

УДК 544.351:544.332:544.355–128

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ПАРАМЕТРЫ МЕЖЧАСТИЧНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И СТРУКТУРА ВОДНО-АМИДНЫХ РАСТВОРОВ
БРОМИДОВ АММОНИЯ И ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ**© 2008 **А.В. Кустов, Н.Л. Смирнова, О.А. Антонова, М.А. Крестьянинов,
Н.И. Железняк, О.В. Гречин, В.П. Королев***¹Институт химии растворов РАН, Иваново²Ивановский государственный химико-технологический университет

Статья поступила 9 июня 2006 г.

С доработки — 3 ноября 2006 г.

Калориметрическим методом определены тепловые эффекты растворения бромида аммония в воде и ее смесях с формамидом (ФА) при 277—328 К в области малых добавок неводного компонента. Рассчитаны стандартные значения энтальпии и теплоемкости растворения, а также температурные изменения энтропии растворения и приведенной безразмерной энергии Гиббса. В рамках формализма МакМиллана—Майера рассчитаны параметры парных взаимодействий электролит-амид. В рамках метода групповой аддитивности выделены вклады катиона и аниона в величины параметров парных взаимодействий. Проведено сравнение с исследованными ранее растворами бромидов тетрабутил- и тетраэтиламмония в водных растворах ФА и гексаметилфосфортриамида (ГМФТ). В амидных растворах бромидов тетраалкиламмония, исключая Et₄NBr в водном ГМФТ, с повышением температуры наблюдается уменьшение структурированности системы, а в растворах бромида аммония и в водном ФА, и в водном ГМФТ — увеличение структурированности.

Ключевые слова: водные растворы, амиды, структура, гидрофобные эффекты, термодинамические свойства, параметры взаимодействия.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в нашей лаборатории были изучены энтальпийные и теплоемкостные характеристики гидратации бромидов аммония и тетраалкиламмония [1], определены коэффициенты парного взаимодействия бромидов тетраалкиламмония с ГМФТ и ФА [2—4], а также бромида аммония с ГМФТ [5]. Оказалось, что взаимодействие гидрофобных тетраалкиламмониевых солей с ФА и ГМФТ является энтальпийно отталкивательным и отталкивание заметно ослабевает с ростом температуры. Удивительно, но факт: аналогичное поведение обнаруживает в водном растворе ГМФТ также и гидрофильный бромид аммония. Таким образом, по крайней мере, по знаку теплоемкостного коэффициента парного взаимодействия гидрофобный и гидрофильный электролиты оказываются неразличимыми. Проведенный нами анализ в рамках метода групповой аддитивности Сэведжа и Вуда показал [3, 4], что наблюдаемое явление возникает вследствие вкладов от взаимодействия бромид-иона с молекулой ГМФТ и полярного фрагмента N₃P=O молекулы ГМФТ с катионом. То есть, по сути дела, теплоемкостные характеристики парного взаимодействия электролитов с ГМФТ определяются не гидрофобными, а гидрофильными эффектами. В этой связи представляло значительный интерес исследовать термодинамические свойства и структурные особенности растворов гидрофильного бромида аммония в водном ФА, установить закономерности в энергетике парного взаимодействия в воде двух гидро-

* E-mail: korolev@isuct.ru

фильных веществ — бромида аммония и ФА и провести сопоставление системы вода-ФА- NH_4Br с изученными ранее [2—5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение энтальпии растворения бромида аммония проводили на калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой. Конструкция калориметра, методика работы и очистка реактивов были подробно рассмотрены ранее [1—5]. Проверку работоспособности калориметра проводили согласно рекомендациям [6]. Бромид аммония был перекристаллизован из воды и высушен в вакууме при 100 °С. ФА был выморожен при 2 °С, осушен молекулярными ситами (3 Å) и перегнан в вакууме при 80 °С. Энтальпия растворения ФА в воде при 25 °С составила 1,98 кДж/моль, что хорошо согласуется с литературной величиной 2,03 кДж/моль [7]. Расчет энтальпии разбавления бромида аммония в смешанном растворителе вода—ФА проводили на основе второго приближения теории Дебая—Хюккеля [8] с использованием данных по плотности [9] и диэлектрической проницаемости [10]. Вследствие отсутствия в литературе надежных данных по диэлектрической проницаемости смесей вода—ФА в широком интервале температур, значения производной диэлектрической проницаемости по температуре, как и в работе [2], принимали аддитивными по составу смеси, выраженному в объемных долях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные и стандартные энтальпии растворения приведены в табл. 1. Для ис-

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные ($\Delta_r H^{m*}$, кДж/моль) и стандартные ($\Delta_r H^0$, кДж/моль) энтальпии растворения NH_4Br в смесях воды с ФА при различных температурах

$X_{\text{ФА}}$	m	$\Delta_r H^m$	$\Delta_r H^0$	$X_{\text{ФА}}$	m	$\Delta_r H^m$	$\Delta_r H^0$
$T=277,15 \text{ K}$				$T=288,15 \text{ K}$			
0	$\Delta_r H^0 = 20,30 \pm 0,02 [1]$			0	$\Delta_r H^0 = 18,22 \pm 0,03 [1]$		
0,00500	0,0657	20,02	19,71	0,00500	0,0372	18,22	17,96
0,01000	0,0459	19,64	19,38	0,01000	0,0348	18,04	17,79
0,02000	0,0370	18,87	18,64	0,02000	0,0353	17,41	17,16
0,03000	0,0343	17,87	17,66	0,03000	0,0319	17,05	16,82
0,05000	0,0299	17,21	17,04	0,05000	0,0246	16,10	15,91
0,07000	0,0222	15,85	15,72	0,07000	0,0216	14,98	14,81
$T=319,15 \text{ K}$				$T=328,15 \text{ K}$			
0	$\Delta_r H^0 = 14,07 \pm 0,05 [1]$			0	$\Delta_r H^0 = 12,76 \pm 0,05 [1]$		
0,00289	0,0797	14,51	13,98	0,00407	0,0570	13,12	12,59
0,00499	0,0448	14,37	13,90	0,00703	0,0616	13,01	12,48
0,01217	0,0874	14,01	13,58	0,01858	0,0737	12,97	12,45
0,02854	0,0667	13,35	12,95	0,02217	0,0623	12,83	12,37
0,04610	0,0561	12,79	12,50	0,02332	0,0587	12,77	12,32
0,06521	0,0773	12,47	12,22	0,03255	0,0772	12,47	12,02
				0,05091	0,0795	12,13	11,76
				0,07095	0,0775	11,51	11,23

m^* — моляльность раствора NH_4Br (моль соли на 1 кг растворителя).

П р и м е ч а н и е. Погрешность энтальпии растворения в воде [1] представлена как удвоенное значение стандартных отклонений средних величин. Экспериментальные данные описываются следующими линейными зависимостями (в скобках приведены величины стандартных отклонений коэффициентов, кДж/моль): 277,15 К — $\Delta_r H^0 = 20,01(0,15) - 62,79(4,20) X_{\text{ФА}}$, $s_f = 0,26$; 288,15 К — $\Delta_r H^0 = 18,22(0,04) - 47,91(1,11) X_{\text{ФА}}$, $s_f = 0,07$; 319,15 К — $\Delta_r H^0 = 14,00(0,07) - 29,89(2,26) X_{\text{ФА}}$, $s_f = 0,14$; 328,15 К — $\Delta_r H^0 = 12,74(0,04) - 20,31(1,25) X_{\text{ФА}}$, $s_f = 0,08$.

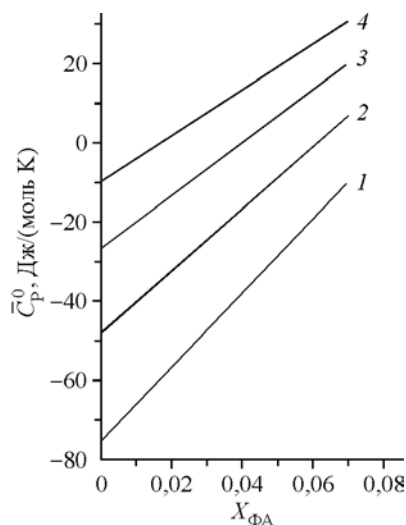


Рис. 1. Зависимость парциальной мольной теплоемкости бромида аммония от состава смеси вода-ФА при 273 (1), 298 (2), 323 (3) и 348 К (4). Расчет по уравнениям (1) и (2) в тексте

следования гидрофильных и гидрофобных эффектов наибольший интерес в структурном отношении представляют теплоемкостные характеристики. Так, в [5] был обнаружен минимум на зависимости стандартной теплоемкости растворения бромида аммония от состава смеси вода — ГМФТ. Для анализа зависимостей $\Delta_r H^0(T)$ мы использовали уравнения, предложенные ранее [1—5]. В расчет нами также были включены данные при 298,15 и 313,15 К [2]. Оказалось, что экспериментальные данные для бромида аммония в смесях воды с ФА наилучшим образом передаются следующим выражением:

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(\Theta) + \Delta C_p^0 \Theta \cdot (1 - \Theta/T), \quad (1)$$

где $\Delta_r H^0(T)$ и T являются переменными, а $\Delta_r H^0(\Theta)$ и ΔC_p^0 — искомые параметры при данной температуре Θ . Из уравнения (1) видно, что изменение стандартной энтальпии при растворении бромида аммония в системе вода-ФА пропорционально обратной температуре, и, соответственно, стандартная теплоемкость растворения пропорциональна $1/T^2$. Изменение теплоемкости в процессе переноса 1 моль электролита из твердого состояния в воду с образованием бесконечно разбавленного раствора ΔC_p^0 связано с парциальной мольной теплоемкостью растворенного вещества при бесконечном разбавлении \bar{C}_p^0 следующим соотношением:

$$\bar{C}_p^0 = C_{p \text{ кр}} + \Delta C_p^0. \quad (2)$$

В настоящей работе мы использовали $C_{p \text{ кр}} = 95$ Дж/(моль К) [11] и считали, что в пределах погрешности измерения данная величина в исследуемом температурном интервале постоянна. На рис. 1 показаны графики зависимости парциальной мольной теплоемкости бромида аммония от состава смеси воды с ФА. При низких температурах рассчитанные величины \bar{C}_p^0 отрицательны, но заметно увеличиваются с ростом T и мольной доли амида $X_{\text{ФА}}$. Полученные зависимости \bar{C}_p^0 от состава линейны в отличие от системы вода-ГМФТ- NH_4Br , где изотермы $\Delta C_p^0(X)$, а значит $\bar{C}_p^0(X)$, проходят через выраженные минимумы при 0,035—0,04 м.д. ГМФТ [5]. Положение минимумов практически точно соответствует области существования клатрата 1 ГМФТ:20 H_2O [12]. В то же время данные ЯМР спектроскопии и фазовая диаграмма системы вода-ФА не фиксируют образование соединений ФА с водой [12], что косвенно подтверждается полученной нами линейной зависимостью \bar{C}_p^0 от состава. Таким образом, теплоемкостные характеристики растворов гидрофильного бромида аммония оказываются весьма чувствительными к структуре смесей воды с ФА и ГМФТ в области малых добавок амида.

Известные термодинамические соотношения позволяют рассчитать из полученных данных температурные изменения безразмерной приведенной энергии Гиббса $\Delta \Delta_p g^0$ и энтропии $\Delta \Delta_p S^0$ в процессе растворения:

$$\Delta \Delta_p g^0 = \frac{\Delta_p G_2^0}{RT_2} - \frac{\Delta_p G_1^0}{RT_1} = -\frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_p^0}{T^2} dT, \quad (3)$$

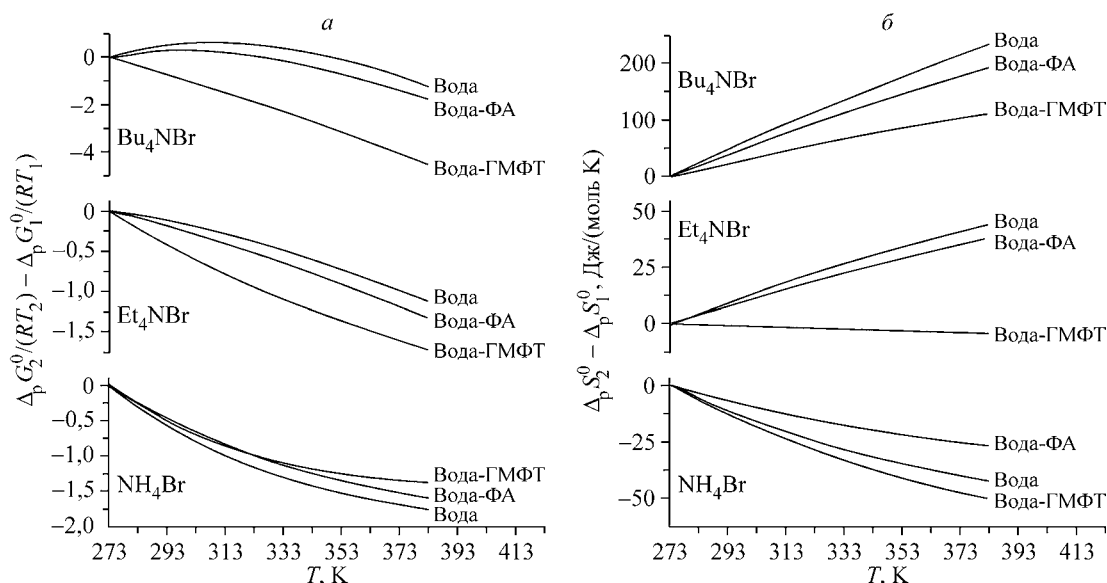


Рис. 2. Температурная зависимость приведенной безразмерной энергии Гиббса (а) и изменения энтропии (б) растворения бромидов аммония, тетраэтиламмония и тетрабутиламмония в воде и водных растворах ГМФТ и ФА при $X_A=0,06$ м.д. Расчет по уравнениям (3) и (4) в тексте

$$\Delta\Delta_p S^0 = \Delta_p S_2^0 - \Delta_p S_1^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p^0}{T} dT. \quad (4)$$

На рис. 2 показаны рассчитанные по уравнениям (3) и (4) из данных [3, 4], а также настоящей работы температурные изменения безразмерных приведенной энергии Гиббса и энтропии растворения бромидов аммония, тетраэтил- и тетрабутиламмония в воде и водных растворах ФА и ГМФТ ($X_A = 0,06$ м.д.) в интервале температур от 273 К до 373 К. Рис. 2 показывает, что в большинстве случаев с ростом температуры происходит уменьшение величины $\Delta\Delta_p g^0$, однако относительное положение кривых меняется при переходе от гидрофильного NH_4Br к гидрофобному Bu_4NBr . Если для бромида аммония более значительные изменения значений $\Delta\Delta_p g^0$ наблюдаются для воды, то для гидрофобных тетраалкиламмониевых солей это происходит в случае водного раствора ГМФТ. Для всех солей температурные изменения приведенной энергии Гиббса в воде и водном растворе гидрофильного ФА почти не различаются, что определено связано с незначительным влиянием малых добавок ФА на структуру воды [13]. Более интересны температурные изменения энтропии при растворении. Из рис. 2, б хорошо видно, что для бромидов тетраалкиламмония температурные изменения энтропии растворения положительны и имеют тенденцию к увеличению с ростом размера катиона, т.е. с увеличением эффекта гидрофобной гидратации. Для типично гидрофильного бромида аммония изменения энтропии растворения в воде и водных растворах ФА и ГМФТ отрицательны.

Таким образом, для растворов Bu_4NBr наблюдается уменьшение структурированности системы с повышением температуры ($\Delta\Delta_p S^0 > 0$), причем $\Delta\Delta_p S^0$ растет в ряду растворителей вода—ГМФТ, вода—ФА, вода (см. рис. 2, б). Следовательно, и добавка к воде ФА и, особенно, ГМФТ ослабляет деструктурирующее действие температуры на водный раствор Bu_4NBr .

Для NH_4Br имеет место увеличение структурированности системы с повышением температуры ($\Delta\Delta_p S^0 < 0$), причем $\Delta\Delta_p S^0$ уменьшается в ряду растворителей вода—ФА, вода, вода—ГМФТ. Следовательно, добавление к воде ГМФТ несколько усиливает структурирующее действие повышения температуры на водный раствор бромида аммония. Добавление формамида к водному NH_4Br в этом смысле несколько ослабляет структурирующее действие температуры.

Системы, содержащие Et_4NBr , показывают противоречивое поведение. С одной стороны, $\Delta\Delta_p S^0$ для этой соли растет в том же ряду (вода—ГМФТ, вода—ФА, вода), что и в случае

Т а б л и ц а 2
Энтальпийные (h_{23} , Дж кг/моль²) и теплоемкостные (c_{p23} , Дж кг/(моль² К)) коэффициенты парных взаимодействий ФА — NH₄Br в воде при различных температурах

Θ, К	h_{23}	c_{p23}
273	-573 (21)	8,4(0,7)
283	-492(16)	7,8(0,6)
293	-417(12)	7,3(0,6)
303	-346(10)	6,8(0,6)
313	-280(12)	6,4(0,5)
323	-219(15)	6,0(0,5)
333	-160(19)	5,6(0,5)
343	-106(22)	5,3(0,4)
353	-54(26)	5,0(0,4)
363	-5(30)	4,7(0,4)
373	41(34)	4,5(0,4)

Bu₄NBr (хотя величины $\Delta\Delta_p S^0$ намного меньше). С другой стороны, для системы вода—ГМФТ—Et₄NBr $\Delta\Delta_p S^0 < 0$, как и для системы вода—ГМФТ—NH₄Br (хотя, опять-таки, изменение $\Delta\Delta_p S^0$ намного меньше). Можно сказать, что Et₄NBr в некотором смысле ведет себя как гидрофильное вещество.

Формально строгая теория МакМиллана—Майера устанавливает взаимосвязь между структурными и термодинамическими свойствами разбавленных растворов и позволяет получить важную информацию об особенностях парных, тройных и т.д. взаимодействий между частицами растворенного вещества при бесконечном разбавлении. Нами рассчитаны величины энтальпийных параметров парных взаимодействий между NH₄Br и ФА в воде и впервые исследована их температурная зависимость:

$$\Delta_p H^0 = a_0 + a_1 X_{\text{ФА}}, \quad (5)$$

$$h_{23} = a_1 M_1 / 2, \quad (6)$$

где M_1 -мольная масса воды. Температурная зависимость энтальпийных параметров парного взаимодействия амид-электролит задается выражением, аналогичным тому, которое было использовано для анализа температурной зависимости энтальпии растворения:

$$h_{23}(T) = h_{23}(\Theta) + c_{p23}(\Theta) \Theta (1 - \Theta / T), \quad s_f = 24,8 \text{ Дж кг/моль}^2 \text{ К}. \quad (7)$$

Как видно из табл. 2, взаимодействие ФА-NH₄Br является энтальпийно благоприятным ($h_{23} < 0$), однако заметно ослабевает с ростом температуры. Несложный математический анализ полученной зависимости показывает, что при 365 К $h_{23} = 0$ и, следовательно, $g_{23} = -Ts_{23}$. Таким образом, при характеристической температуре, близкой к точке кипения чистой воды, парное взаимодействие между двумя гидрофильными частицами не сопровождается изменением энергии.

Величина парного коэффициента определяется суммой вкладов от взаимодействия катиона и аниона с ФА в бесконечно разбавленном водном растворе. Для теплоемкостного коэффициента можно записать:

$$c_{p23}(\text{ФА—NH}_4\text{Br}) \equiv c_{p23}(\text{ФА—NH}_4^+) + c_{p23}(\text{ФА—Br}^-), \quad (8)$$

Поэтому представляется важным установить, катион или анион определяет наблюдаемый положительный знак $c_{p23}(\text{ФА—NH}_4\text{Br})$, поскольку в случае ГМФТ мы наблюдали $c_{p23} < 0$ [3, 4]. Метод групповой аддитивности Сэведжа и Вуда позволяет, по крайней мере, качественно решить данную проблему [13]. Так, при взаимодействии бромид-иона аммония с ГМФТ $c_{p23}(\text{ГМФТ—NH}_4\text{Br}) = -18$ Дж кг/(моль² К) [5]. Однако анализ в рамках метода показывает, что $c_{p23}(\text{ГМФТ—NH}_4^+) = 14$ Дж кг/(моль² К) [14], следовательно, взаимодействие катиона с амидом носит подчиненный характер и знак коэффициента $c_{p23}(\text{ГМФТ—NH}_4\text{Br})$ определяется анионом. Ранее [4] нами было показано, что взаимодействие метиленовой группы тетраалкиламмониевых катионов с ФА при 298 К характеризуется отрицательным значением теплоемкости $c_{p23}(\text{ФА—CH}_2) = -2,7$ Дж кг/(моль² К). В то же время $c_{p23}(\text{ФА—Bu}_4\text{NBr}) = -26$ Дж кг/(моль² К) [4]. Тогда считая, что каждая группа CH₃ эквивалентна полутора группам CH₂ [13], а атом азота в катионе Bu₄N⁺ вклад в параметр c_{p23} не дает, можно определить вклад бромид-иона в величину теплоемкостного коэффициента следующим образом: $c_{p23}(\text{ФА—Br}^-) = -26 - (-2,7 \cdot 18) = 22,6$ Дж кг/(моль² К). Отсюда для катиона аммония имеем: $c_{p23}(\text{ФА—NH}_4^+) = c_{p23}(\text{ФА—NH}_4\text{Br}) - c_{p23}(\text{ФА—Br}^-) = 7 - 22,6 = -15,6$ Дж кг/(моль² К). Следовательно, при замене ФА на ГМФТ c_{p23} (амид — NH₄⁺) меняет знак с минуса на плюс, а c_{p23}

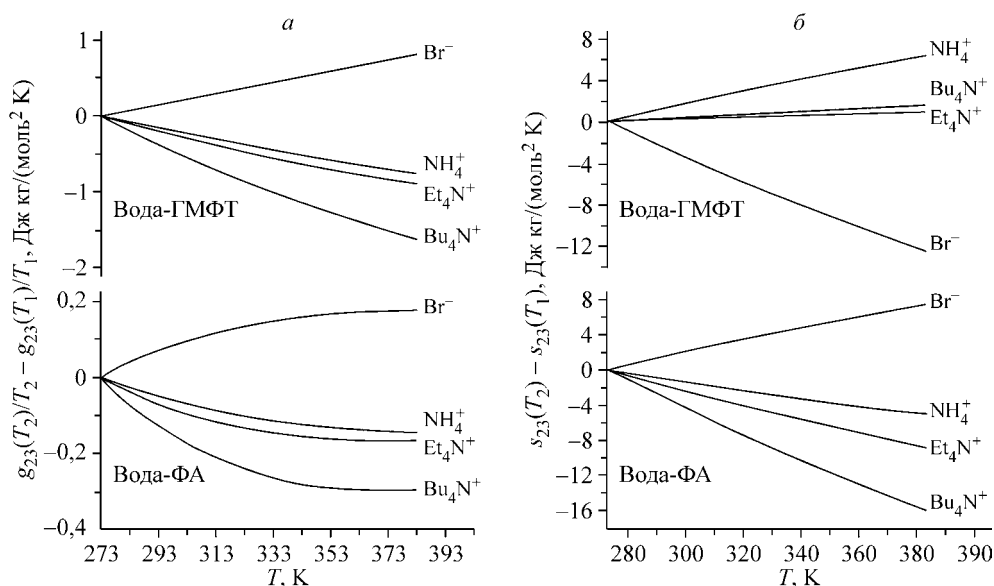


Рис. 3. Температурные изменения приведенного коэффициента парного взаимодействия для свободной энергии ионов (а) и энтропийного коэффициента парного взаимодействия ионов (б) с ГМФТ и ФА в воде. Расчет по уравнению (9) в тексте

(амид — Br^-) — с плюса на минус. Причем в обоих случаях знак c_{p23} (амид — NH_4Br) определяется вкладом от взаимодействия Br^- —амид.

Данные по энтальпийным и теплоемкостным параметрам парного взаимодействия позволяют, используя соотношения аналогичные (3) и (4), рассчитать температурные изменения приведенных гиббсовых

$$\Delta(g_{23}/T) = g_{23}(T_2)/T_2 - g_{23}(T_1)/T_1 \quad (9)$$

и энтропийных

$$\Delta s_{23} = s_{23}(T_2) - s_{23}(T_1) \quad (10)$$

параметров парных взаимодействий и далее, используя описанную выше процедуру, выделить вклады индивидуальных ионов в температурные изменения параметров взаимодействий. Как видно из рис. 3, а, температурные изменения параметров свободной энергии для катионов и анионов незначительны, но во всех случаях имеют разные знаки, причем для бромид-иона $\Delta(g_{23}/T) > 0$ в обеих системах. Таким образом, природа молекулы амида очень слабо проявляется в величинах $\Delta(g_{23}/T)$ вследствие, по-видимому, значительной энтальпийно-энтропийной компенсации. Действительно, рис. 3, б показывает, что температурные изменения энтропии при взаимодействии бромид-иона с ГМФТ и ФА имеют разные знаки, и очевидно, что в энтропийных характеристиках отличие ФА от ГМФТ проявляется более отчетливо. Так, взаимодействие катионов аммония и тетраалкиламмония с ФА сопровождается отрицательными значениями Δs_{23} , а с ГМФТ положительными. Несколько смущает, однако, качественно одинаковое поведение гидрофильного иона аммония и гидрофобных тетраалкиламмониевых катионов, молекулярная картина гидратации которых принципиально различается [12]. Здесь необходимо отметить два обстоятельства: во-первых, мы имеем дело с разностью энтропийных параметров при двух температурах, а, во-вторых, не следует забывать, что молекулы амидов гетерофункциональны, так что вклады от их гидрофобных групп в величины параметров парных взаимодействий катион тетраалкиламмония — амид могут частично или полностью компенсироваться вкладом от взаимодействия гидрофильных фрагментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 06-03-32169, и Фонда содействия отечественной науке для АВК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кустов А.В., Королев В.П. // Журн. физ. химии. – 2006. – **80**, № 1. – С. 64 – 71.
2. Кустов А.В., Антонова О.А., Королев В.П. // Журн. неорганической химии. – 2004. – **49**, № 6. – С. 944 – 948.
3. Korolev V.P., Smirnova N.L., Kustov A.V. // Thermochim. Acta. – 2005. – **427**, N 1–2. – P. 43 – 50.
4. Korolev V.P., Kustov A.V. // Ibid. – 2005. – **437**, N 1–2. – P. 190 – 195.
5. Кустов А.В., Смирнова Н.Л., Королев В.П. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 5. – С. 894 – 901.
6. Wadsö I., Goldberg R.N. // Pure Appl. Chem. – 2001. – **73**, N 10. – P. 1625 – 1639.
7. Scold R., Suurkuusk J., Wadsö I. // J. Chem. Thermodyn. – 1976. – **8**, N 11. – P. 1075.
8. Соловьев С.Н., Привалова Н.М., Воробьев А.Ф. Деп. ВИНТИ. М. – 1976. – N 2101-76.
9. Савельев В.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иваново, 2000.
10. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. Справочник. – М.: Изд-во стандартов, 1972.
11. Брицке Э.В., Капустинский А.Ф. и др. Термодинамические константы неорганических веществ. М. – Л.: Изд-во АН СССР, 1949.
12. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. – Л.: Химия, 1989.
13. Бушнев Ю.Г. Структурные свойства жидкостей с различными типами межмолекулярных взаимодействий по данным компьютерного моделирования. Дис. ... докт. хим. наук. – Иваново: ИХР РАН, 2001.
14. Savage J.J., Wood R.H. // J. Sol. Chem. – 1976. – **5**. – P. 733 – 750.