

УДК. 541.8

**ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ
НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

© 2003 Н.В. Архипенко, С.М. Кийко, Е.Ф. Иванова

Проведено определение плотности смесей ЭГ с L (АЦ, АН, ФА, МФА, ДМФА, ДМАА) во всей области их составов в интервале температур 278.15 – 338.15 К, через каждые 10 К. Плотность определялась пикнометрическим методом с использованием капиллярных пикнометров. Из данных по плотности смесей были рассчитаны: мольный объем (V_m) и отклонение мольного объема от аддитивности ($\Delta\theta$). По методу отрезков в аналитическом виде были рассчитаны парциально-мольные объемы (V_i) компонентов исследованных систем. Температурная зависимость плотности и V_m для изученных двойных систем близка к линейной шкале мольных долей.

Этиленгликоль (ЭГ) является сильно ассоциированной жидкостью, на что указывает исследование ИК [1] и ЯМР спектров [2], спектров комбинационного рассеяния [3], вязкости [4], плотности [5], скорости звука [6], диэлектрической релаксации [7] и других свойств. Существование сетки Н-связей в ЭГ весьма вероятно в связи с наличием в его молекуле двух центров доноров и двух центров акцепторов протонов. Исследования дисперсии диэлектрической проницаемости [9] в широком диапазоне температур показали, что число водородных связей, образуемых молекулой ЭГ в твердом состоянии, равно 4 и мало изменяется при плавлении. С ростом температуры число водородных связей резко уменьшается и выше 50⁰С становится равным 2, соответствуя переходу от пространственной сетки к цепочечной структуре, аналогичной структуре алифатических спиртов. При этих и более высоких температурах перераспределение Н-связей между молекулами ЭГ осуществляется преимущественно посредством бимолекулярных реакций между цепочечными комплексами [9].

Молекулы ЭГ обладают внутренними вращениями. Предполагается [1,8], что молекулы этиленгликоля находятся преимущественно в гош-форме, которая стабилизирована внутримолекулярной водородной связью и имеет выраженный дипольный момент ($\mu=2.3\pm 0.1D$). При увеличении температуры для ЭГ равновесие смещается в сторону образования трансформы.

Несмотря на важную роль внутримолекулярных водородных связей в ЭГ, его структура в жидком состоянии определяется, в основном, образованием межмолекулярных водородных связей. В жидком состоянии в ЭГ образуется упорядоченная сетка Н-связей. Некоторые авторы указывают [8,9], что у ЭГ (благодаря вращениям вокруг связи С-С) степень разветвленности Н-связей больше, чем у воды, однако энергия этих связей и их упорядоченность меньше. Разветвленность Н-связей в ЭГ служит причиной возникновения дополнительных колебаний в жидкости, проявляющихся в ИК спектрах при более низких частотах, и оказывает влияние на величины вязкости и коэффициента диффузии.

В связи с этим естественно допустить возможность проявления в растворах неэлектролитов в этиленгликоле свойств, определяемых пространственной сеткой его Н-связей, имеющих место в водных растворах неэлектролитов [10].

Целью настоящей работы являлось получение волюмометрических характеристик двойных жидких систем ЭГ с ацетонитрилом (АН), ацетоном (АС), диметилсульфоксидом (ДМСО), формамидом (ФА), метилформамидом (МФА), диметилформамидом (ДМФА), диметилацетамидом (ДМАА) и изучение их зависимости от состава системы и температуры для получения информации о межмолекулярном взаимодействии между компонентами.

Для всех изученных систем зависимость плотности от состава близка к линейной. На основании данных о плотности [12] нами были рассчитаны молярные объемы смесей и их отклонения от аддитивных значений.

На рис.1 в качестве примера приведены изотермы отклонения псевдо-мольного объема от аддитивности $\Delta\theta$ в системах на основе ЭГ при 298.15 К. Обращает на себя внимание

два момента: а) все изотермы лежат в отрицательной области значений $\Delta\theta$ и имеют небольшие значения; б) максимум изотерм $\Delta\theta$ для всех систем лежит почти строго при молярной доле апротонного компонента 0.5. Это указывает на то, что преобладает уплотнение, которое характерно для соответствующих водных растворов L [10]. Такой порядок хода поведения изотерм $\Delta\theta$ является следствием образования гетеромолекулярных ассоциатов ЭГ с L состава 1:1, посредством межмолекулярных взаимодействий различной природы, при всех соотношениях ЭГ с L. Явление упрочения пространственной сетки Н-связей ЭГ при добавлении к нему L не наблюдается ни в одной системе однозначно.

Особенно четко это проявляется на изотермах V_i (рис.2), которые для всех изученных систем представляют плавные кривые, незначительно убывающие при добавлении второго компонента смеси. Меньшая упорядоченность сетки Н-связей в ЭГ по сравнению с водой [10] приводит к тому, что размещение молекул L в полостях пространственной сетки Н-связей ЭГ становится менее выгодным из-за ее разветвленности по сравнению с образованием гетеромолекулярных ассоциатов, преимущественно одного состава (1:1). Следствием этого, возможно, является увеличение степени уплотнения в изученных системах с ростом линейных размеров L, а не с их донорно-акцепторными свойствами.

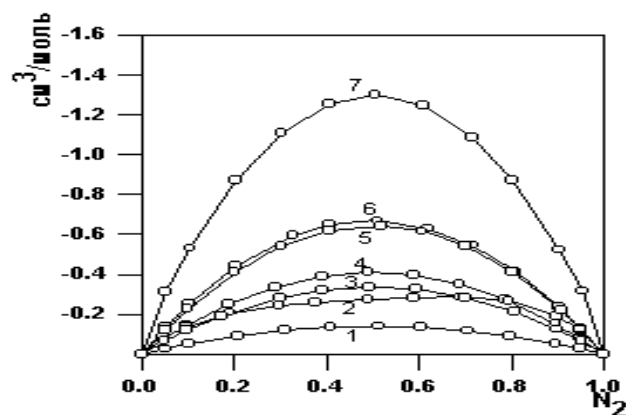


Рис.1 Изотермы отклонение псевдо-молярного объема от аддитивных значений для систем ЭГ-L при 298 К, где L = АН (1), АС (2), ДМСО (3), ФА (4), МФА (5), ДМФА (6), ДМАА (7).

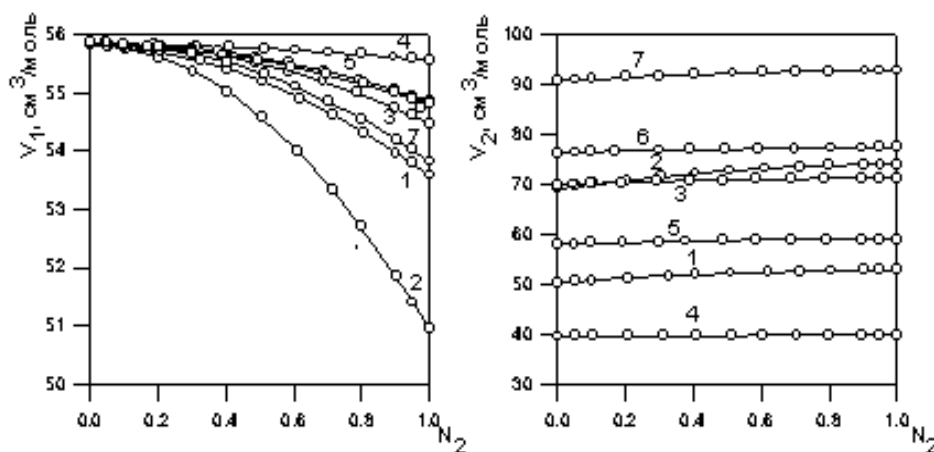


Рис. 2 Зависимости парциально-молярных объемов ЭГ (а) и L (б) в смесях ЭГ-L от их состава при 298 К. (1-7 см. рис. 1)

Малые значения $\Delta\theta$, а также незначительные изменения V_i по сравнению с молярными объемами чистых компонентов, для смесей ЭГ с ФА и линейных ассоциатов в МФА указывает на то, что образование гетеромолекулярных ассоциатов в них является менее вероятным процессом из-за существования собственной сетки Н-связей в ФА и МФА. Образуемому гетеромолекулярным ассоциатам в этих системах препятствует энергетический фактор – предварительный разрыв Н-связей в чистом ЭГ и чистых ФА и МФА [1].

Экспериментальная часть

Плотность определялась пикнометрическим методом с приведением взвешиваний к вакууму [10] при 278 - 338 К через каждые 10 градусов. Растворители очищали по методикам, приведенным в [11]. Чистоту контролировали по электропроводности, показателю преломления и плотности. Растворы готовились весовым методом. Термостатирование производили в водяном термостате с точностью 0.02 К. Точность определения плотности составляет 0.01 %.

Список литературы

1. Стрелкова Л.Ф., Гинзбург И.М. ЖОХ. 1986. Т. 56. Вып. 8. С. 1884-1888.
2. Гинзбург И.М., Стрелкова Л.Ф., Рагозина Т.Н. ЖОХ. 1988. Т. 58. Вып. 5. С. 1116-1118.
3. Красноперова А.П., Суров Ю.Н., Пивненко Н.С. ЖОХ. 1995. Т. 65. Вып. 12. С. 2053-2058.
4. Girifalco L.A. J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23. P. 2446-2453.
5. Командин А.В., Росоловский В.Я. ЖФХ. 1959. Т. 33. Вып. 6. С. 1280-1283.
6. Артемченко А.И. ЖФХ. 1963. Т. 37. Вып. 1. С. 3-5.
7. Левин В.В., Подловченко Т.Л. ЖСХ. 1969. Т. 10. Вып. 4. С. 168-173.
8. Syampenev D.C., Joarder R. N., Dore I.C. Mol. Phys. 1986. Vol. 58. P. 337-339.
9. Родникова М.Н. ЖФХ. 1993. Т. 67. Вып. 2. С. 275-281.
10. С.М. Кийко, Е.Ф. Иванова, В.В. Уржунцева, А. Себбахи. Весник ХГУ. Хим. науки. 1997. Вып. 395. С. 232-238.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
12. Архипенко Н.В., Кийко С.М. Деп. ГНТБ. К., 2002. № 112 – Ук 2002.

Поступила в редакцию 7 декабря 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). Arhipenko N.V., Kiyko S.M. The volumetric properties of the binary solutions of the nonelectrolytes, based on the ethelenglicole.

The density of mixtures EG of with L (AC, AN, FA, MFA, DMFA, DMAA, DMSO) was determined in the whole region of compositions in the temperature range 278.15 to 338.15 K (step 10 K). The density was determined using the capillary picnometers. From the data obtained the mol volume (V_m) and its deviation ($\Delta\theta$) from the additivity were calculated. By the segment method, the partial-mole volumes (V_i) of the components of the examined system were analytically calculated. The temperature dependence of the density for the examined double systems is very close to linear in the mol parts scale.