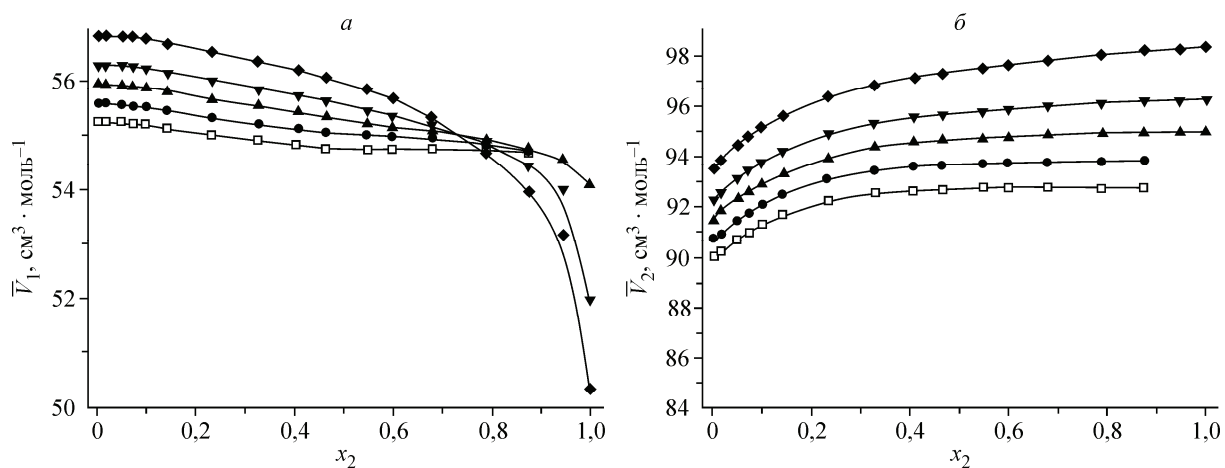


Рис. 4. Парциальные мольные объемы этиленгликоля  $\bar{V}_1$  (а) и *трет*-бутанола  $\bar{V}_2$  (б) в смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} в зависимости от мольной доли  $x_2$  при 0,101 МПа и разных температурах (К):  
 □ — 278,15, ● — 288,15, ▲ — 298,15, ▼ — 308,15, ◆ — 323,15

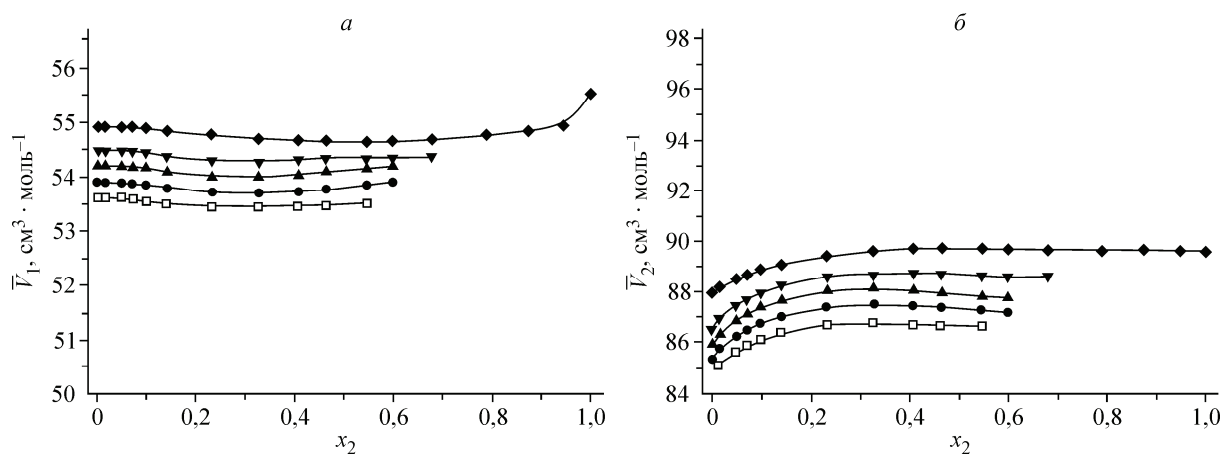


Рис. 5. Парциальные мольные объемы этиленгликоля  $\bar{V}_1$  (а) и *трет*-бутанола  $\bar{V}_2$  (б) в смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} в зависимости от мольной доли  $x_2$  при 100 МПа и разных температурах (К):  
 □ — 278,15, ● — 288,15, ▲ — 298,15, ▼ — 308,15, ◆ — 323,15

ставов с большим содержанием ТБС также характеризуются наличием области температурной инверсии.

Как показано на рис. 3, б—5, б (рисунки приведены в одном масштабе), парциальный мольный объем *трет*-бутанола  $\bar{V}_2$  с ростом содержания ТБС в интервале  $0 < x_2 < 0,2$  увеличивается при всех давлениях и температурах, но повышение давления или понижение температуры приводит к нивелированию этого изменения.

Парциальные мольные объемы при бесконечном разбавлении  $\bar{V}_i^\infty$  являются важными характеристиками, позволяющими исключить контактное взаимодействие растворенных частиц друг с другом. Однако все изменения величины  $\bar{V}_1^\infty$  в значительной степени определяются изменением упаковки растворителя (влиянием растворенного вещества на эту упаковку или влиянием растворителя на состояние и соотношение всех устойчивых при данных параметрах состояния конформеров растворенного вещества).

Как показано на рис. 6, предельный парциальный мольный объем ТБС  $\bar{V}_2^\infty$  с ростом давления уменьшается (как у большинства органических растворителей) при всех температурах,

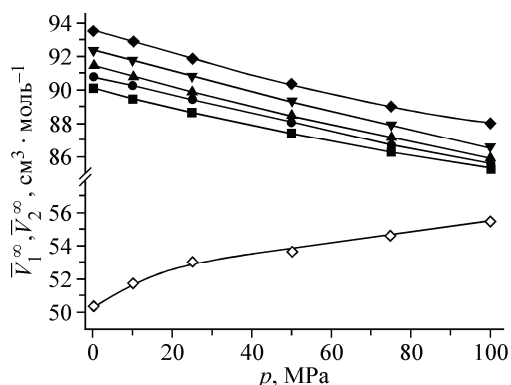


Рис. 6. Предельные парциальные мольные объемы этиленгликоля  $\bar{V}_1^\infty$  ( $\diamond$ ) в *трет*-бутаноле при 323,15 К и предельные парциальные мольные объемы *трет*-бутанола  $\bar{V}_2^\infty$  в этиленгликоле при разных температурах (К):  $\blacksquare$  — 278,15,  $\bullet$  — 288,15,  $\blacktriangle$  — 298,15,  $\blacktriangledown$  — 308,15,  $\blacklozenge$  — 323,15

а предельный парциальный мольный объем этиленгликоля  $\bar{V}_1^\infty$  — увеличивается, т.е. ЭГ в смеси с *трет*-бутанолом при предельно разбавленных концентрациях проявляет расширение при увеличении давления, т.е. "отрицательную сжимаемость". Ранее "отрицательную сжимаемость" предельных парциальных мольных объемов в смесях {вода+*трет*-бутанол} была обнаружена у ТБС [65], в смесях {вода+метилбензол}, {вода+этилбензол}, {вода+пропилбензол} у предельных парциальных мольных объемов алкилбензолов [66, 67], у предельных парциальных объемов аминокислот аланина и глицина в воде [68]. Кроме того, ранее было показано, что смеси {этиленгликоль+*трет*-бутанол} характеризуются "отрицательной расширяемостью" — предельный парциальный мольный объем этиленгликоля  $\bar{V}_1^\infty$  с ростом температуры уменьшается, т.е. ЭГ в смеси испытывает "сжатие" при увеличении температуры.

Если причины, приводящие к проявлению отрицательной сжимаемости и отрицательной расширяемости в водных смесях, связывают с динамикой молекул воды, находящихся в пустотах тетраэдрической структуры воды [45], то в смеси ЭГ—ТБС проявление отрицательной сжимаемости и отрицательной расширяемости ЭГ связано, по-видимому, с конформационными перестройками в смеси. Рост концентрации ТБС в смеси, уменьшение сильной межмолекулярной водородной связи в окружении молекулы ЭГ приводит к тому, что начинает проявляться и доминировать внутримолекулярная водородная связь, приводящая к "сворачиванию" молекулы ЭГ. Возможно, проявлению отрицательной сжимаемости и отрицательной расширяемости ЭГ могут способствовать также и структуры, созданные зигзагообразными Н-связанными цепочками молекул ТБС [20—25]. Такой водородосвязанный каркас может находиться в окружении метильных групп, которые возможно также могут создать некоторую пространственную структуру (более заметную при пониженных температурах). Увеличение давления будет приводить к уплотнению структуры, созданной группами —CH<sub>3</sub> *трет*-бутанола, соответственно к вытеснению находящихся в ней молекул этиленгликоля, что в свою очередь ведет к проявлению "отрицательной" сжимаемости.

## ВЫВОДЫ

Объемные характеристики жидкой смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} свидетельствуют, что в этой системе происходят сложные процессы, вызванные, прежде всего, изменением соотношения внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связи в этиленгликоле. Варьирование давления, температуры и состава смеси изменяет степень участия внутримолекулярных водородных связей в структуре смеси, смещает конформационное равновесие в молекулах этиленгликоля.

Образование смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} сопровождается более сильным межмолекулярным взаимодействием между ЭГ и ТБС, приводящим к более эффективной упаковке системы. С ростом температуры абсолютная величина избыточного мольного объема увеличивается, а с ростом давления — уменьшается.

С ростом давления предельный парциальный мольный объем этиленгликоля увеличивается, ЭГ проявляет "отрицательную сжимаемость", что свидетельствует о конформационных перестройках в растворителе. Влияние давления и температуры на объемные свойства молекулы этиленгликоля сильно меняется при замене ее окружения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-97525-р\_центр\_а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buckley P., Giguère P.A. // *Canad. J. Chem.* – 1967. – **45**. – P. 397.
2. Харитонов Ю.Я., Хошабова Э.Г., Родникова М.Н., Дудникова К.Т., Разумова А.Б. // Докл. АН СССР. – 1989. – **304**, № 4. – С. 917.
3. Boese R., Weiss H.-C. // *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1998. – **C54**. – IUC9800024.
4. Saiz L., Padro J.A., Guardia E. // *J. Chem. Phys.* – 2001. – **114**. – P. 3187.
5. Bakó I., Grósz T., Pálinkás G., Bellisent-Funel M.C. // *J. Chem. Phys.* – 2003. – **118**. – P. 3215.
6. Gubskaya A.V., Kusalik P.G. // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – **108**. – P. 7151.
7. Gubskaya A.V., Kusalik P.G. // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – **108**. – P. 7165.
8. Novikov A.G., Rodnikova M.N., Sobolev O.V. // *Physica B.* – 2004. – **350**. – P. E363.
9. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Barthel J. // *J. Mol. Liq.* – 2004. – **115/2-3**. – P. 63.
10. Matsugami M., Takamuku T., Otomo T., Yamaguchi T. // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – **110**. – P. 12372.
11. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S154.
12. Gibson R.E., Loeffler O.H. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1941. – **63**. – P. 898.
13. Huot J.-Y., Battistel E., Lumry R., Villeneuve G., Lavallee J.-F., Anusiem A., Jolicoeur C. // *J. Solut. Chem.* – 1988. – **17**. – P. 601.
14. Ionescu L.G., Fung D.S. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1981. – **54**. – P. 2503.
15. Back J.P., Oakenfull D., Smith M.B. // *Biochemistry.* – 1979. – **18**. – P. 5191.
16. Cordray D.R., Kaplan L.R., Woyciesjes P.M., Kozak T.F. // *Fluid Phase Equilib.* – 1996. – **117**. – P. 146.
17. Fortes A.D., Suard E. // *J. Chem. Phys.* – 2011. – **135**. – P. 234501.
18. Bowron D.T., Finney J.L., Soper A.K. // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – **102**. – P. 3551.
19. Desiraju G. R., Steiner T. *The Weak Hydrogen Bond.* – New York: Oxford, 1999.
20. Narten A.H., Sandler S.I. // *J. Chem. Phys.* – 1979. – **71**. – P. 2069.
21. Kusalik P.G., Lyubartsev A.P., Bergman D.L., Laaksonen A. // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – **104**. – P. 9526.
22. Wojtkow D., Czarnecki M.A. // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – **109**. – P. 8218.
23. Fukasawa T., Tominaga Y., Wakisaka A. // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – **108**. – P. 59.
24. Bowron D.T., Finney J.L., Soper A.K. // *Mol. Phys.* – 1998. – **93**. – P. 531.
25. Yoshida K., Yamaguchi T., Kovalenko A., Hirata F. // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – **106**. – P. 5042.
26. Narten A.H., Habenschuss A. // *J. Chem. Phys.* – 1984. – **80**. – P. 3387.
27. Egorov G.I., Makarov D.M. // *J. Mol. Liq.* – 2012. – **171**. – P. 29.
28. Bridgman P.W. // *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* – 1932. – **67**. – P. 1.
29. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В., Дудникова К.Т., Маркова В.Г. // Журн. физ. химии. – 1986. – **27**. – С. 187.
30. Dick R.D. // *J. Chem. Phys.* – 1981. – **74**. – P. 4053.
31. Kobayashi H., Nishikido N., Kaneshina S., Tanaka M. // *Nippon Kagaku Kaishi.* – 1982. – N 11. – P. 1835.
32. Wong C.-F., Hayduk W. // *J. Chem. Eng. Data.* – 1990. – **35**. – P. 323.
33. Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. – **55**. – P. 3481.
34. Kubota H., Tanaka Y., Makita T. // *Inter. J. Thermophys.* – 1987. – **8**. – P. 47.
35. Harris K.R., Newitt P.J., Back P.J., Woolf L.A. // *High Temp.-High Press.* – 1998. – **30**. – P. 51.
36. Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. – 1996. – **70**, № 1. – С. 17.
37. Егоров Г.И., Сырбу А.А., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. – 1999. – **73**, № 12. – С. 2160.
38. Егоров Г.И., Макаров Д.М. // Журн. физ. химии. – 2008. – **82**, № 10. – С. 1982.
39. Егоров Г.И., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. – 2008. – **82**, № 12. – С. 2285.
40. Егоров Г.И., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. – 2009. – **83**, № 5. – С. 805.
41. Егоров Г.И., Макаров Д.М. // Журн. физ. химии. – 2009. – **83**, № 12. – С. 2260.
42. Егоров Г.И., Макаров Д.М., Колкер А.М. // Журн. общ. химии. – 2010. – **80**, № 8. – С. 1267.
43. Egorov G.I., Makarov D.M. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2011. – **43**. – P. 430.
44. Egorov G.I., Makarov D.M. // *J. Sol. Chem.* – 2012. – **41**. – P. 536.
45. Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2013. – **61**. – P. 161.
46. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика.* – М.: Мир, 1976.
47. Weissberger F., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E. *Organic solvents. Physical properties and methods of purification.* – New York: Interscience, 1955.
48. Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М., Крестов Г.А. Развитие технологии промышленных синтетических сверхтвердых материалов и создание оборудования. – Минск, 1990. – С. 61 – 66.

49. Грузнов Е.Л., Колкер А.М., Егоров Г.И., Грузнов Л.П. Устройство для измерения объемной прочности жидкости. А.с. № 1636724 СССР. – Б.И. – 1991. – № 11.
50. Грузнов Е.Л., Колкер А.М., Егоров Г.И., Грузнов Л.П. Устройство для измерения объемной прочности жидкости. А.с. №1716387 СССР. – Б.И. 1992. № 8.
51. Грузнов Е.Л., Колкер А.М., Грузнов Л.П., Егоров Г.И., Свечина Н.Н., Грузнов Л.П. Устройство для измерения объемной прочности жидкости. А.с. № 1783909 СССР, 1992.
52. Егоров Г.И., Макаров Д.М. // Журн. физ. химии. – 2008. – **82**, № 6. – С. 1175.
53. Redlich O., Kister A.T. // Ind. Eng. Chem. – 1948. – **40**. – P. 345.
54. Frank H.S., Evans M.W. // J. Chem. Phys. – 1945. – **13**. – P. 507.
55. Kauzmann W. // Adv. Protein Chem. – 1959. – **14**. – P. 1.
56. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. – Л.: Химия, 1989.
57. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеиздат, 1975.
58. Зацепина Н.Г. Физические свойства и структура воды. – М.: МГУ, 1987.
59. Вода: Структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Отв. ред. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2003.
60. Наберухин Ю.И. // Сорос. обр. журн. – 1996. – № 5. – С. 41.
61. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957.
62. Ляценок А.К., Дунышев В.С. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 5. – С. 906.
63. Локотюш Т.В., Маломуж Н.П., Захарченко Л.В. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 6. – С. 1085.
64. Desnoyers J.E., Perron G. // J. Sol. Chem. – 1997. – **26**. – P. 749.
65. Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M. // J. Chem. Thermodyn. – 2013. – **61**. – P. 161.
66. Sawamura S., Nagaoka K., Machikawa T. // J. Phys. Chem. B. – 2001. – **105**. – P. 2429.
67. Sawamura S. // AIP Conf. Proc. – 2004. – P. 175.
68. Тихонов Д.А., Кисилев О.Е., Саркисов Г.Н. // Журн. физ. химии. – 1994. – **68**, № 8. – С. 1397.
69. Miyamoto Y., Takemoto M., Hosokawa M., Uosaki Y., Moriyoshi T. // J. Chem. Thermodyn. – 1990. – **22**. – P. 1007.
70. Nakagawa M., Miyamoto Y., Moriyoshi T. // J. Chem. Thermodyn. – 1983. – **15**. – P. 15.
71. Bridgmen P.W. // Proc. Amer. Acad. Arts Sci. – 1932. – **67**. – P. 1.