

УДК 541.8

СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АМИДОВ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ© 2008 А.М. Зайчиков^{1*}, М.А. Крестьянинов²¹Ивановский государственный химико-технологический университет²Институт химии растворов РАН, Иваново

Статья поступила 8 февраля 2007 г.

Рассчитаны структурно-термодинамические характеристики водных растворов формамида, N-метилформамида, N,N-диметилформамида и N,N-диэтилформамида. Определены специфическая и неспецифическая составляющие общей энергии межмолекулярных взаимодействий. Установлены границы концентрационных областей с различной структурной организацией растворов и оценены параметры предпочтительной сольватации компонентов растворов.

Ключевые слова: внутреннее давление, межмолекулярные взаимодействия, структура водных растворов, амиды муравьиной кислоты.

Несмотря на то, что систематическое изучение водных растворов амидов муравьиной кислоты проводится достаточно давно [1, 2], выявление и использование параметров жидкофазных систем, эффективно отражающих структурные изменения в их растворах, до сих пор представляет актуальную задачу химии растворов [3, 4]. В данной работе продолжено исследование структурно-термодинамических свойств водных растворов амидов муравьиной кислоты с различной степенью N-замещения: формамида (ФА), N-метилформамида (МФА), N,N-диметилформамида (ДМФА) и N,N-диэтилформамида (ДЭФА). Ранее нами были изучены структурные свойства ФА [5] и ДМФА [6], определены избыточные термодинамические функции водных растворов амидов муравьиной кислоты [7–9], оценены параметры образования гетерокомпонентной водородной связи вода — ДМФА [10]. Вода имеет наиболее совершенную сетку водородных связей среди растворителей с сеточной структурой [11]. Амиды муравьиной кислоты являются неэлектролитами, которые, кроме самоассоциации, способны к образованию прочных водородных связей с водой за счет карбонильного кислорода С=О...Н—О, что сопровождается значительными экзотермическими эффектами смешения, наблюдаемыми в их смесях с водой [7–9]. Основная цель настоящей работы состояла в оценке концентрационных структурных изменений в изучаемых смесях при сопоставлении характеристик водных растворов амидов муравьиной кислоты с разной степенью N-замещения.

Весьма чувствительным к изменениям структурной организации водных растворов неэлектролитов, как показано в работах [12, 13], оказалось внутреннее давление p_{int} и его температурный коэффициент. Величина p_{int} характеризует изменение внутренней энергии U жидкости в процессе небольшого изотермического расширения [12, 14]

$$p_{\text{int}} = -(\partial U / \partial V)_T = p - T \cdot \alpha / \beta_T, \quad (1)$$

где V — молярный объем; α и β_T — коэффициенты изобарного (объемного) расширения и изотермического сжатия соответственно. Пренебрежение величиной p (атмосферное давление) в соотношении (1) вполне допустимо, поскольку дает погрешность в расчет p_{int} менее 0,1 % [4].

* E-mail: thermo@isuct.ru

Т а б л и ц а 1

Внутреннее давление водных растворов диметилформамида и формамида при различных температурах (X — мольная доля амида)

| $X_{\text{ДМФА}}$ | $-p_{\text{int}} 10^{-6}, \text{Па}$ | | | | $X_{\text{ФА}}$ | $-p_{\text{int}} 10^{-6}, \text{Па}$ | |
|-------------------|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------|--------------------------------------|--------------|
| | $T = 288,15$ | $T = 298,15$ | $T = 308,15$ | $T = 323,15$ | | $T = 293,15$ | $T = 298,15$ |
| 0 | 92,9 | 169,4 | 239,3 | 334,9 | 0 | 131,9 | 169,4 |
| 0,05 | 258,1 | 317,5 | 370,0 | 436,5 | 0,0058 | 149,7 | 184,4 |
| 0,1 | 411,1 | 449,6 | 482,6 | 524,7 | 0,0507 | 236,1 | 264,2 |
| 0,15 | 512,5 | 535,9 | 555,7 | 575,1 | 0,0701 | 265,4 | 291,3 |
| 0,2 | 565,1 | 580,4 | 589,7 | 598,3 | 0,1002 | 307,4 | 332,0 |
| 0,3 | 605,2 | 612,0 | 602,8 | 609,5 | 0,2004 | 394,4 | 412,4 |
| 0,4 | 596,2 | 595,9 | 589,5 | 582,6 | 0,4013 | 484,7 | 499,1 |
| 0,5 | 567,0 | 567,0 | 565,3 | 550,5 | 0,5009 | 505,0 | 518,4 |
| 0,7 | 520,7 | 517,1 | 511,7 | 497,4 | 0,7527 | 530,3 | 540,4 |
| 0,9 | 486,8 | 478,9 | 468,5 | 454,3 | 0,8493 | 533,7 | 542,8 |
| 0,95 | 477,8 | 470,4 | 461,2 | 446,9 | 0,9277 | 536,4 | 545,4 |
| 1,0 | 468,1 | 463,2 | 454,2 | 440,4 | 0,9403 | 536,8 | 545,9 |
| | | | | | 0,9587 | 537,4 | 546,4 |
| | | | | | 0,9705 | 537,9 | 546,9 |
| | | | | | 1,0 | 538,9 | 547,9 |

Результаты расчета p_{int} водных растворов ДМФА из зависимости (1) по данным [15] для четырех температур приведены в табл. 1. Коэффициенты термического расширения в смесях вода — ФА вычисляли из соотношения

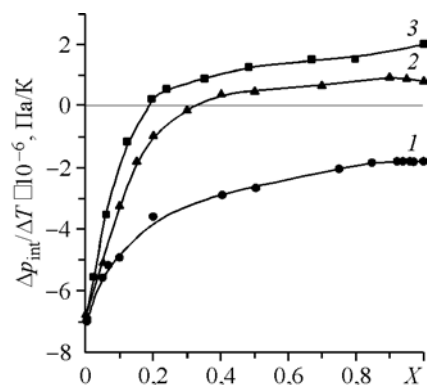
$$\alpha = 1/V \cdot (\partial V / \partial T)_P \quad (2)$$

после аппроксимации молярных объемов, рассчитанных из данных по плотности [16], полиномами второй степени от температуры. Коэффициенты изотермической сжимаемости этой системы рассчитывали из зависимости

$$\beta_T = 1/u^2 \rho + \alpha^2 VT / C_p, \quad (3)$$

где u — скорость ультразвука; ρ — плотность и C_p — теплоемкость растворов. В расчетах использованы данные по $u(T)$ и $\rho(T)$ из работ [16—18] и теплоемкости [19, 20]. Вычисленные значения коэффициентов изотермической сжимаемости водных растворов ФА хорошо согласуются с их величинами, полученными из сжимаемости при 298,15 К [21].

На основе полученных величин p_{int} рассчитаны температурные коэффициенты внутреннего давления ($\Delta p_{\text{int}} / \Delta T$) водных растворов ФА ($\Delta T = 5$ К) и ДМФА ($\Delta T = 35$ К), дополненные нашими данными [22] для системы вода — МФА (рис. 1). По знаку этого коэффициента компоненты исследуемых систем делятся на две группы. В одной



группе с отрицательным коэффициентом находятся вода и формамид, представляющие сильно ассоциированные жидкости, образующие пространственные сетки водородных связей [5, 23]. В другой группе с положительным коэффициентом — ДМФА и МФА, которые менее ассоциированы и не образуют сеточные структуры [6, 24], что приводит к

Рис. 1. Зависимость от состава температурного коэффициента внутреннего давления водных растворов ФА (1, $\Delta T = 5$ К), ДМФА (2, $\Delta T = 35$ К) и МФА (3, $\Delta T = 10$ К). (X — здесь и далее мольная доля амида)

существенно различающимся концентрационным зависимостям температурного коэффициента в изучаемых смесях. На рис. 1 видно, что в области составов $0 < X < 0,3$ растворов ДМФА и $0 < X < 0,2$ растворов МФА значения коэффициента внутреннего давления отрицательны, что характерно для систем с пространственной сеткой Н-связей [12, 13]. После перехода точки инверсии при $X \sim 0,3$ и $X \sim 0,2$ соответственно эти величины становятся положительными. В [25] показано, что смена знака температурного коэффициента внутреннего давления, наступающая при определенной концентрации, обусловлена уменьшением ассоциированности раствора. С другой стороны, методами компьютерного моделирования установлено, что с ростом концентрации этих амидов в смеси происходит последовательное разрушение сетки Н-связей воды, которое, например, в водных растворах ДМФА окончательно происходит при $X \sim 0,3$ [24]. Поэтому можно полагать, что система вода — ДМФА проходит через порог перколяции при $X \sim 0,3$, а система вода — МФА уже при $X \sim 0,2$, что обусловлено большей гидрофильностью МФА относительно ДМФА [4]. В системе вода — ФА значения температурного коэффициента внутреннего давления отрицательны во всей области изменения состава, так же как и в водных растворах диолов [13]. Это указывает на то, что данная система относится к водно-неэлектролитным смесям, которые пространственно ассоциированы во всем концентрационном интервале. Наличие общей сетки водородных связей в этой системе ранее установлено в работе [23].

Имеющиеся данные по $p_{\text{int}}(T)$ позволяют, используя подход Дэка [14, 26] и принимая внутреннее давление за меру неспецифических взаимодействий, оценить их вклад в общее межмолекулярное взаимодействие в исследуемых системах:

$$U_{\text{nsp}} = p_{\text{int}}V \approx -TV \cdot \alpha / \beta_T. \quad (4)$$

Поскольку величина p_{int} отражает главным образом неспецифические взаимодействия [26], а плотность энергии когезии p_{coh} — весь спектр взаимодействий [14], то разность $p_{\text{coh}} - p_{\text{int}}$ представляет специфический вклад в межмолекулярное взаимодействие (отнесенный к единице объема жидкости). Поэтому специфическая составляющая (U_{sp}) может быть рассчитана из соотношения [14]:

$$U_{\text{sp}} = U_t - U_{\text{nsp}} = p_{\text{coh}}V - p_{\text{int}}V = -\Delta_v H + RT + TV\alpha / \beta_T, \quad (5)$$

где U_t — полная энергия межмолекулярного взаимодействия; $\Delta_v H$ — энтальпия испарения растворов; V — молярный объем; R — универсальная газовая постоянная. В рамках этого на рис. 2 представлены специфический и неспецифический вклады межмолекулярного взаимодействия в трех водных растворах амидов муравьиной кислоты. Их расчет выполнен из соотношений (4) и (5), где энтальпию испарения бинарных смесей вычисляли из уравнения (6):

$$\Delta_v H = [(1 - X)\Delta_v H^1 + X\Delta_v H^2] - H^E. \quad (6)$$

Энтальпии смешения компонентов (H^E) измерены нами [7, 8], а их энтальпии испарения взяты из работ [27, 28].

На рис. 2 видно, что в растворах МФА с низким содержанием амида (до $X \sim 0,2$) повышение температуры сопровождается увеличением абсолютных значений неспецифической составляющей так же, как и в чистой воде. Затем в области $X > 0,2$ вклад $|U_{\text{nsp}}|$ с ростом температуры уменьшается, что характерно для неэлектролитов без сеток водородных связей [29]. Инверсия знака коэффициента внутреннего давления и пересечение зависимостей $U_{\text{nsp}}(X)$ около той же концентрации неводного компонента обнаружены также в водных растворах диметилацетамида [30] и N-метилпирролидона [31]. Уменьшение собственных размеров молекулы ДМФА относительно этих амидов приводит к тому, что смена знака $\Delta p_{\text{int}}/\Delta T$ и пересечение изотерм $U_{\text{nsp}}(X)$, отмеченных на рис. 2 пунктирами, в этой системе происходит только при $X \sim 0,3$. При повышении температуры во всей области составов системы вода — ФА наблюдается рост вклада $|U_{\text{nsp}}|$. Все это подтверждает возможность использования температурного коэффициента внутреннего давления [12, 13] в качестве структурной характеристики, по знаку которой мож-

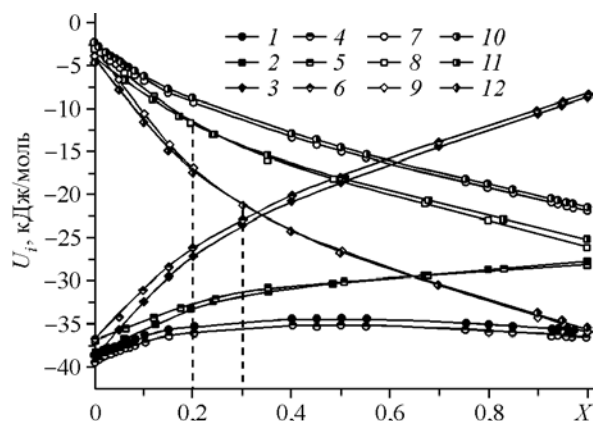


Рис. 2. Вклады U_{sp} (1 — 6) и U_{nsp} (7 — 12) в полную энергию межмолекулярных взаимодействий U_t в водных растворах ФА (1, 4, 7, 10), МФА (2, 5, 8, 11) и ДМФА (3, 6, 9, 12) при различных температурах: 1, 7 — 293,15 К; 2, 3, 4, 8, 9, 10 — 298,15 К; 5, 6, 11, 12 — 308,15 К

специфической составляющей уменьшается на ~ 20 и ~ 10 кДж/моль соответственно. В системе вода — МФА убыль величины $|U_{sp}|$ выражена меньше, поскольку его молекулы также самоассоциированы за счет Н-связей. В области $X > 0,4$ эти функции становятся линейными. Такое поведение функций $U_{sp}(X)$, как будет показано ниже, обусловлено тем, что в области составов $X < 0,4$ добавки этих амидов интенсивно разрушают структуру воды. В чистых компонентах системы вода — ФА величины $|U_{sp}|$ близки друг другу, а зависимость $U_{sp}(X)$ имеет вид параболы, выпуклой вверх от оси составов. С ростом температуры специфические взаимодействия в смесях ослабевают (см. рис. 2), что для водных растворов дизамещенных амидов подтверждается спектроскопическими данными [32].

В формамиде доминирующую роль играют специфические взаимодействия, которые составляют при 298,15 К ~ -36 кДж/моль, или 60 % от общего межмолекулярного взаимодействия, а численные оценки вклада U_{sp} для двух температур (см. рис. 2) хорошо согласуются с данными [33, 34]. Замещение атомов водорода аминогруппы формамида метильными группами приводит к тому, что в ДМФА ($X = 1,0$) водородные связи отсутствуют, однако имеются сильные диполь-дипольные взаимодействия. Они в рамках модели [26] при 298,15 К составляют ~ -9 кДж/моль, или более 20 % от общего межмолекулярного взаимодействия в этом амиде, и ослабевают с повышением температуры (см. рис. 2), что соответствует оценкам для ДМФА при 298,15 К, полученным в [35]. Уменьшение абсолютной величины вклада от сильных диполь-дипольных взаимодействий в ДМАА [30] относительно ДМФА согласуется с выводами работы [36], в которой установлено уменьшение количества димеров в дизамещенных амидах карбоновых кислот при увеличении числа или объема их алкильных радикалов. Можно прогнозировать, что по причине возрастания стерических препятствий при образовании диполь-дипольных димеров то же будет наблюдаться и для ДЭФА. Замещение водорода аминогруппы метильным радикалом в формамиде сопровождается тем, что в МФА сетки Н-связей отсутствуют, а цепочечная ассоциация ослабляется с ростом температуры [22]. В МФА вклад U_{sp} перестает быть доминирующим и при 298,15 К составляет $\sim -27,8$ кДж/моль, что совпадает с данными [37]. В работе [38] эта величина, полученная для двух моделей ассоциации, соответствует $-25,6$ и $-28,1$ кДж/моль и остается постоянной в интервале 293,15—333,15 К. Это вызвано тем, что эндовклад от рвущихся при повышении температуры Н-связанных цепочек компенсируется усилением вклада диполь-дипольных взаимодействий [38]. Явное отсутствие температурного влияния на U_{sp} в водных растворах N-метилацетамида [22] и N-метилформамида в области $X > 0,7$ (см. рис. 2) обусловлено, вероятнее всего, теми же причинами.

В [39] показано, что для анализа изменений структурного состояния водных растворов неэлектролитов могут быть использованы энтальпийные функции взаимодействия. Например, соответствующая энтальпийная функция взаимодействия неводных компонентов в исследуемых смесях рассчитывается из соотношения (7), в котором символом H_A^E обозначена парциальная молярная избыточная энтальпия амида:

Рис. 3. Концентрационная зависимость энтальпийной функции взаимодействия H_{W-W}^E в водных растворах ФА (1, 5, 7), МФА (2), ДМФА (3, 6) и ДЭФА (4) при различных температурах: 1, 3, 4 — 298,15 К, 2 — 308,15 К, 5, 6 — 318,15 К, 7 — 278,15 К

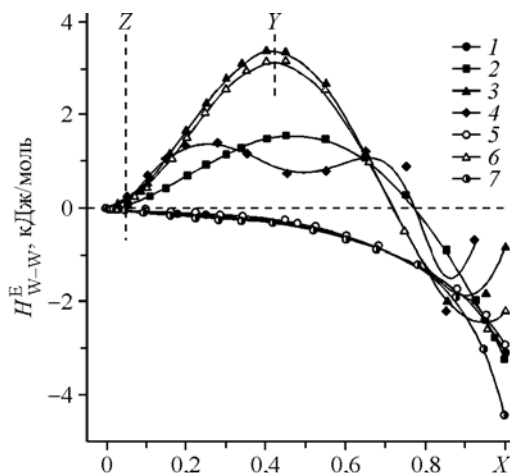
$$H_{A-A}^E = (1 - X)(\partial H_A^H / \partial X). \quad (7)$$

В бинарной системе физический смысл этих функций заключается в эффекте добавки i -го компонента на величину H_i^E . Отрицательные значения H_{i-i}^E показывают, что добавление компонента делает его существование в растворе более предпочтительным, или притягивательным в энтальпийных терминах. Положительные величины указывают на то, что взаимодействие молекул компонента является отталкивательным.

На рис. 3 представлены энтальпийные функции взаимодействия воды (H_{W-W}^E) в исследуемых смесях. Точки перегиба на соответствующих графиках зависимости (приведены только для системы вода — ДМФА) разделяют весь концентрационный диапазон на несколько участков. Поведение энтальпийных функций в системе вода — ФА отличается от их поведения в остальных смесях, в которых согласно подходу [39] можно выделить три концентрационные области (I, II, III) и переходный участок $Z < X < Y$. Для водных растворов моно- и дизамещенных амидов (см. рис. 3) характерно то, что в широкой области составов этих смесей наблюдается разрушение структуры воды ($H_{W-W}^E > 0$). Однако в концентрационном диапазоне с высокой концентрацией этих амидов возникают области составов с отрицательными значениями H_{W-W}^E , указывая на предпочтительное взаимодействие молекул воды друг с другом. В системе вода — ФА рост температуры практически не влияет на зависимости H_{W-W}^E , которые целиком расположены в области отрицательных значений. Это коррелирует с тем, что высокая степень самоассоциации воды, сохраняющей собственную сетку Н-связей вплоть до концентраций ФА, превышающих эквимольную, ранее была установлена из данных компьютерного моделирования [23, 40].

В [3, 41] показано, что при добавлении неэлектролита к воде в достаточно узкой концентрационной области $0 < X < X^*$ возмущающее действие растворенных молекул на ажурную структуру воды проявляется мало, а с ростом температуры данная область растворов сужается. В работе [41] предложено для выявления концентрационной границы X^* использовать температурный коэффициент адиабатической молярной сжимаемости $\partial \beta_S^{\text{mol}} / \partial T$ ($\beta_S^{\text{mol}} = V^{\text{mol}} / u^2 \rho$, где V^{mol} — мольный объем). На сохранение ажурного каркаса в водных растворах неэлектролитов при всех температурах указывают отрицательные значения этого коэффициента. На рис. 4 видно, что в разбавленных водных растворах ФА и ДМФА (расчет проведен по данным [42, 43]) переход отрицательных величин $\partial \beta_S^{\text{mol}} / \partial T$ к положительным при 298,15 К наблюдается при ~0,1 и ~0,05 мольной доли амида соответственно. Для системы вода — ДМФА это хорошо согласуется с верхней границей I области составов (см. рис. 3), найденной при 298,15 К согласно подходу [39].

На рис. 5 изображены энтальпийные функции взаимодействия амидов (H_{A-A}^E) при различных температурах (концентрационные области приведены для системы вода — ДМФА), а в табл. 2 представлены координаты всех концентрационных областей, обнаруженных в соответствии с [39] (I область в системе вода — ФА определена по [41]). В системе вода — ДМФА при 298,15 К наиболее протяженной оказалась III область растворов с высоким содержанием



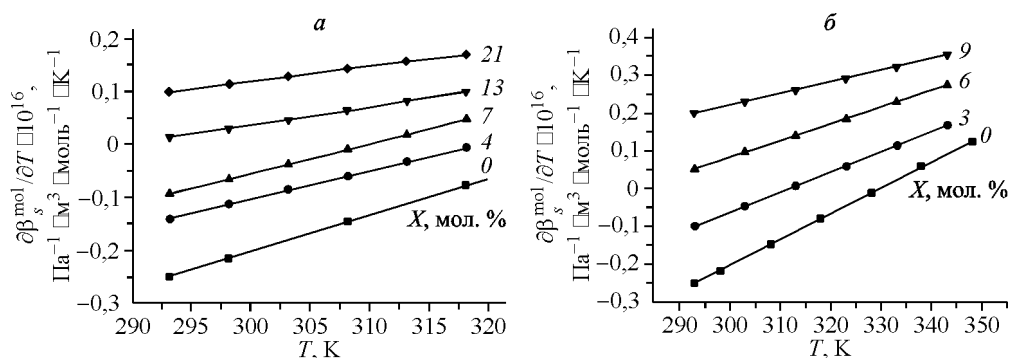


Рис. 4. Зависимость температурного коэффициента мольной адиабатической сжимаемости $\partial \beta_s^{\text{mol}} / \partial T$ от температуры в водных растворах ФА (а) и ДМФА (б)

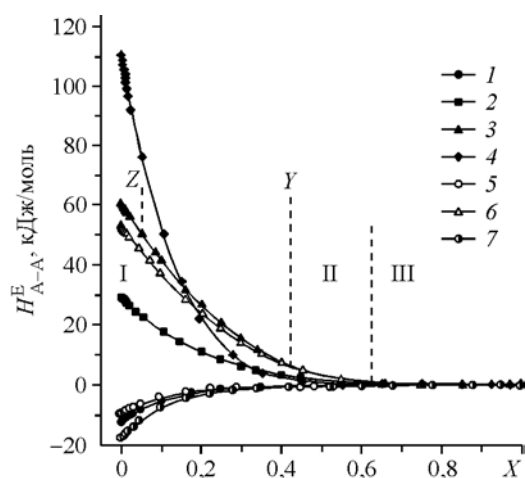


Рис. 5. Концентрационная зависимость энтальпийной функции взаимодействия H_{A-A}^E в водных растворах ФА (1, 5, 7), МФА (2), ДМФА (3, 6) и ДЭФА (4) при различных температурах: 1, 3, 4 — 298,15 К, 2 — 308,15 К, 5, 6 — 318,15 К, 7 — 278,15 К

органического компонента: $0,62 < X < 1$ (см. рис. 5). Расчеты указывают на то, что величины H_{A-A}^E на этом концентрационном участке являются практически нулевыми, показывая, что состояние молекул амида в этой области составов сходно с их состоянием в чистом ДМФА. Спектроскопические данные [44] указывают на то, что в III области составов вода преимущественно диспергирована на отдельные молекулы и входит в состав гетероассоциатов с ДМФА. С убывлением концентрации неводного компонента до эквимолярной концентрации количество гетероассоциатов $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{ДМФА}$ начинает уменьшаться при одновременном возрастании доли комплексов $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{ДМФА}$ [45].

Для II области составов системы вода — ДМФА ($0,42 < X < 0,62$) характерно появление отрицательных значений парциальных молярных энтальпий и энтропий ДМФА, что свидетельствует о появлении в растворах свободных ОН-групп молекул воды, которые могут образовывать не только гетероассоциаты, но и кластеры, состоящие только из молекул воды. На такую возможность также указывают данные работы [32].

Между областями I и II находится переходный участок $Z < X < Y$, в границах которого вода претерпевает наиболее значительные структурные изменения. После перехода через порог перколяции (при $X \sim 0,3$) в растворе появляются отдельные кластеры воды, а доля гетероассоциатов ДМФА $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ начинает снижаться при одновременном росте числа комплексов ДМФА $\cdot \text{H}_2\text{O}$ [24]. В табл. 2 и на рис. 5 видно, что увеличение молярного объема диэтилформамида приводит к расширению области III с высоким содержанием органического растворителя с одновременным сужением I и II области составов, а также переходного участка, границы которых сдвинуты к чистой воде. Это

Т а б л и ц а 2

Концентрационные границы структурных областей в водных растворах амидов муравьиной кислоты при различных температурах

| Система | T , К | Z | Y | II \rightarrow III |
|-------------|---------|-------|------|----------------------|
| вода — ФА | 298,15 | 0,1 | — | 0,4 |
| вода — ФА | 318,15 | 0,05 | — | 0,4 |
| вода — МФА | 308,15 | 0,05 | 0,48 | 0,63 |
| вода — ДМФА | 298,15 | 0,05 | 0,42 | 0,62 |
| вода — ДМФА | 318,15 | 0,03 | 0,42 | 0,62 |
| вода — ДЭФА | 298,15 | 0,025 | 0,25 | 0,45 |

свидетельствует о том, что ДЭФА за счет двух этильных радикалов оказывает более сильное разрушающее воздействие на воду относительно ДМФА. Как следует из табл. 2, концентрационные структурные области в системе вода — МФА близки к обнаруженным в водных растворах ДМФА и уже обсуждались нами в [22].

На рис. 5 видно, что повышение температуры с 278,15 до 318,15 К не отражается на границах III области составов в системе вода — ФА ($H_{A-A}^E \sim 0$), указывая на наличие в области $X > 0,4$ формамидоподобной структуры. При меньших концентрациях ФА часть его молекул (см. рис. 3) помимо гетероассоциатов образует самоассоциаты ФА — ФА ($H_{A-A}^E < 0$), что также коррелирует с данными моделирования [23, 40], где установлено сохранение формамидом межмолекулярной структуры до высокой степени разбавления водой. Из-за сильной степени само- и гетероассоциации в смесях воды с ФА в рамках подхода [39] не удалось определить границы переходного участка, которые для всех остальных исследуемых систем, кроме вода - ФА, приведены в табл. 2.

Роль различных составляющих межмолекулярного взаимодействия в процессах структурообразования в растворах привлекает внимание многих исследователей [3, 4]. Среди различных подходов, используемых для подобного анализа, в последние десятилетия интенсивно используется теория Кирквуда—Баффа [46], основными понятиями которой являются интегралы

$$G_{ij} = \int_0^{\infty} (g_{ij} - 1) 4\pi r^2 dr, \quad (8)$$

где g_{ij} — функция радиального распределения молекул i вокруг центральной молекулы j . В исследуемых системах эти величины рассчитывали так же, как в [30], с использованием данных [7, 20, 22, 47, 48]. Интегралы G_{ij} позволяют оценить параметры предпочтительной сольватации (9) и (10), показывающие отличие локальной концентрации (с индексом L) воды вокруг компонентов исследуемой системы от молярной концентрации воды в объеме раствора:

$$\delta X_{WW} = X_{W-W}^L - X_W, \quad (9)$$

$$\delta X_{WA} = X_{W-A}^L - X_W. \quad (10)$$

В [49] показано, что для корректной оценки этих параметров необходимо использовать систему сравнения. В соответствии с этим представленные в настоящей работе параметры предпочтительной сольватации (рис. 6) оценивали из соотношений

$$\delta X'_{WW} = X(1-X)(\Delta G_{WW} - \Delta G_{WA}) / [(1-X)\Delta G_{WW} + X\Delta G_{WA} + V_{corW}], \quad (11)$$

$$\delta X'_{WA} = X(1-X)(\Delta G_{WA} - \Delta G_{AA}) / [(1-X)\Delta G_{WA} + X\Delta G_{AA} + V_{corA}]. \quad (12)$$

Величины ΔG_{ij} и коррелятивные объемы компонентов (V_{cor}) в уравнениях (11), (12) рассчитывали так же, как в [30].

На рис. 6 видно, что при первых добавках ДМФА к воде параметр $\delta X'_{WW}$ практически не отличается от нуля. Затем наблюдается протяженная область составов, соответствующая разрушению структуры воды ($\delta X'_{WW} < 0$, $\delta X'_{WW}^{\min} \sim 0,4$), в которой вода преимущественно сольватирует ДМФА ($\delta X'_{WA} > 0$, $\delta X'_{WA}^{\max} \sim 0,3$). Расчеты показывают, что повышение температуры до 318,15 К сильнее отражается на предпочтительной сольватации воды водой и в меньшей степени влияет на $\delta X'_{WA}$. С дальнейшим повышением кон-

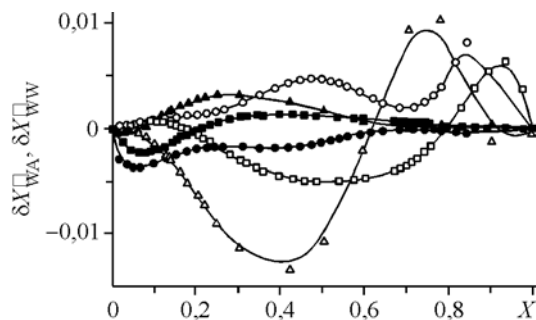


Рис. 6. Параметры предпочтительной сольватации $\delta X'_{WA}$ (1 — 3) и $\delta X'_{WW}$ (4 — 6) в первой сольватной оболочке компонентов водных растворов ФА (1, 4), МФА (2, 5), и ДМФА (3, 6) при различных температурах: 1, 3, 4, 6 — 298,15 К; 2, 5 — 313,15 К

центрации амида ($X > 0,6$) проявляется тенденция воды к самоассоциации ($\delta X'_{\text{WW}} > 0$) при отсутствии предпочтительной сольватации ДМФА ($\delta X'_{\text{WA}} \sim 0$). Причина этого может быть в том, что при $X > 0,9$ доля воды в смеси мала, и практически вся вода образует гетероассоциаты $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMFA}$ [50]. Однако имеющаяся в растворе незначительная доля комплексов $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMFA}$ [50] может ассоциироваться за счет молекул воды с образованием водных димеров, подобно поведению воды в водных растворах с высоким содержанием ацетона [24]. С ростом концентрации воды в растворе ($X < 0,9$) ассоциация комплексов $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMFA}$ и $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMFA}$ протекает уже с образованием водных тримеров [51]. Впервые возможность подобного агрегатирования отмечена в работе [2]. Теми же причинами, вероятнее всего, обусловлена предпочтительная сольватация воды водой в растворах ДЭФА и МФА при $X > 0,8$ (см. рис. 6). Во всей области составов формамидных смесей вода предпочтительно сольватирована водой ($\delta X'_{\text{WW}} > 0$), что ранее для этой системы было обнаружено на зависимости $H_{\text{W-W}}^{\text{E}}(X)$ (см. рис. 3). Следует отметить наличие корреляции (высокой степени антибатности), наблюдаемой при сопоставлении функций $H_{\text{W-W}}^{\text{E}}(X)$ и $\delta X'_{\text{WW}}(X)$ в трех исследуемых водно-амидных системах. Локальный минимум на концентрационной зависимости $\delta X'_{\text{WW}}$ при $X \sim 0,7$, возможно, необходимо связывать с разрушением сетки Н-связей в системе вода — ФА [40]. Отрицательные значения $\delta X'_{\text{WA}}$ и положительные величины $\delta X'_{\text{AA}}$ ($\delta X'_{\text{AA}} = -\delta X'_{\text{WA}}$) в этой системе свидетельствуют о предпочтительной сольватации формамида формамидом в широкой области составов, что выше уже было установлено из вида функции $H_{\text{A-A}}^{\text{E}}$ (см. рис. 5). Концентрационная зависимость $\delta X'_{\text{WA}}$ в системе вода — МФА расположена между соответствующими функциями, полученными для водных растворов ФА и ДМФА (см. рис. 6), указывая на наличие слабой самоассоциации МФА в области $X < 0,2$. Низкая степень самоассоциации за счет Н-связей в этой области составов обнаружена также в водных растворах N-метилацетамида [52], молекула которого отличается от МФА одной метильной группой.

Исследование растворимости газов давно используется для сравнения свойств водных растворов неэлектролитов. Данные работ [53, 54], в которых изучена термодинамика сольватации аргона и радикала $-\text{CH}_2-$ в качестве фрагмента органических молекул, указывают на существенное различие энтальпийных характеристик, исследуемых водных растворов ФА и ДМФА. Представляется интересным установить их причины, поскольку полученные выше характеристики этих систем также отличаются наиболее существенным образом. В [55] показано, что энтальпия сольватации (ΔH_{solv}) может быть представлена в виде суммы вкладов от взаимодействия растворенных частиц с молекулами окружающего растворителя (ΔH_{int}) и вклада от реорганизации растворителя (ΔH_{r}), вызванного растворенным веществом:

$$\Delta H_{\text{solv}} = \Delta H_{\text{int}} + \Delta H_{\text{r}}. \quad (13)$$

В работе [56] предложен способ оценки вклада от реорганизации растворителя:

$$\Delta H_{\text{r}} = T \cdot \Delta V_s^* \alpha / \beta_T, \quad (14)$$

где ΔV_s^* — парциальный молярный объем растворенного газа в смешанном растворителе. Величины ΔV_s^* для аргона в водных растворах ФА и ДМФА оценивали с помощью теории масштабных частиц [57], а необходимые для расчета параметры индивидуальных компонентов заимствованы в [4, 24, 58]. На рис. 7 представлены вклады ΔH_{r} и ΔH_{int} , рассчитанные из соотношений (13) и (14), в энтальпии сольватации аргона [53], приведенные в стандарте Бен—Нейма [59], в водных растворах ФА и ДМФА при 298,15 К. Вклады ΔH_{r} и ΔH_{int} в обеих системах имеют близкий порядок, но противоположны по знаку. Экзотермичность сольватации аргона в растворах с низким содержанием неводного компонента обусловлена соотношением $|\Delta H_{\text{r}}| < |\Delta H_{\text{int}}|$. При $X > 0,3$ в растворах ФА и $X > 0,17$ в растворах ДМФА сольватация аргона протекает эндотермично, вследствие $|\Delta H_{\text{r}}| > |\Delta H_{\text{int}}|$. Легко заметить (см. рис. 7), что вид функций $\Delta H_{\text{solv}}(X)$ определяется видом $\Delta H_{\text{r}}(X)$, поскольку величины ΔH_{int} остаются близки к постоянным.

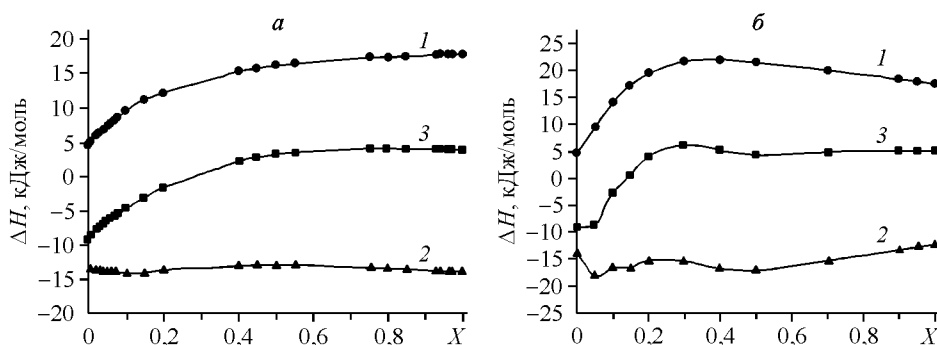


Рис. 7. Вклады ΔH_r (1) и ΔH_{int} (2) в энthalпии сольватации аргона (3) в водных растворах ФА (а) и ДМФА (б) при 298,15 К

В свою очередь, зависимость $\Delta H_r(X)$ определяется, главным образом, видом функции $T\alpha/\beta_T(X)$, поскольку ΔV_s^* с ростом X изменяется мало. Поэтому представляется очевидным, что экстремальный вид функции $\Delta H_{\text{sol}}(X)$ в системе вода — ДМФА обусловлен наличием максимума на концентрационной зависимости $T\alpha/\beta_T$ (см. табл. 1) при $X = 0,3$, в отличие от формамидных смесей, где изменения этих величин из-за большего подобия свойств компонентов носят плавный характер. Теми же причинами обусловлен различный вид зависимостей $\Delta H_{\text{sol}}(X)$ при сольватации радикала $-\text{CH}_2-$ в этих смесях [54].

Таким образом, анализ полученных структурно-термодинамических параметров водных растворов моно- и дизамещенных амидов муравьиной кислоты указывает на то, что в этих системах имеются три концентрационные области составов с доминирующей структурной организацией, а также область переходной структуры. С ростом концентрации этих амидов происходит трансформация пространственной сетки водородных связей воды из мало возмущенного состояния с ее последующим разрушением. Резкое уменьшение специфической составляющей и рост неспецифического вклада в полной энергии межмолекулярного взаимодействия в области $X < 0,4$ является дополнительным подтверждением того, что наиболее драматические изменения структуры воды происходят в этом концентрационном диапазоне. Самоассоциация водно-амидных комплексов на отрезке составов с высоким содержанием этих амидов приводит к образованию ассоциатов вода—вода, указывая на появление области растворов с микрогетерогенным строением. В системе вода — ДЭФА все концентрационные области, кроме последней, существенно сужены, что указывает на более сильное разрушающее воздействие этого диалкилформамида на воду. Водные растворы ФА являются пространственно ассоциированными во всей области составов. Для большей части концентрационного диапазона этой системы, прилегающей к чистому ФА, характерна формамидоподобная структурная организация. В отличие от других исследованных смесей, во всей области составов системы вода — ФА ее компоненты предпочтительно самосольватированы, несмотря на наличие смешанных гетероассоциатов. Отличие концентрационных зависимостей энthalпий сольватации благородных газов в водных растворах ФА и ДМФА определяется существенной разницей энthalпийных вкладов от реорганизации этих смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Assarsson P., Eirich F.R. // J. Phys. Chem. — 1968. — **72**, N 8. — P. 2710 — 2719.
2. Мишустин А.И., Кесслер Ю.М. // Журн. структур. химии. — 1974. — **15**, № 2. — С. 205 — 209.
3. Belousov V.P., Panov M.Y. Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Organic Substances. — L.; Tokyo: CRC Press, 1994.
4. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. — Л.: Химия, 1989.
5. Бушуев Ю.Г., Зайчиков А.М. // Изв. АН. Сер. хим. — 1998. — **47**, № 10. — С. 1911 — 1917.
6. Бушуев Ю.Г., Зайчиков А.М. // Там же. — № 1. — С. 21 — 27.
7. Зайчиков А.М., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. — 1995. — **69**, № 3. — С. 389 — 394.
8. Зайчиков А.М., Голубинский О.Е. // Там же. — 1996. — **70**, № 7. — С. 1175 — 1179.
9. Зайчиков А.М., Голубинский О.Е. // Там же. — № 12. — С. 2132 — 2136.

10. Zaichikov A.M., Bushuev Y.G., Krestov G.A. // J. Therm. Anal. – 1995. – **45**, N 4. – P. 687 – 693.
11. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. – 1993. – **67**, № 2. – С. 275 – 280.
12. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н., Бартел Й. // Там же. – 2002. – **76**, № 6. – С. 1016 – 1018.
13. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й., Штыков С.Н. // Там же. – 2003. – **77**, № 8. – С. 1456 – 1462.
14. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 889 – 895.
15. Egorov G.I., Kolker A.M. // J. Mol. Liq. – 2003. – **106**, N 2–3. – P. 239 – 248.
16. Torres R.B., Marchiore A.C.M., Volpe P.L.O. // J. Chem. Thermodyn. – 2006. – **38**, N 5. – P. 526 – 541.
17. Subbarangaiah K., Murthy M.N., Subrahmanyam S.V. // Acustica. – 1985. – **58**, N 2. – P. 105 – 108.
18. Jelinska-Kazimierzczuk M., Szydowski J. // J. Solut. Chem. – 2001. – **30**, N 7. – P. 623 – 640.
19. Колкер А.М., Куликов М.В., Крестов Г.А. // Изв. вуз. Хим. хим. технол. – 1985. – **28**, № 6. – С. 11 – 14.
20. Visser C.D., Heuvelsland W.J.M., Dunn L.A., Somsen G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1978. – **74**, N 5. – P. 1159 – 1169.
21. Uosaki Y., Iwata F., Moriyoshi T. // J. Chem. Thermodyn. – 1992. – **24**, N 8. – P. 797 – 808.
22. Зайчиков А.М. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 1. – С. 71 – 80.
23. Puhovski Y.P., Rode V.M. // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**, N 5. – P. 1566 – 1576.
24. Бушув Е.Ю., Королев В.П. Концентрированные и насыщенные растворы / Отв ред. А.М. Кутепов – М.: Наука, 2002. – С. 255 – 313.
25. Карцев В.Н. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 877 – 882.
26. Dack M.R. // Austral. J. Chem. – 1975. – **28**, N 8. – P. 1643 – 1648.
27. Varone G., Castronuovo G., Della Gatta G. et al. // Fluid Phase Equil. – 1985. – **21**, N 1. – P. 157 – 164.
28. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972.
29. Иванов Е.В., Абросимов В.К., Иванова Н.Г. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 6. – С. 1196 – 1204.
30. Зайчиков А.М. // Там же. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S77 – S84.
31. Зайчиков А.М. // Журн. общ. химии. – 2006. – **76**, № 4. – С. 660 – 667.
32. Tomikawa K., Kanno H., Kimoto H. // Canad. J. Chem. – 2004. – **82**, N 10. – P. 1468 – 1473.
33. Петров А.Н., Альпер Г.А. // Журн. физ. химии. – 1995. – **67**, № 4. – С. 647 – 651.
34. Ли Ен Зо, Зайченко А.П., Абрамзон А.А. и др. // Журн. общ. химии. – 1984. – **54**, № 2. – С. 254 – 229.
35. Chalaris M., Samios J. // J. Chem. Phys. – 2000. – **112**, N 19. – P. 8581 – 8594.
36. Bittrich H.J., Kirsch D. // Z. Phys. Chem. (Leipzig). – 1975. – **256**, N 5. – S. 808 – 813.
37. Gao J., Pavelites J.J., Habibollahzadeh D. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 7. – P. 2689 – 2697.
38. Дуров В.А., Бурсулая Б.Д. // Журн. физ. химии. – 1991. – **65**, № 8. – С. 2066 – 2070.
39. Koga Y. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 13. – P. 5172 – 5181.
40. Elola M.D., Ladanyi V.M. // J. Chem. Phys. – 2006. – **125**, N 18. – P. 184506/1 – 184506/13.
41. Гринева О.В. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 1. – С. 185 – 191.
42. Endo H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1973. – **46**, N 4. – P. 1106 – 1111.
43. Ларионов Н.И., Дмитриева Н.А., Горячко Г.В. // В сб. Применение ультразвука к исслед. вещ. – М.: МОПИ, 1957. – № 7. – С. 75 – 90.
44. Xu Z., Li H., Wang C. et al. // J. Chem. Phys. – 2006. – **124**, N 24. – P. 244502/1 – 244502/10.
45. Девятков Ф.В., Непряхин А.Е., Мустафина А.Р., Сальников Ю.И. // Журн. физ. химии. – 1990. – **64**, № 3. – С. 853 – 854.
46. Kirkwood J.G., Buff F.P. // J. Chem. Phys. – 1951. – **19**, N 6. – P. 774 – 777.
47. Scharlin P., Steinby K., Domanska U. // J. Chem. Thermodyn. – 2002. – **34**, N 6. – P. 927 – 957.
48. Kangro W., Groeneveldt A. // Z. phys. Chem. (Neue Folge). – 1962. – **32**, N 1–2. – S. 110 – 162.
49. Matteoli E. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – **101**, N 47. – P. 9800 – 9810.
50. Burneau A. // J. Mol. Liq. – 1990. – **46**, N 1. – P. 99 – 127.
51. Lei Y., Li H., Pan H., Han S. // J. Phys. Chem. A. – 2003. – **107**, N 10. – P. 1574 – 1583.
52. Kang M., Smith P.E. // J. Comp. Chem. – 2006. – **27**, N 13. – P. 1477 – 1485.
53. Савельев В.И. Автореф. дис...канд. хим. наук. – Иваново: ИГХТУ, 2000.
54. Noban S., Donohue P., Waghorne W.E. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**, N 47. – P. 13188 – 13191.
55. Yu H.-A., Karplus M. // J. Chem. Phys. – 1988. – **89**, N 4. – P. 2366 – 2379.
56. Ben-Amotz D., Raineri F.O., Stell G. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**, N 14. – P. 6866 – 6878.
57. Lee B. // J. Phys. Chem. – 1983. – **87**, N 1. – P. 112 – 118.
58. Eastel A.J., Wolf L.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. – 1985. – **81**, N 11. – P. 2821 – 2833.
59. Ben-Naim A. // J. Solut. Chem. – 2001. – **30**, N 5. – P. 475 – 487.