

УДК 541.8

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ЖИДКОФАЗНОЙ СМЕСИ
{ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ+ТРЕТ-БУТАНОЛ}
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 278,15—348,15 К И ДАВЛЕНИЙ 0,1—100 МПа.
II. МОЛЯРНАЯ ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ,
МОЛЯРНАЯ ИЗОБАРИЧЕСКАЯ РАСШИРЯЕМОСТЬ,
ТЕРМИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ ДАВЛЕНИЯ И ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ

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.

Из экспериментальных данных рассчитаны молярная изотермическая сжимаемость, молярная изобарическая расширяемость, коэффициент термического давления, внутреннее давление жидкофазной смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} для широкой области составов в интервале давлений 0,1—100 МПа и температур 278,15—323,15 К. Показано, что зависимость молярной изотермической сжимаемости $K_{T,m}$, молярной изобарической расширяемости $E_{P,m}$ и изохорного коэффициента термического давления β от молярной доли *трет*-бутанола в смеси характеризуется отсутствием экстремумов, типичных для водных систем. Обнаружено проявление отрицательной парциальной сжимаемости и отрицательной парциальной расширяемости этиленгликоля в смеси. Коэффициент термического давления уменьшается с ростом молярной доли *трет*-бутанола при всех давлениях и температурах. Рост давления увеличивает величину коэффициента термического давления, рост температуры его уменьшает, что связано с уменьшением свободного пространства в смеси. Рост концентрации *трет*-бутанола приводит к увеличению отрицательности температурного коэффициента внутреннего давления $\Delta P_{\text{int}}/\Delta T$, что свидетельствует об ослаблении межмолекулярного взаимодействия при этих составах.

Ключевые слова: этиленгликоль, *трет*-бутанол, высокое давление, молярная изотермическая сжимаемость, молярная изобарическая расширяемость, коэффициент термического давления, внутреннее давление.

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей работе [1] нами описана методика эксперимента и результаты измерения плотности при атмосферном давлении и коэффициента сжимаемости $k = \Delta V/V_0$ бинарной смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} во всей области составов в интервале температур 278,15—323,15 К и давлений 0,1—100 МПа, а также приведен расчет избыточного V_m^E и парциального молярного объема \bar{V}_i компонентов. Из этих экспериментальных данных в настоящей работе рассчитаны молярная изотермическая сжимаемость $K_{T,m}$, молярная изобарическая расширяемость $E_{P,m}$, изохорный коэффициент термического давления β и внутреннее давление P_{int} .

Т а б л и ц а 1

Мольная изотермическая сжимаемость $K_{T,m}$ ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{МПа}^{-1}$)
 смеси {этиленгликоль (1) + трет-бутанол (2)}
 в интервале температур 278,15—323,15 К и давлений 0,1—100 МПа

x_2	T, K	$K_{T,m} \cdot 10^2$ при $p, \text{МПа}$					
		0,1	10,0	25,0	50,0	75,0	100,0
1	2	3	4	5	6	7	8
0,00000	278,15	2,033	1,954	1,835	1,637	1,439	1,241
	288,15	2,088	2,007	1,885	1,681	1,475	1,271
	298,15	2,101	2,030	1,920	1,737	1,554	1,371
		2,081 [2]					
	308,15	2,159	2,088	1,980	1,801	1,621	1,441
	323,15	2,286	2,214	2,106	1,925	1,744	1,564
0,01495	278,15	2,094	2,013	1,891	1,686	1,481	1,277
	288,15	2,142	2,062	1,940	1,737	1,536	1,333
	298,15	2,168	2,094	1,981	1,793	1,605	1,417
	308,15	2,225	2,153	2,044	1,861	1,677	1,494
	323,15	2,365	2,289	2,174	1,981	1,789	1,598
0,04913	278,15	2,182	2,104	1,987	1,793	1,597	1,402
	288,15	2,237	2,160	2,043	1,848	1,653	1,458
	298,15	2,273	2,201	2,094	1,915	1,734	1,554
	308,15	2,347	2,274	2,165	1,983	1,799	1,618
	323,15	2,547	2,463	2,333	2,116	1,899	1,683
0,07072	278,15	2,254	2,179	2,064	1,871	1,678	1,486
	288,15	2,315	2,239	2,123	1,931	1,738	1,547
	298,15	2,349	2,278	2,172	1,993	1,815	1,637
	308,15	2,446	2,371	2,256	2,065	1,875	1,683
	323,15	2,677	2,583	2,442	2,206	1,971	1,735
0,09781	278,15	2,357	2,279	2,165	1,972	1,779	1,587
	288,15	2,432	2,351	2,231	2,029	1,827	1,626
	298,15	2,491	2,412	2,292	2,092	1,890	1,691
	308,15	2,595	2,513	2,384	2,170	1,958	1,745
	323,15	2,839	2,737	2,582	2,325	2,066	1,808
0,14068	278,15	2,535	2,455	2,333	2,131	1,928	1,724
	288,15	2,645	2,555	2,418	2,189	1,961	1,732
	298,15	2,737	2,643	2,501	2,266	2,031	1,795
	308,15	2,855	2,754	2,602	2,348	2,093	1,838
	323,15	3,116	2,997	2,817	2,517	2,218	1,919
0,23195	278,15	3,009	2,902	2,739	2,470	2,201	1,931
	288,15	3,141	3,022	2,843	2,547	2,247	1,948
	298,15	3,276	3,149	2,958	2,639	2,320	2,001
	308,15	3,430	3,295	3,094	2,757	2,422	2,086
	323,15	3,717	3,567	3,343	2,968	2,593	2,218
0,32678	278,15	3,557	3,420	3,214	2,867	2,521	2,176
	288,15	3,738	3,583	3,349	2,959	2,569	2,179
	298,15	3,906	3,740	3,493	3,075	2,660	2,244
	308,15	4,092	3,919	3,658	3,225	2,789	2,355
	323,15	4,395	4,214	3,938	3,478	3,017	2,556

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	4,068	3,897	3,641	3,220	2,792	2,369
	288,15	4,286	4,097	3,812	3,336	2,858	2,381
	298,15	4,501	4,298	3,988	3,474	2,958	2,443
	308,15	4,727	4,510	4,180	3,631	3,085	2,537
	323,15	5,119	4,887	4,531	3,936	3,343	2,750
0,46429	278,15	4,456	4,264	3,969	3,479	2,990	2,502
	288,15	4,724	4,502	4,162	3,598	3,034	2,473
	298,15	4,961	4,726	4,364	3,767	3,171	2,573
	308,15	5,253	4,990	4,595	3,936	3,278	2,620
	323,15	5,645	5,376	4,969	4,288	3,609	2,928
0,54635	278,15	5,011	4,784	4,446	3,881	3,315	2,748
	288,15	5,368	5,104	4,704	4,037	3,370	2,705
	298,15	5,707	5,414	4,965	4,218	3,473	2,726
	308,15	5,999	5,688	5,216	4,424	3,632	2,844
	323,15	6,488	6,156	5,654	4,816	3,981	3,142
0,59877	288,15	5,860	5,556	5,091	4,319	3,548	2,775
	298,15	6,244	5,901	5,378	4,512	3,646	2,776
	308,15	6,523	6,174	5,644	4,765	3,880	2,998
	323,15	7,061	6,688	6,118	5,171	4,225	3,277
0,67850	308,15	7,403	6,977	6,333	5,257	4,184	3,110
	323,15	7,929	7,496	6,841	5,749	4,659	3,566
0,78907	323,15	9,384	8,836	8,005	6,622	5,240	3,855
0,87505	323,15	10,690	10,028	9,028	7,366	5,713	4,046
0,94614	323,15	11,867	11,099	9,937	8,012	6,088	4,154
1,00000	323,15	12,923	12,058	10,768	8,626	6,482	4,323

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе обсуждается зависимость исключительно только мольных характеристик от мольной доли *трет*-бутанола x_2 . Были рассчитаны следующие величины.

Мольная изотермическая сжимаемость $K_{T,m}$:

$$K_{T,m} = - \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T,x} = \kappa_T V_m = \frac{M}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T,x}, \quad (1)$$

где κ_T — коэффициент изотермической сжимаемости; V_m — мольный объем; ρ — плотность; M — молярная масса смеси состава x . Величины $K_{T,m}$ были рассчитаны посредством обработки зависимости плотности смеси от давления при каждом составе и температуре полиномом второй степени с последующим дифференцированием. Результаты представлены в табл. 1.

Мольная изобарная расширяемость $E_{P,m}$:

$$E_{P,m} = \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_{p,x} = \alpha_p V_m = - \frac{M}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p,x}, \quad (2)$$

где α_p — коэффициент изобарного термического расширения. Величины $E_{P,m}$ были рассчитаны путем описания полиномом второй степени и последующим дифференцированием зависимости $\rho = f(T)_{p,x}$ смеси каждого состава. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Мольная изобарная расширяемость $E_{P,m}$ связана уравнением Максвелла (3) с мольной энтропией системы, т.е. изменение ΔS_m , вызванное ростом давления в изотермических условиях, будет соответствовать изменению $\Delta E_{P,m}$

$$(\partial V_m / \partial T)_{p,x} = -(\partial S_m / \partial p)_{T,x}. \quad (3)$$

Т а б л и ц а 2

Мольная изобарная расширяемость $E_{p,m}$ ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$)
 смеси {этиленгликоль (1) + трет-бутанол (2)}
 в интервале температур 278,15—323,15 К и давлений 0,1—100 МПа

x_2	T, К	$E_{p,m} \cdot 10^2$, при p, МПа					
		0,10	10,0	25,0	50,0	75,0	100,0
1	2	3	4	5	6	7	8
0,00000	278,15	3,365	3,322	3,296	3,223	3,119	2,985
	288,15	3,445	3,394	3,342	3,235	3,104	2,949
	298,15	3,526	3,466	3,389	3,248	3,090	2,912
		3,556 [2]					
		3,501 [3]					
		3,495 [4]					
0,01495	308,15	3,607	3,537	3,436	3,261	3,075	2,876
		3,596 [3]					
	323,15	3,728	3,645	3,506	3,280	3,053	2,821
0,04913	278,15	3,408	3,361	3,331	3,251	3,121	2,953
	288,15	3,499	3,444	3,387	3,274	3,127	2,953
	298,15	3,589	3,526	3,445	3,297	3,133	2,954
	308,15	3,680	3,609	3,502	3,320	3,139	2,955
	323,15	3,815	3,732	3,587	3,354	3,148	2,956
0,07072	278,15	3,580	3,531	3,505	3,420	3,270	3,069
	288,15	3,671	3,610	3,544	3,416	3,255	3,070
	298,15	3,761	3,688	3,584	3,412	3,240	3,071
	308,15	3,852	3,767	3,624	3,409	3,225	3,072
	323,15	3,987	3,884	3,683	3,403	3,202	3,074
0,09781	278,15	3,692	3,650	3,628	3,538	3,390	3,188
	288,15	3,788	3,728	3,658	3,521	3,361	3,182
	298,15	3,885	3,807	3,689	3,505	3,334	3,176
	308,15	3,982	3,885	3,720	3,489	3,305	3,171
	323,15	4,127	4,003	3,765	3,464	3,263	3,162
0,14068	278,15	3,765	3,711	3,667	3,566	3,447	3,310
	288,15	3,883	3,814	3,724	3,571	3,426	3,288
	298,15	4,000	3,916	3,781	3,578	3,406	3,266
	308,15	4,116	4,018	3,837	3,583	3,385	3,244
	323,15	4,292	4,173	3,923	3,592	3,354	3,212
0,23195	278,15	3,957	3,882	3,786	3,652	3,539	3,460
	288,15	4,078	3,989	3,859	3,676	3,529	3,426
	298,15	4,199	4,097	3,932	3,700	3,519	3,392
	308,15	4,319	4,204	4,005	3,725	3,510	3,359
	323,15	4,501	4,365	4,113	3,760	3,494	3,308
0,32678	278,15	4,386	4,285	4,143	3,946	3,815	3,741
	288,15	4,542	4,426	4,250	4,003	3,820	3,696
	298,15	4,697	4,566	4,358	4,061	3,826	3,650
	308,15	4,852	4,706	4,466	4,118	3,830	3,604
	323,15	5,085	4,917	4,627	4,205	3,838	3,535
0,32678	278,15	4,927	4,816	4,598	4,330	4,176	4,139
	288,15	5,062	4,930	4,694	4,377	4,154	4,027

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7	8
0,40675	298,15	5,197	5,044	4,789	4,424	4,132	3,914
	308,15	5,329	5,156	4,883	4,469	4,108	3,799
	323,15	5,532	5,327	5,027	4,539	4,076	3,631
	278,15	5,512	5,388	5,120	4,786	4,605	4,563
	288,15	5,668	5,509	5,219	4,833	4,577	4,441
	298,15	5,824	5,630	5,318	4,880	4,548	4,319
0,46429	308,15	5,979	5,751	5,416	4,927	4,519	4,197
	323,15	6,214	5,933	5,565	4,998	4,476	4,013
	278,15	6,017	5,860	5,527	5,137	4,960	4,997
	288,15	6,162	5,971	5,626	5,184	4,910	4,806
	298,15	6,308	6,083	5,727	5,232	4,861	4,614
	308,15	6,453	6,195	5,827	5,279	4,811	4,423
0,54635	323,15	6,672	6,362	5,978	5,350	4,736	4,135
	278,15	6,104	5,874	5,424	4,921	4,730	4,832
	288,15	6,446	6,189	5,745	5,200	4,898	4,826
	298,15	6,784	6,498	6,062	5,475	5,062	4,816
	308,15	7,123	6,809	6,381	5,752	5,228	4,808
	323,15	7,635	7,278	6,861	6,169	5,478	4,796
0,59877	278,15	6,463					
	288,15	6,836	6,352	5,872	5,301	5,012	4,763
	298,15	7,206	6,786	6,320	5,697	5,261	4,898
	308,15	7,577	7,220	6,770	6,094	5,510	5,032
	323,15	8,135	7,871	7,443	6,688	5,883	5,234
	278,15	7,400					
0,67850	288,15	7,674					
	298,15	7,950					
	308,15	8,222					
	323,15	8,634					
	278,15	8,350					
	288,15	8,784					
0,78907	298,15	9,219					
	308,15	9,651					
	323,15	10,303					
	278,15	8,957					
	288,15	9,608					
	298,15	10,258					
0,87505	308,15	10,909					
	323,15	11,884					

Для сравнения в табл. 1 и 2 приведены литературные данные: мольная изотермическая сжимаемость $K_{T,m}$ и мольная изобарная расширяемость $E_{P,m}$ этиленгликоля [2—4]. Рассчитанные нами величины, как видно из таблиц, находятся с ними в хорошем согласии.

Коэффициент термического давления β рассчитывали по выражению

$$\beta = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m, x} = \left(\frac{E_{P,m}}{K_{T,m}} \right)_{T, p, x} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, x} = \left(\frac{\alpha_p}{\kappa_T} \right)_{T, p, x} \quad (4)$$

Он может относиться как к мольному объему (тогда это будет мольный коэффициент термического давления), так и к удельному объему. Коэффициент термического давления β также связан уравнением Максвелла (5) с энтропией системы, т.е. изменение ΔS_m при ее изотермическом расширении будет равно изменению $\Delta\beta$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,x} = \left(\frac{\partial S_m}{\partial V_m}\right)_{T,x}. \quad (5)$$

Внутреннее давление P_{int} , характеризующее изменение внутренней энергии системы ΔU в процессе небольшого изотермического расширения ΔV , рассчитано по выражению

$$P_{\text{int}} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,x} = -\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,x} - p\right]. \quad (6)$$

Величина в выражении (6) принята как $P_{\text{int}} < 0$, так как известное соотношение Максвелла $p = T(\partial p/\partial T)_V - (\partial U/\partial V)_T$ рассматривается как сумма, а не разность кинетического (внешнего) давления $p_{\text{ext}} = T(\partial p/\partial T)_V$ и статического (внутреннего) давления $p_{\text{int}} = -(\partial U/\partial V)_T$. Внутреннее давление, обусловленное межмолекулярными взаимодействиями, определяется реакцией этих взаимодействий на деформирование объема при равновесном процессе изотермического расширения. Это энергетическая характеристика межмолекулярного взаимодействия (т.е. сцепления молекул) в жидкости. Это сила, по определению, стремящаяся сблизить, объединить структурные единицы системы, т.е. характеристика, отражающая силы притяжения, а не отталкивания [5—13].

Относительная средняя погрешность в определении мольной изотермической сжимаемости, мольной изобарной расширяемости, мольного коэффициента термического давления и внутреннего давления при атмосферном давлении составила не более $\pm 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{МПа}^{-1}$, $\pm 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\pm 0,15 \text{ МПа} \cdot \text{К}^{-1}$ и $\pm 30 \text{ МПа}$ соответственно. Безусловно, погрешность в определении термических величин при повышении давления возрастает по сравнению с соответствующими погрешностями, рассчитанными для атмосферного давления.

Парциальную величину $\bar{K}_{T,i} = -(\partial \bar{V}_i / \partial p)_{T,x}$ и $\bar{E}_{P,i} = (\partial \bar{V}_i / \partial T)_{p,x}$ находили, используя процедуру описания уравнением второй степени зависимости парциального мольного объема от параметра состояния (давления или температуры). Если $V_m = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2$, то дифференцирование, например, по давлению приводит к $\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = x_1 \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial p}\right)_T + x_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial p}\right)_T$ или $K_{T,m} = x_1 \bar{K}_{T,1} + x_2 \bar{K}_{T,2}$. Аналогичная процедура была также проведена при дифференцировании по температуре: $E_{P,m} = x_1 \bar{E}_{P,1} + x_2 \bar{E}_{P,2}$. Погрешность этих парциальных величин увеличивается на порядок по сравнению с погрешностью определения мольного термического коэффициента, но они полезны для обсуждения, так как позволяют проследить важные качественные изменения в свойстве, вносимые отдельным компонентом [14].

ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие развитой пространственной сетки водородных связей в этиленгликоле [15—25] будет предопределять свойства смеси с ЭГ, такие растворы будут характеризоваться свойствами водородносвязанных систем, следовательно, проявлением малой расширяемости и малой сжимаемости. Если крайние составы будут определяться доминированием структуры одного компонента, то средние составы будут определяться либо продолжением одного какого-то доминирования, либо определяться созданной какой-то новой структурой. Сжимаемость и расширяемость любой системы зависит от многих факторов: упругости межмолекулярных сил, изменения пространственной упаковки, энергии межмолекулярных связей, возможностей конформационных вариаций молекулы и т.д.

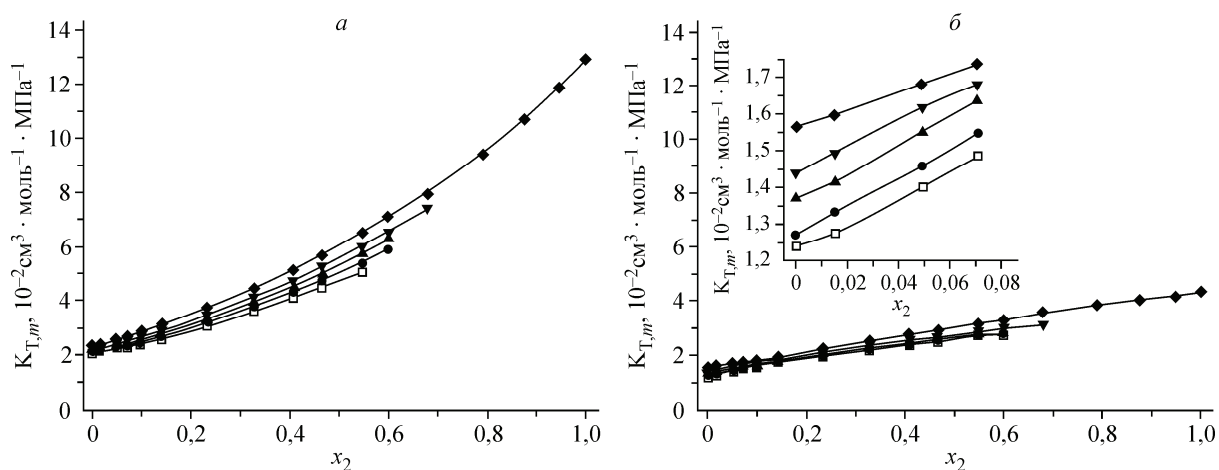


Рис. 1. Зависимость мольной изотермической сжимаемости $K_{T,m}$ смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} от мольной доли, x_2 , при 0,101 МПа (а) и при 100 МПа (б) и разных температурах (\square — 278,15, \bullet — 288,15, \blacktriangle — 298,15, \blacktriangledown — 308,15, \blacklozenge — 323,15 К)

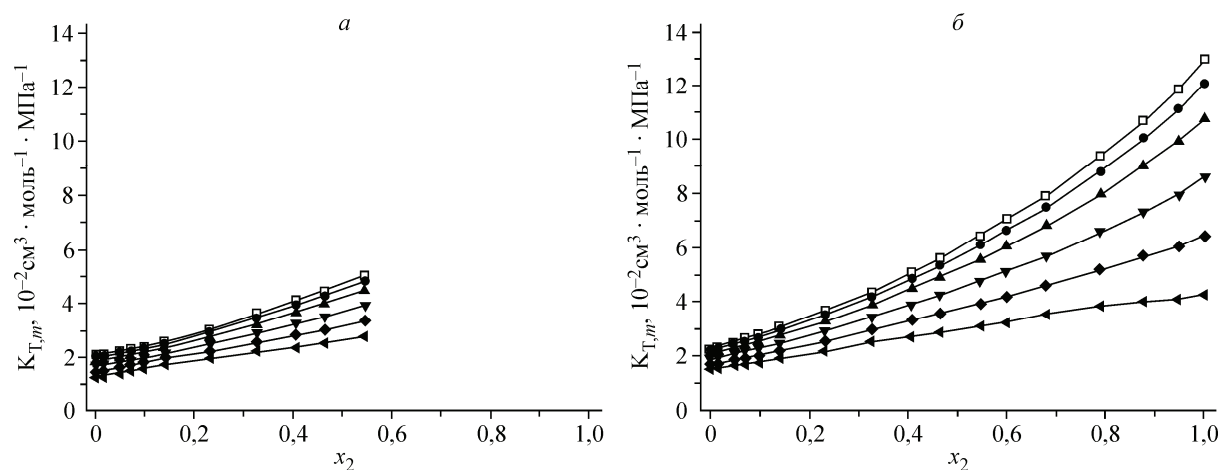


Рис. 2. Зависимость мольной изотермической сжимаемости $K_{T,m}$ смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} от мольной доли, x_2 , при 278,15 К (а) и 323,15 К (б) и разных давлениях (\square — 0,10, \bullet — 10, \blacktriangle — 25, \blacktriangledown — 50, \blacklozenge — 75, \blacktriangleleft — 100 МПа)

Как показано на рис. 1 и 2 (здесь и далее рисунки по мере возможности приведены для сравнения в одном масштабе), мольная изотермическая сжимаемость смеси с ростом мольной доли этиленгликоля увеличивается. Причем если при низких давлениях рост содержания ТБС в смеси сопровождается увеличением отношения $\Delta K_{T,m}/\Delta x_2$, то при 100 МПа зависимость $K_{T,m} = f(x_2)$ практически линейная. На зависимостях $K_{T,m} = f(x_2)$ в этиленгликолевых смесях *трет*-бутанола, в отличие от водных [26], отсутствуют области температурной инверсии величин.

На рис. 3 приведен общий вид зависимостей мольной сжимаемости смеси и парциальной мольной сжимаемости компонентов при 323,15 К и атмосферном давлении, и при той же температуре и 100 МПа. Как видно из рисунков, с ростом давления уменьшается амплитуда изменений $K_{T,m}$ и $\bar{K}_{T,i}$ от состава (мольная сжимаемость ЭГ, в отличие от ТБС, мало зависит от давления), и разность парциальной сжимаемости этиленгликоля и *трет*-бутанола, за исключением крайнего состава, одинакова.

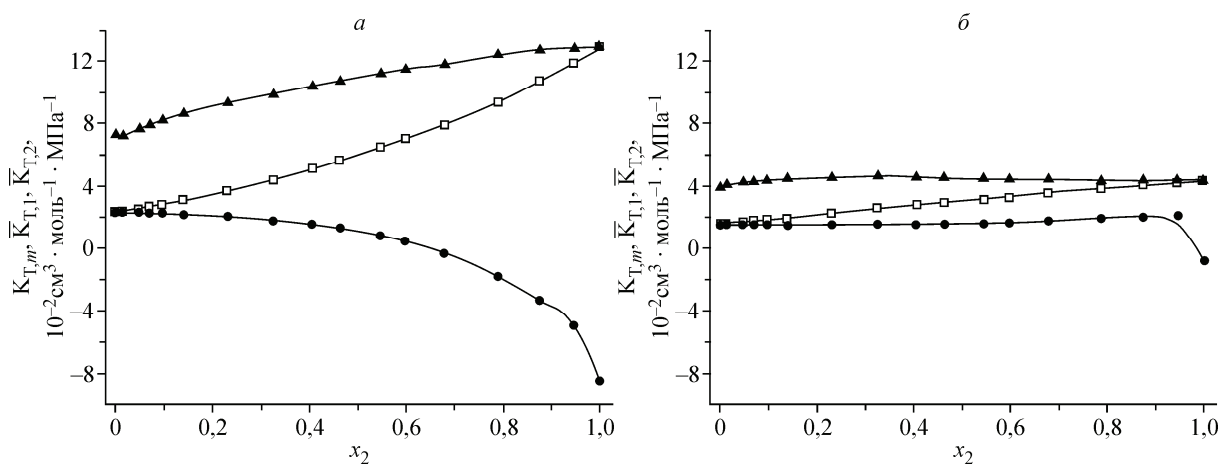


Рис. 3. Зависимость мольной изотермической сжимаемости $K_{T,m}$ смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} (\square) и парциальной мольной сжимаемости \bar{K}_{T1} этиленгликоля (\bullet) и \bar{K}_{T2} *трет*-бутанола (\blacktriangle) от мольной доли, x_2 , при 323,15 К: атмосферном давлении (а) и 100 МПа (б)

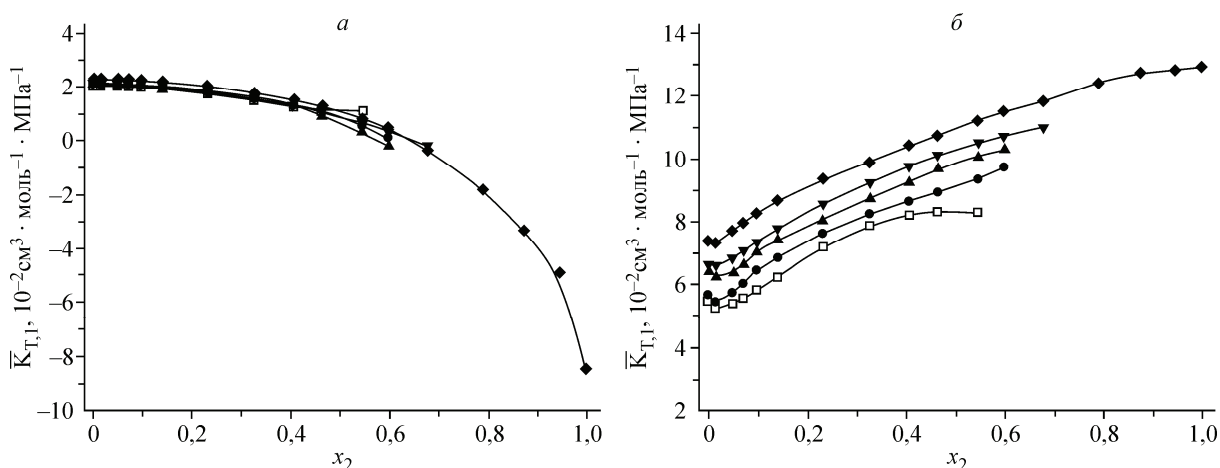


Рис. 4. Зависимость парциальной мольной изотермической сжимаемости \bar{K}_{T1} этиленгликоля (а) и \bar{K}_{T2} *трет*-бутанола (б) в смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} от мольной доли, x_2 , при атмосферном давлении и разных температурах (\square — 278,15, \bullet — 288,15, \blacktriangle — 298,15, \blacktriangledown — 308,15, \blacklozenge — 323,15 К)

Как видно из рис. 4, а и 5, а, величина \bar{K}_{T1} уменьшается с увеличением содержания *трет*-бутанола в смеси, причем составы, богатые ТБС, характеризуются отрицательными значениями \bar{K}_{T1} (проявление "отрицательной сжимаемости"). Если при атмосферном давлении изменение температуры с 278,15 К до 323,15 К не оказывает большого влияния на вид зависимости $\bar{K}_{T1} = f(x_2)$, то при 323,15 К изменение давления от 0,1 до 100 МПа приводит к появлению области барической инверсии \bar{K}_{T1} (при $x_2 \approx 0,4$ парциальная мольная изотермическая сжимаемость этиленгликоля не зависит от давления). Наличие отрицательной парциальной сжимаемости этиленгликоля — увеличения парциального мольного объема с ростом внешнего давления — свидетельствует либо о смещении конформационного равновесия от *гош*-формы (свернутой и стабилизированной внутримолекулярной водородной связью) в сторону *транс*-формы (развернутой, не имеющей внутримолекулярной водородной связи), либо изменениями структуры смеси. Изменение структуры смеси связано с большим проявлением образованных водородносвязанных цепочек ТБС, окруженных метильными группами [27—32]. В пользу образования собственной структуры *трет*-бутанола в смеси свидетельствует и то, что наибольшее

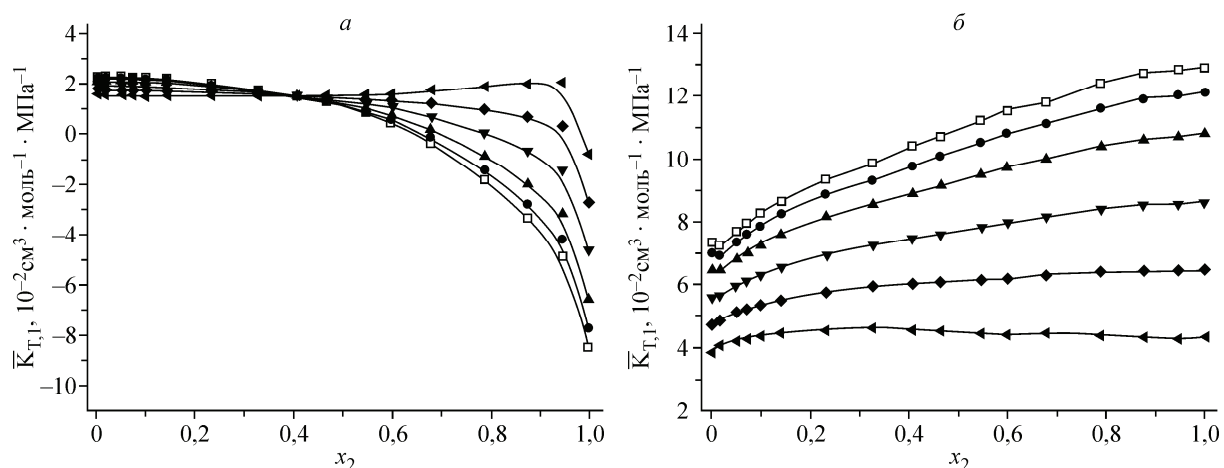


Рис. 5. Зависимость парциальной мольной изотермической сжимаемости \bar{K}_{T1} этиленгликоля (а) и \bar{K}_{T2} трет-бутанола (б) в смеси {этиленгликоль (1) + трет-бутанол (2)} от мольной доли, x_2 , при 323,15 К и разных давлениях (\square — 0,10, \bullet — 10, \blacktriangle — 25, \blacktriangledown — 50, \blacklozenge — 75, \blacktriangleleft — 100 МПа)

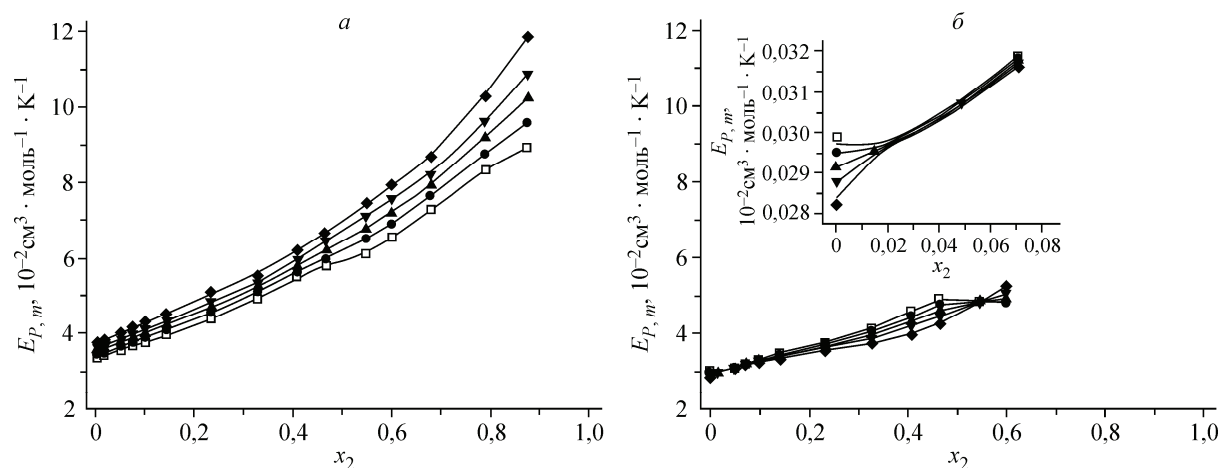


Рис. 6. Зависимость мольной изобарной расширяемости $E_{P,m}$ смеси {этиленгликоль (1) + трет-бутанол (2)} от мольной доли, x_2 , при 0,101 МПа (а) и при 100 МПа (б) и разных температурах (\square — 278,15, \bullet — 288,15, \blacktriangle — 298,15, \blacktriangledown — 308,15, \blacklozenge — 323,15 К)

уменьшение парциального мольного объема этиленгликоля \bar{V}_1 происходит при температурах, близких к температуре заморзания ТБС, когда все виды движения молекул заторможены. Как было уже отмечено [1], аналогичное проявление отрицательной парциальной сжимаемости воды и ТБС наблюдается и в системе {вода+трет-бутанол} [26].

Как показано на рис. 4, б и 5, б, величина парциальной мольной сжимаемости трет-бутанола \bar{K}_{T2} положительна во всем интервале составов и с ростом мольной доли x_2 увеличивается (при атмосферном давлении такая зависимость имеется при всех температурах), но рост давления до 100 МПа такое увеличение нивелирует в области больших концентраций ТБС в смеси.

Как показано на рис. 6 и 7, величина мольной изобарной расширяемости $E_{P,m}$ положительна во всем интервале составов и увеличивается с ростом концентрации трет-бутанола в смеси при всех температурах и давлениях, что свидетельствует о большей расширяемости ТБС по сравнению с ЭГ. Повышение давления и температуры увеличивает дисперсию кривых зависимости $E_{P,m} = f(x_2)$ в области больших концентраций ТБС. Зависимость $E_{P,m} = f(x_2)$ этиленгликолевой смеси, в отличие от водной [26], характеризуется отсутствием области барической ин-

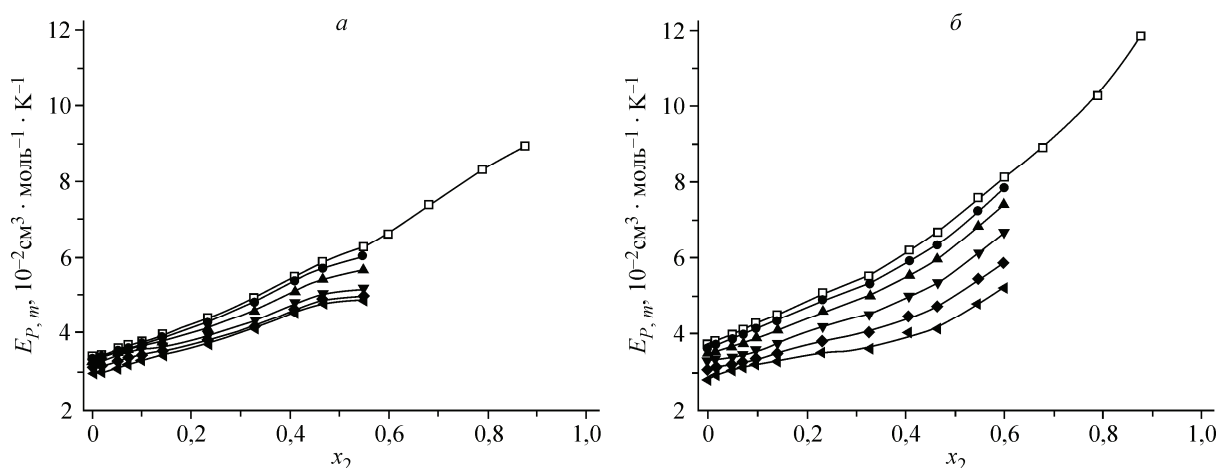


Рис. 7. Зависимость мольной изобарной расширяемости $E_{P,m}$ смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} от мольной доли, x_2 , при 278,15 К (а) и 323,15 К (б) и разных давлениях (\square — 0,10, \bullet — 10, \blacktriangle — 25, \blacktriangledown — 50, \blacklozenge — 75, \blacktriangleleft — 100 МПа)

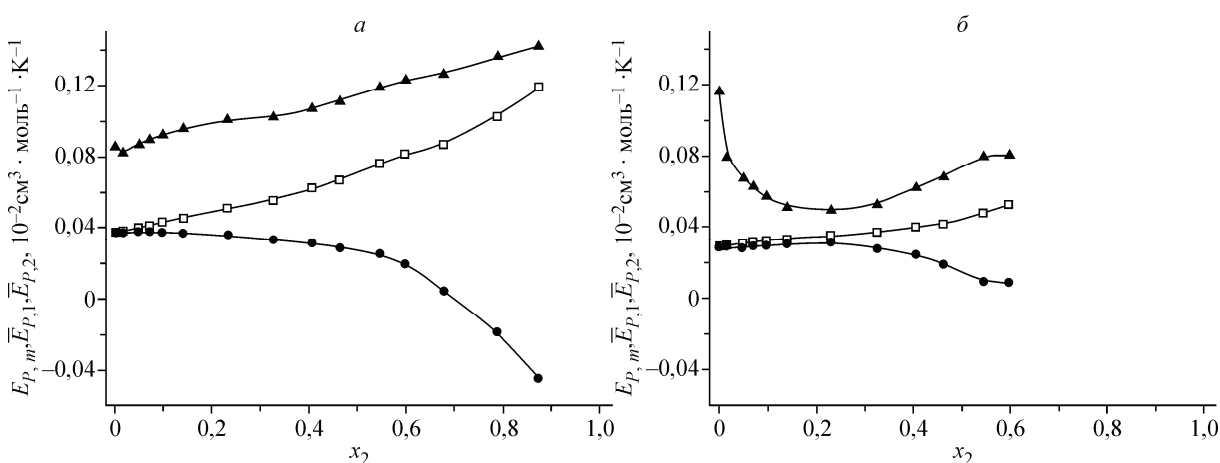


Рис. 8. Зависимость мольной изобарной расширяемости $E_{P,m}$ смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} (\square) и парциальной мольной изобарной расширяемости \bar{E}_{P1} этиленгликоля (\bullet) и \bar{E}_{P2} *трет*-бутанола (\blacktriangle) от мольной доли, x_2 , при 323,15 К: при атмосферном давлении (а) и 100 МПа (б)

версии, хотя при 100 МПа (см. вставку на рис. 6, б) в области $x_2 \approx 0,002 \div 0,08$ величины $E_{P,m}$ разных температур очень близки.

На рис. 8 приведен общий вид зависимостей мольной расширяемости смеси и парциальной мольной расширяемости компонентов при 323,15 К и двух давлениях: при атмосферном и 100 МПа. Как видно из этих рисунков, тип зависимости $\bar{E}_{P1} = f(x_2)$ практически не изменяется (с ростом содержания ТБС в смеси сначала идет небольшое уменьшение величины \bar{E}_{P1} , затем это изменение увеличивается), а вид зависимости $\bar{E}_{P2} = f(x_2)$ трансформируется в зависимость, характеризующуюся наличием экстремума. Как видно из рис. 9, а—11, а, при атмосферном давлении парциальная мольная изобарная расширяемость этиленгликоля \bar{E}_{P1} в интервале составов $0 < x_2 < 0,4$ в смеси в целом уменьшается, причем примерно до $x_2 \approx 0,4$ величина \bar{E}_{P1} изменяется незначительно. В области больших концентраций ТБС наблюдается резкое уменьшение \bar{E}_{P1} , и при $x_2 > 0,7 \div 0,8$ величина \bar{E}_{P1} принимает отрицательные значения. Также в области составов наблюдается область температурной инверсии. Повышение давления при-

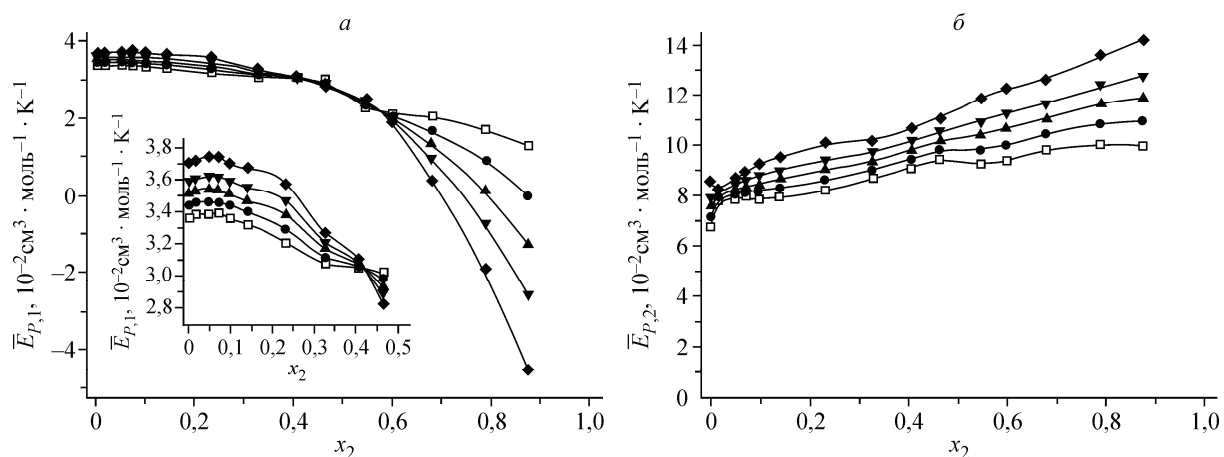


Рис. 9. Зависимость парциальной мольной изобарной расширяемости \bar{E}_{P1} этиленгликоля (а) и \bar{E}_{P2} трет-бутанола (б) в смеси {этиленгликоль (1) + трет-бутанол (2)} от мольной доли, x_2 , при атмосферном давлении и разных температурах (\square — 278,15, \bullet — 288,15, \blacktriangle — 298,15, \blacktriangledown — 308,15, \blacklozenge — 323,15 К)

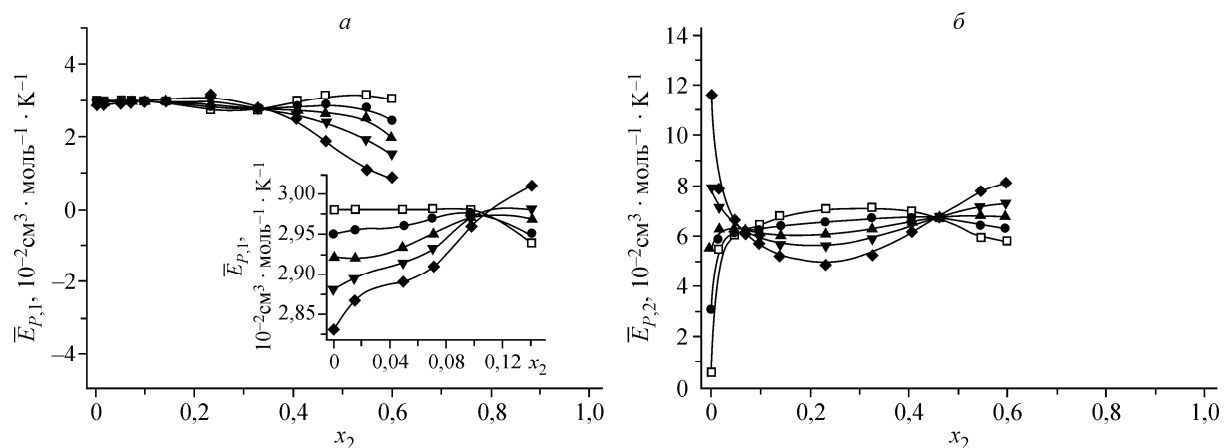


Рис. 10. Зависимость парциальной мольной изобарной расширяемости \bar{E}_{P1} этиленгликоля (а) и \bar{E}_{P2} трет-бутанола (б) в смеси {этиленгликоль (1) + трет-бутанол (2)} от мольной доли, x_2 , при 100 МПа и разных температурах (\square — 278,15, \bullet — 288,15, \blacktriangle — 298,15, \blacktriangledown — 308,15, \blacklozenge — 323,15 К)

водит к расширению этой области инверсии, а повышение температуры приводит к его исчезновению. Проявление "отрицательной температурной расширяемости" связано, как уже было выше предположено, с влиянием образовавшейся структуры метильных групп вокруг водородно-связанных цепочек молекул ТБС.

Аналогичное проявление отрицательной расширяемости предельных парциальных объемов спиртов наблюдается в водных смесях метанола, этанола, *изо*-пропанола [33—37], бутанолов (все изомеры, кроме *n*-бутанола, причем в смеси {вода+*трет*-бутанол} отрицательной расширяемостью отмечается и вода) [26, 38—44], *трет*-пентанола [45], дипептида пролин—лейцин [46], электролитов, содержащих углеводородные группы, например тетрабутиламмония [47], карбамида в смеси метанол+карбамид [48], глицерина в смеси глицерин+*трет*-бутанол [49].

Парциальная мольная изобарная расширяемость *трет*-бутанола при атмосферном давлении с увеличением x_2 возрастает во всем интервале составов, хотя, как видно из рис. 9, б—11, б, концентрационная зависимость \bar{E}_{P2} в области малых концентраций ТБС характеризуется наличием экстремумов. Увеличение давления до 100 МПа приводит к появлению широкой облас-

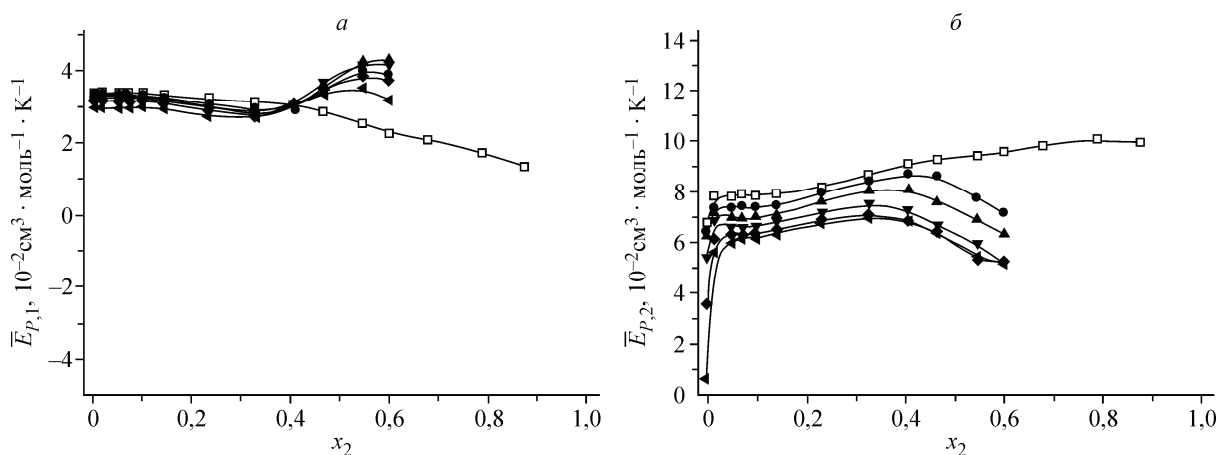


Рис. 11. Зависимость парциальной мольной изобарной расширяемости \bar{E}_{P1} этиленгликоля (а) и \bar{E}_{P2} трет-бутанола (б) в смеси {этиленгликоль (1) + трет-бутанол (2)} от мольной доли, x_2 , при 278,15 К и разных давлениях (\square — 0,10, \bullet — 10, \blacktriangle — 25, \blacktriangledown — 50, \blacklozenge — 75, \blacktriangleleft — 100 МПа)

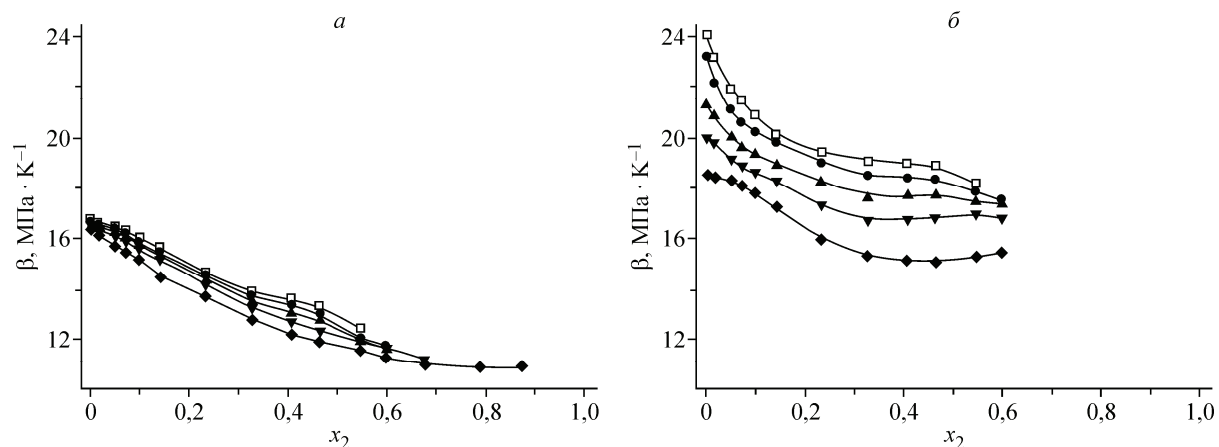


Рис. 12. Зависимость коэффициента термического давления β смеси {этиленгликоль (1) + трет-бутанол (2)} от мольной доли, x_2 , при 0,101 МПа (а) и при 100 МПа (б) и разных температурах (\square — 278,15, \bullet — 288,15, \blacktriangle — 298,15, \blacktriangledown — 308,15, \blacklozenge — 323,15 К)

ти составов $0,05 < x_2 < 0,5$ с противоположной температурной зависимостью \bar{E}_{P2} от аналогичной зависимости \bar{E}_{P2}^∞ . Понижение температуры приводит к уменьшению величины \bar{E}_{P2}^∞ , причем с ростом давления это понижение усиливается. Велика вероятность того, что такие изменения \bar{E}_{P2} связаны с влиянием изменения конформационного равновесия в смеси.

В изохорных условиях величина изменения давления от повышения температуры в жидкости чувствительна к изменению межмолекулярного взаимодействия в смеси, любые смещения ассоциативных равновесий неизбежно будут вызывать изменение свободного пространства. Коэффициент термического давления β может быть большим, если система плотная, и маленьким, если система "пористая", и даже отрицательным, если происходят большие структурные преобразования, как, например, у воды в интервале температур от 273,15 К до 277,13 К при атмосферном давлении.

Как видно из рис. 12 и 13, зависимость $\beta = f(x_2)$ смеси {этиленгликоль+трет-бутанол}, в отличие от аналогичной зависимости смеси {вода+трет-бутанол} [26], характеризуется отсутствием экстремумов и областей инверсии. Величины β положительны во всем интервале

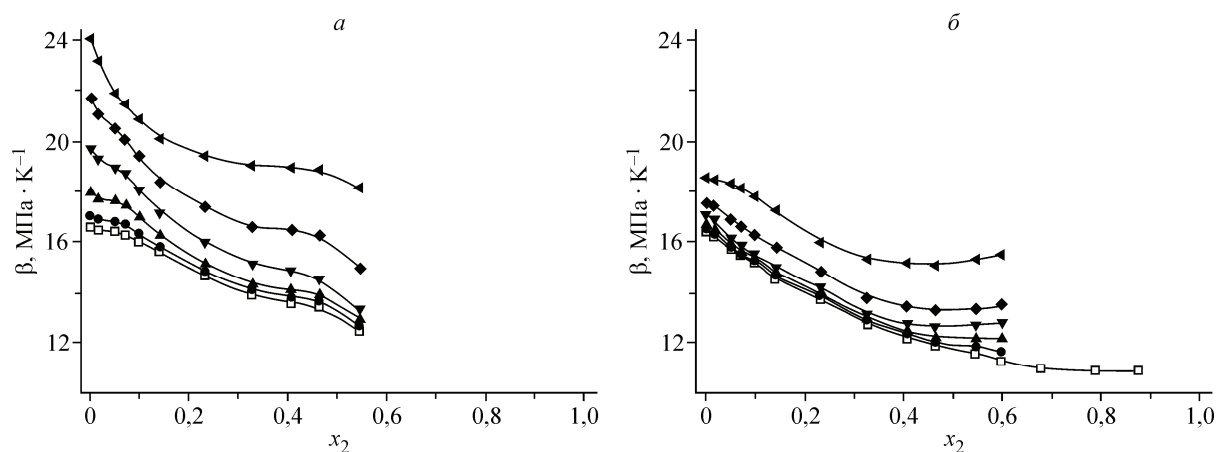


Рис. 13. Зависимость коэффициента термического давления β смеси {этиленгликоль (1) + трет-бутанол (2)} от мольной доли, x_2 , при 278,15 К (а) и 323,15 К (б) и разных давлениях (\square — 0,10, \bullet — 10, \blacktriangle — 25, \blacktriangledown — 50, \blacklozenge — 75, \blacktriangleleft — 100 МПа)

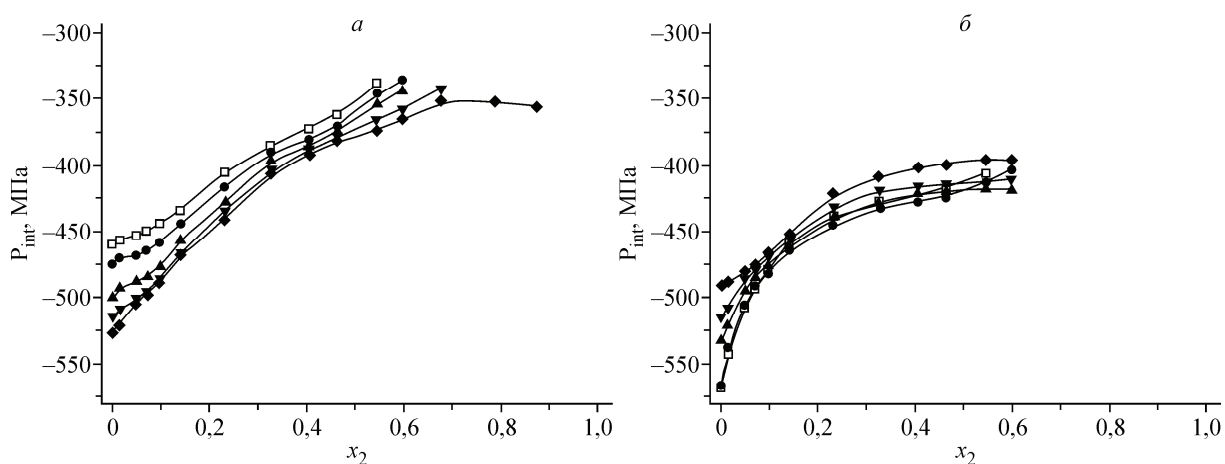


Рис. 14. Концентрационная зависимость внутреннего давления P_{int} в смеси {этиленгликоль (1) + трет-бутанол (2)}: (а) при атмосферном давлении и разных температурах (\square — 278,15, \bullet — 288,15, \blacktriangle — 298,15, \blacktriangledown — 308,15, \blacklozenge — 323,15 К); (б) при 323,15 К и разных давлениях (\square — 0,10, \bullet — 10, \blacktriangle — 25, \blacktriangledown — 50, \blacklozenge — 75, \blacktriangleleft — 100 МПа)

составов и уменьшаются с ростом мольной доли ТБС в смеси при всех давлениях и температурах. Рост давления увеличивает величину β , что логически объясняется уменьшением свободного пространства в смеси соответственно, рост температуры — уменьшает. Изменение температуры вызывает большую дисперсию кривых $\beta = f(x_2)$ в смеси, находящейся как в сжатом состоянии (см. рис. 13, б), так и в состоянии более охлажденном (см. рис. 13, а), и это связано с наличием свободного пространства в данной жидкофазной смеси.

Вид концентрационной зависимости внутреннего давления от состава смеси $P_{\text{int}} = f(x_2)$, показанной на рис. 14, свидетельствует, что он определяется, прежде всего, величиной $(\partial p / \partial T)_v$. С ростом содержания ТБС в смеси величины P_{int} увеличиваются, хотя при атмосферном давлении зависимость достигает плато при $x_2 \approx 0,8$.

Ранее в работах [50—53] было показано, что температурный коэффициент внутреннего давления $\Delta P_{\text{int}} / \Delta T$ чувствителен к структурной организации жидкостей, и возможно использование этого параметра для анализа структур растворителей с пространственной сеткой водородных связей. Растворители, имеющие положительный температурный коэффициент внут-

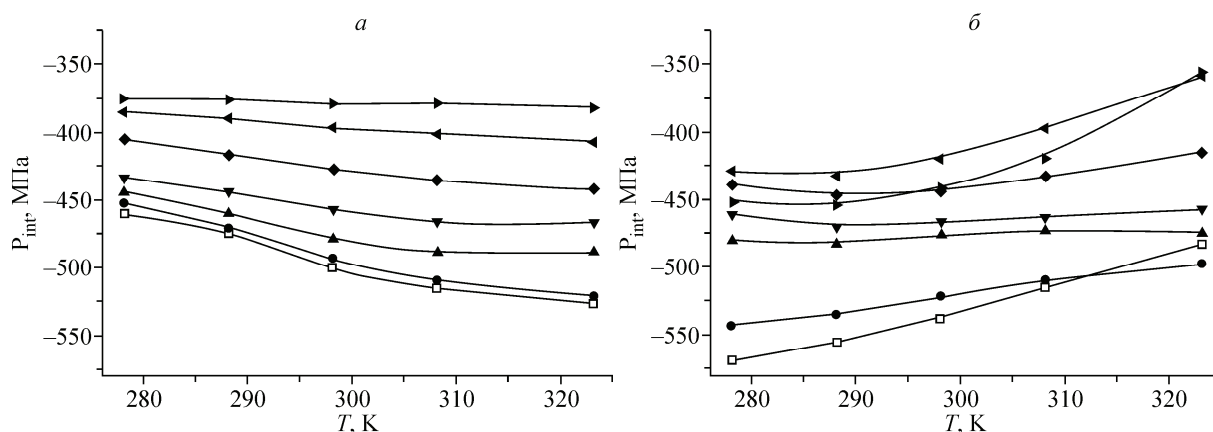


Рис. 15. Зависимость внутреннего давления P_{int} в смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} от температуры при 0,101 МПа (а) и 100 МПа (б) при разных мольных долях ТБС, x_2 (\square — 0,00000; \bullet — 0,01495; \blacktriangle — 0,09781; \blacktriangledown — 0,14068; \blacklozenge — 0,23195; \blacktriangleleft — 0,32678; \blacktriangleright — 0,46429)

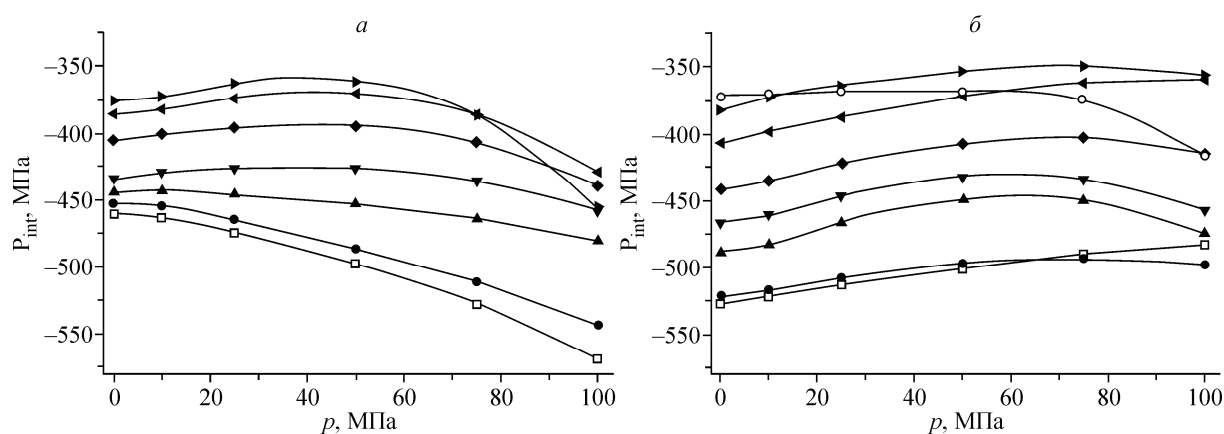


Рис. 16. Зависимость внутреннего давления P_{int} в смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} от внешнего давления и при 278,15 К (а) и 323,15 К (б) при разных мольных долях ТБС, x_2 (\square — 0,00000; \bullet — 0,01495; \blacktriangle — 0,09781; \blacktriangledown — 0,14068; \blacklozenge — 0,23195; \blacktriangleleft — 0,32678; \blacktriangleright — 0,46429; \circ — 0,59877)

ренного давления, характеризуются относительно слабым межмолекулярным взаимодействием, а растворители, имеющие отрицательный температурный коэффициент внутреннего давления, характеризуются наличием развитой сетки водородных связей.

Как видно из рис. 15, а, при атмосферном давлении температурный коэффициент внутреннего давления в смеси при всех составах является отрицательным, но с ростом концентрации ТБС в смеси величина $\Delta P_{\text{int}}/\Delta T$ уменьшается. Повышение давления до 100 МПа (см. рис. 15, б), приводит к тому, что коэффициент $\Delta P_{\text{int}}/\Delta T$ у этиленгликоля и смесей с малыми добавками ТБС становится положительным. Прибавление малых количеств ТБС к этиленгликолю вызывает небольшое усиление межмолекулярного взаимодействия, которое исчезает при более высоких мольных долях ТБС и более высокой температуре.

Как показано на рис. 16, зависимость $P_{\text{int}} = f(p)$ этиленгликоля и составов с малыми добавками при 278,15 К и 323,15 К характеризуется разными по знаку барическими коэффициентами внутреннего давления, и знак коэффициента $\Delta P_{\text{int}}/\Delta p$ не меняется в исследованном интервале давлений. Но с увеличением содержания ТБС в смеси прослеживается тенденция, что барический знак внутреннего давления становится отрицательным при более высоких значениях внешнего давления.

ВЫВОДЫ

Изменения термических коэффициентов смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} свидетельствуют, что процессы, протекающие в этой смеси, определяются наличием в ней сетки водородных связей.

Отсутствие взаимосогласованных экстремумов на концентрационных зависимостях термических коэффициентов смеси при малом содержании *трет*-бутанола свидетельствует об отсутствии сольвофобных (по типу гидрофобных) эффектов в смеси {этиленгликоль (1) + *трет*-бутанол (2)} или об их очень слабом проявлении. Также это, возможно, является свидетельством неэффективности использования молекулы *трет*-бутанола для изучения сольвофобных эффектов в этиленгликоле.

Вид концентрационных зависимостей термических коэффициентов отражает смещение конформационного равновесия молекул этиленгликоля в смеси.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-97525-р_центр_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров Г.И., Макаров Д.М., Колкер А.М. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, Прилож. – С. 309 – 324.
2. Huot J.-Y., Battistel E., Lumry R., Villeneuve G., Lavallee J.-F., Anusiem A., Jolicoeur C. // J. Solut. Chem. – 1988. – **17**. – P. 601.
3. Zorebski E., Waligóra A. // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – **53**. – P. 591.
4. Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.B. Techniques of Chemistry. Organic Solvents, 4th ed. – New York: Wiley-Interscience, 1986. – Vol. II.
5. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. – М.: Иностр. лит., 1962. (Moelwin-Hughes E.A. Physical Chemistry. – L.: Pergamon Press, 1957.)
6. Hildebrand J.H., Scott R.L. Regular Solutions. – Englewood Cliffs. – New Jersey: Prentice-Hall, 1962.
7. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, 1966.
8. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 99.
9. Watts R.O., McGee I.J. Liquid State Chemical Physics. – New York: Wiley, 1976.
10. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 887.
11. Колкер А.М., Королев В.П., Батов Д.В. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 959.
12. Карцев В.Н., Богомолова И.В. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S162.
13. Карцев В.Н., Панкин К.Е., Батов Д.В. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 5. – С. 283.
14. Blandamer M.J., Hóiland H. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – **1**. – P. 1873.
15. Buckley P., Giguère P.A. // Canad. J. Chem. – 1967. – **45**. – P. 397 – 407.
16. Харитонов Ю.Я., Хошабова Э.Г., Родникова М.Н., Дудникова К.Т., Разумова А.Б. // Докл. АН СССР. – 1989. – **304**, № 4. – С. 917.
17. Boese R., Weiss H.-C. // Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun. – 1998. – **C54**. – IUC9800024.
18. Saiz L., Padro J.A., Guardia E. // J. Chem. Phys. – 2001. – **114**. – P. 3187.
19. Bakó I., Grósz T., Pálinkás G., Bellisent-Funel M.C. // J. Chem. Phys. – 2003. – **118**. – P. 3215.
20. Gubskaya A.V., Kusalik P.G. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – **108**. – P. 7151.
21. Gubskaya A.V., Kusalik P.G. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – **108**. – P. 7165.
22. Novikov A.G., Rodnikova M.N., Sobolev O.V. // Physica B. – 2004. – **350**. – P. E363.
23. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Barthel J. // J. Mol. Liq. – 2004. – **115/2-3**. – P. 63.
24. Matsugami M., Takatuku T., Otomo T., Yamaguchi T. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**. – P. 12372.
25. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А., Троицкий В.М., Каюмова Д.Б. // Журн. физ. химии – 2006. – **80**, № 5. – С. 947.
26. Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M. // J. Chem. Thermodyn. – 2013. – **61**. – P. 169.
27. Narten A.H., Sandler S.I. // J. Chem. Phys. – 1979. – **71**. – P. 2069.
28. Kusalik P.G., Lyubartsev A.P., Bergman D.L., Laaksonen A. // J. Phys. Chem. B. – 2000. – **104**. – P. 9526.
29. Wojtkow D., Czarnecki M.A. // J. Phys. Chem. A. – 2005. – **109**. – P. 8218.
30. Fukasawa T., Tominaga Y., Wakisaka A. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – **108**. – P. 59.
31. Bowron D.T., Finney J.L., Soper A.K. // Mol. Phys. – 1998. – **93**. – P. 531.
32. Yoshida K., Yamaguchi T., Kovalenko A., Hirata F. // J. Phys. Chem. B. – 2002. – **106**. – P. 5042.

33. *Sakurai M., Nakamura K., Nitta K.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1994. – **67**. – P. – 1580.
34. *Грасин В.И., Абросимов В.К.* // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1991. – № 2. – С. 317.
35. *Sakurai M., Nakagawa T.* // J. Chem. Thermodyn. – 1982. – **14**. – P. 269.
36. *Sakurai M., Nakagawa T.* // J. Chem. Thermodyn. – 1984. – **16**. – P. 171.
37. *Иванов Е.В., Абросимов В.К.* // Журн. неорганической химии. – 1995. – **40**, № 6. – С. 1047.
38. *Ivanov E.V.* // J. Chem. Thermodyn. – 2012. – **47**. – P. 162.
39. *Sakurai M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1987. – **60**. – P. 1.
40. *de Visser C., Perron G., Desnoyers J.E.* // Canad. J. Chem. – 1977. – **55**. – P. 856.
41. *Нунџа Р., Хнедковский Л., Цибулка И.* // J. Chem. Thermodyn. – 2006. – **38**. – P. 418.
42. *Origlia M.I., Wooley E.M.* // J. Chem. Thermodyn. – 2001. – **33**. – P. 451.
43. *Jolicouer C., Lacroix G.* // Canad. J. Chem. – 1976. – **54**. – P. 624.
44. *Egorov G.I., Makarov D.M.* // J. Chem. Thermodyn. – 2011. – **43**. – P. 430.
45. *Sakurai M.* // J. Solut. Chem. – 1989. – **18**. – P. 37.
46. *Mendonca A.F.S.S., Barbas M.J.A., Freitas J.M., Lampreia I.M.S.* // J. Chem. Thermodyn. – 2004. – **36**. – P. 965.
47. *Sakurai M., Komatsu T., Nakagawa T.* // J. Solut. Chem. – 1975. – **4**. – P. 511.
48. *Hamilton D., Stokes R.H.* // J. Solut. Chem. – 1972. – **1**. – P. 213.
49. *Egorov G.I., Makarov D.M.* // J. Solut. Chem. – 2012. – **41**. – P. 536.
50. *Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й., Штыков С.Н.* // Журн. физ. химии. – 2002. – **76**, № 6. – С. 1016.
51. *Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н., Бартел Й.* // Журн. физ. химии. – 2003. – **77**, № 8. – С. 1456.
52. *Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н.* // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 94.
53. *Карцев В.Н.* // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 5. – С. 877.