МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХ СТРУКТУРНО ОРГАНИЗОВАННЫХ СРЕД В ЕДИНОЙ СИСТЕМЕ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Николаев В. Ф., Николаев И.В., Катаев В.Е.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, г. Казань

Для описания свойств бинарной системы меняющегося состава, образованной двумя структурно организованными средами, предложена модель конкурирующих взаимодействий, на основе которой рассмотрен способ оценки вкладов в экспериментально наблюдаемое интегральное свойство бинарной системы эффектов синергизма и взаимного деструктурирования компонентов.

Прогнозирование физико-химических свойств бинарных систем является важной задачей физикохимии растворов, решение которой - шаг к пониманию свойств систем многокомпонентных. В данной работе авторы распространяют неконтинуальный подход к интерпретации эффектов универсальной сольватации в индивидуальных растворителях, предложенный ранее в [1, 2] , на анализ избыточных термодинамических функций сольватации растворенного вещества в бинарных растворителях состава полярный/неполярный компонент и на анализ избыточных физико-химических свойств собственно бинарных растворителей.

Анализ величин избыточных термодинамических функций сольватации и физико-химических свойств бинарных систем состава полярный/неполярный компонент показывает, что асимметрия соответствующих зависимостей характеризуется выраженным смещением экстремума в сторону малых концентраций полярного компонента. Область состава бинарного растворителя с мольной долей полярного компонента до f_P <0.2 примечательна тем, что диполи еще достаточно разделены молекулами неполярного компонента растворителя и имеют определенную свободу ориентаций относительно друг друга, что может быть ассоциировано с ситуацией, описываемой известным соотношением Кеезома для энергии диполь-дипольного взаимодействия двух свободно вращающихся диполей [3 с. 62]:

$$\Delta E = -\frac{2\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3kT \cdot R^6}, \qquad (1)$$

где μ_1, μ_2 - дипольные моменты взаимодействующих молекул, R - расстояние между точечными диполями, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура.

Дальнейший рост концентрации молекул полярного компонента бинарного растворителя приводит к тому, что возникают значительные корреляции ориентаций соседних диполей относительно друг друга и при f>0.2 реализуются диполь-дипольные взаимодействия, описываемые соотношением (2) для энергии взаимодействия двух закрепленных диполей, согласно которому возможны как энергетически выгодные антипараллельные и цуговые ориентации, так противоположные им энергетически проигрышные параллельные и антицуговые:

$$\Delta E = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{R^3} \cdot g, \qquad (2)$$

где g - геометрический фактор, определяемый взаимной ориентацией диполей и определяющий знак энергии взаимодействия. В качестве меры, характеризующей меняющееся расстояние между взаимодействующими диполями в бинарном растворителе, мы использовали в первом приближении модели (3) первую степень концентрации полярного компонента f_P, которая обратно пропорциональна кубу расстояния между диполями)[1]. Второй фактор, который необходимо учесть при описании двух конкурирующих механизмов электростатического взаимодействия, это перевод части диполей с ростом мольной доли полярного компонента от свободного вращения к энергетически (электростатически) скомпенсированному состоянию. Для этой цели использовано обратное экспоненциальное взвешивание энергии взаимодействия свободно вращающихся диполей,

[1] Как показал анализ, показатель степени концентрации f_P полярного компонента в предэкспоненциальном множителе (при сохранении первой степени f_P в аргументе экспоненты) электростатического члена варьируется в интервале 0,7 - 1,1.

смысл которого сводится к тому, что с достижением аргумента экспоненты некоторой величины, сопоставимой с kT, величина экспоненты начинает уменьшаться, что аналитически будет отражать переход диполь-дипольных взаимодействий к взаимоскомпенсированному состоянию. Таким образом, в качестве первого приближения модели конкурирующих вандерваальсовых (универсальных) взаимодействий предлагается выражение:

$$F^E = A*f_P*EXP(B*f_P)+C*f_P*f_N+D*f_N*EXP(E*f_N). \qquad (3)$$

где F^E - избыточная термодинамическая функция или какое-либо избыточное физико-химическое свойство бинарной системы, $A*f_P*EXP(B*f_P)$ - электростатический вклад (имеющий экстремум в точке $f_P = -1/B$) , $C*f_P*f_N$ - классический член, симметричный относительно эквимолярной точки состава бинарного растворителя, обычно используемый для описания отклонений избыточных функций бинарных систем с неполярными компонентами и связанный с дисперсионными взаимодействиями, определяемыми поляризуемостями и объемными характеристиками взаимодействующих в растворе молекул, $D*f_N*EXP(E*f_N)$ - вклад, связанный с деструктурирующим действием неполярного компонента бинарного растворителя на электростатически структурированный полярный компонент и аналитически записываемый аналогично электростатическому вкладу, но отражающий особенности хода зависимости избыточных функций или свойства вблизи $f_P= 1- f_N = 0.8$. Аргумент экспоненты $E*f_N$ в деструктурирующем члене модели (3) характеризует меняющуюся с составом бинарной системы энергию образования полости.

Предлагаемая модель (3) описывает не только асимметричные зависимости избыточных функций и свойств, но и зависимости S-образного типа, обсуждаемые часто лишь качественно [4]. Ниже на примере анализа различных избыточных свойств бинарных систем приведены корреляционные зависимости, подтверждающие приемлемость предлагаемого подхода.

Параметры модели конкурирующих вандерваальсовых взаимодействий (3) для энтальпий смешения (кДж/моль) [5] бинарных смесей циклогексан (I)/ компонент (II)

Таблица

№	Компонент (II)	A	B	C	D	E	μ, Д [6]
1	хлорбензол	1257	-5.43	3214	-327.6	-4.63	1.58
2	2-нитропропан	4686	-7.07	5644	-51.00	-4.47	3.73
3	2-нитроэтан	6608	-8.09	6089	2824	-4.90	3.58
4	дихлорметан	1868	-6.40	3984	2258	-6.62	1.60
5	пиридин	3103	-5.61	5880	-813.6	-5.48	2.20
6	N,N-диметилацетамид	5872	-8.00	5646	-729.7	-6.00	3.79
7	бензонитрил	5118	-6.64	5327	-1126	-5.46	3.90
8	о-дихлорбензол	1257	-5.43	3214	-327.6	-4.63	2.24
9	этилацетат	2751	-5.41	4793	1559	-6.83	1.80
10	этилпиридин	2091	-4.79	4027	-1020	-4.34	1.96
11	N-метилпирролидон	6927	-6.81	4503	3860	-5.29	4.06
12	циклогексиламин	219.8	-2.71	4502	-4549	-5.02	1.38
13	2-хлорпропан	377,3	-4.40	2466	-657.7	-4.82	2.15
14	1,2-дихлорэтан	227,5	-5.32	5442	997.3	-6.28	1.70
15	хлорциклогексан	907.3	-6.61	1251	1683	-5.55	2.20
16	ацетон	3570	-5.91	5825	1132	-5.80	2.80

Примечание: а) часть экспериментальных данных восстановлена по коэффициентам полиномов Редлиха-Кистера, б) μ - дипольный момент полярного компонента (II).

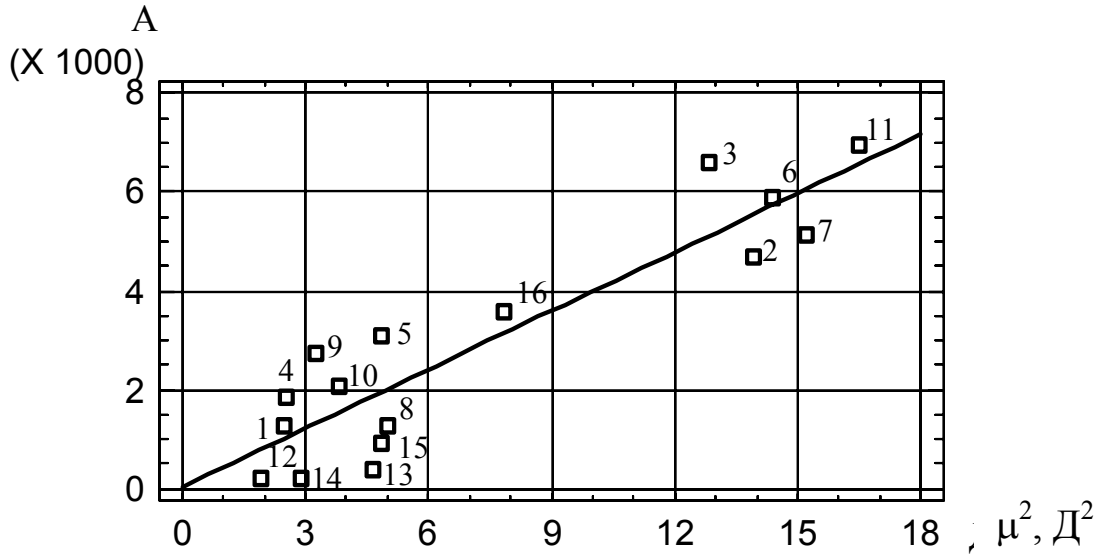

Рис. 1. Корреляционная связь коэффициента А модели с квадратом дипольного момента полярного компонента II (обозначения в табл. 1) бинарного растворителя.

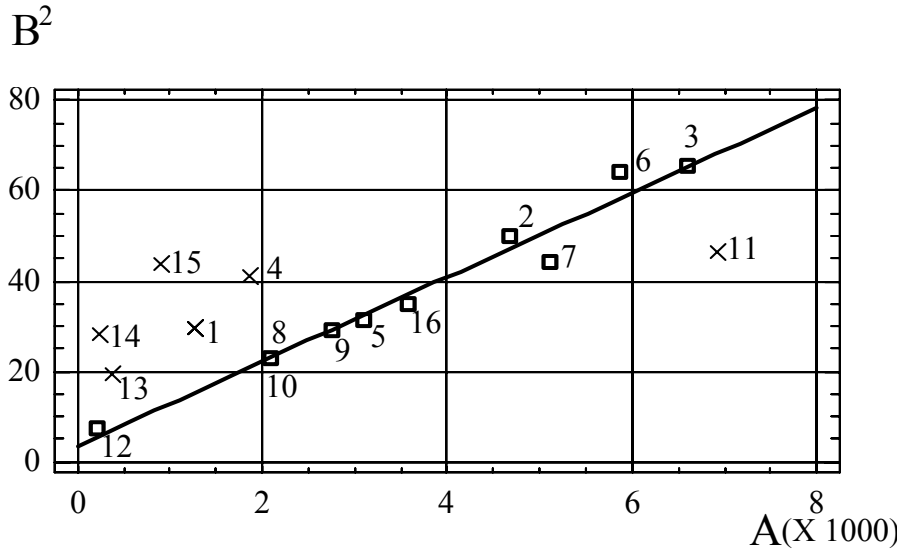

Рис. 2. Корреляционная связь коэффициентов А и В модели конкурирующих вандерваальсовых взаимодействий для бинарных систем циклогексан (компонент I) - компонент II. Обозначения компонента II приведены в табл.

Выпадающими из приведенной зависимости являются точки, соответствующие хлорсодержащим соединениям и N-метилпирролидону, что может указывать либо на специфику взаимодействия этих полярных компонентов бинарных растворителей при непосредственном контакте их молекул в растворе, либо на изменение дипольного момента конформационно негомогенных молекул с изменением состава бинарного растворителя.

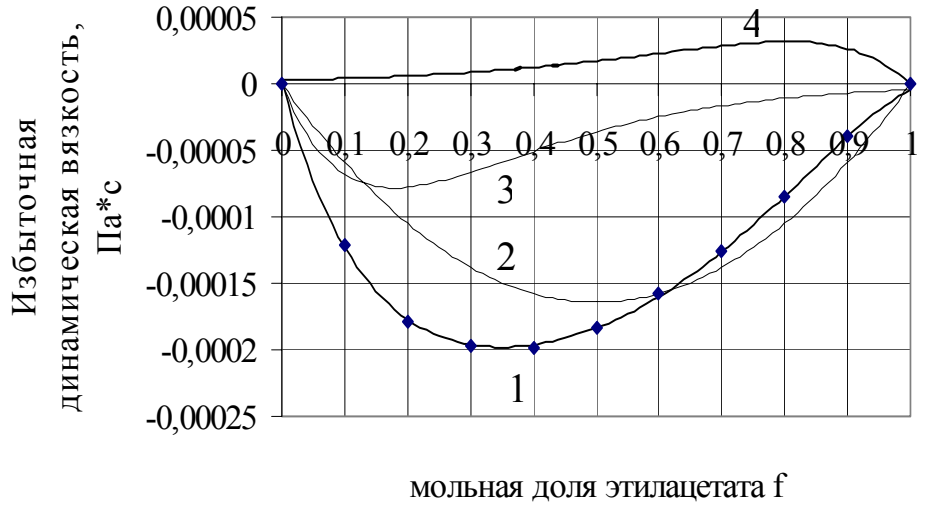

Рис. 3. Зависимость избыточной динамической вязкости бинарной смеси циклогексан/этилацетат от мольной доли этилацетата $fC_2H_5OCOCH_3$ [7] и кривая, построенная на основе модели (r=0.9991, s = 0.0000017): $\eta^E = -0.00119 \cdot fC_2H_5OCOCH_3 \cdot EXP(-5.592 \cdot fC_2H_5OCOCH_3) - 0.000658 \cdot fC_2H_5OCOCH_3 \cdot (1 - fC_2H_5OCOCH_3) + 0.000440 \cdot (1 - fC_2H_5OCOCH_3) \cdot EXP(-5.110 \cdot (1 - fC_2H_5OCOCH_3))$. 1-кривая, аппроксимирующая эксперимент, 2- дисперсионный вклад, 3- электростатический вклад, 4- деструктурирующий вклад.

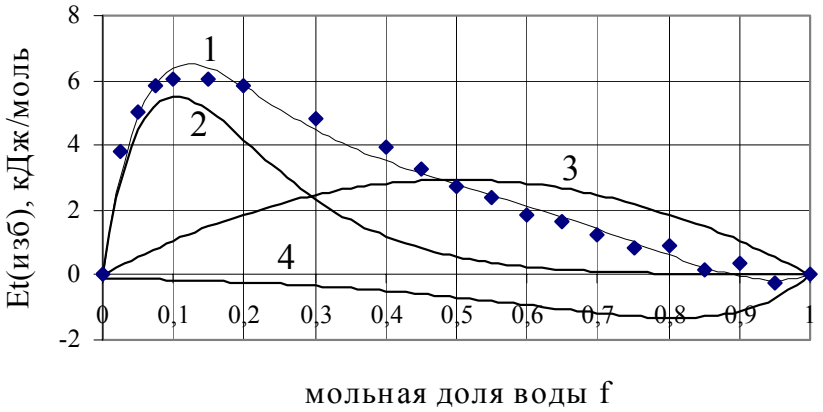

Рис. 4. Избыточные величины эмпирического параметра полярности растворителей E_T(изб) Димрота-Райхардта [Райхардт], аппроксимирующая кривая 1 и парциальные вклады составляющих: псевдоэлектростатическая (специфическая) -2, дисперсионная - 3, деструктурирующая - 4.

$$E_T(30)_{ИЗБ} = 606.43 * f_{H2O} * EXP(-9.7124 * f_{H2O}) + 49.1 * f_{(CH3)2CO} * f_{H2O} - 78.15 * f_{(CH3)2CO} * EXP(-5.24 * f_{(CH3)2CO})$$

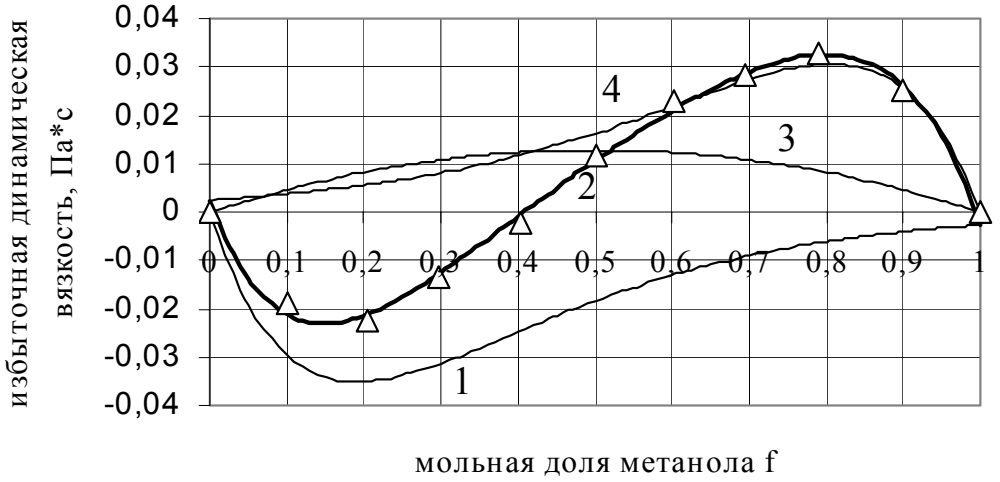

*Рис. 5. Избыточные динамические вязкости η^E системы бензол/метанол [7,с.179] и аппроксимирующая кривая: η^E=-0.498*f_{CH3OH}*EXP(-5.209*f_{CH3OH}) + 0.0511*f_{CH3OH}*f_{C6H6} + 0.428*f_{C6H6}*EXP(-5.159*f_{C6H6}) r=0.992, s=0.0014. Обозначения : 1- псевдоэлектростатический (специфический) вклад, 2- кривая, аппроксимирующая эксперимент (выделена), 3 - дисперсионный вклад, 4 - деструктурирующий вклад.*

Проведенный анализ экспериментальных данных по бинарным системам, высокие статистические характеристики корреляций, построенных на модели конкурирующих вандерваальсовых взаимодействий, позволяют считать, что предложенная модель не только приемлемая аналитическая функция для описания эксперимента, но и продуктивная модель, отражающая (с ростом концентрации полярного компонента в бинарном растворителе) реальный процесс перехода от электростатических взаимодействий "свободновращающихся" диполей к электростатическим взаимодействиям "стесненных" диполей. Отсутствие в модели заданной стехиометрии взаимодействий позволяет уйти от известных представлений о вандерваальсовых комплексах и признания особой роли предпочтительной сольватации при универсально взаимодействующих компонентах. Дальнейшее совершенствование модели конкурирующих вандерваальсовых взаимодействий может быть связано с корректировкой аналитического вида предэкспоненциальных множителей и аргументов экспонент, входящих в электростатический и деструктурирующий члены, с установлением корреляционных и функциональных связей коэффициентов модели, в первую очередь, с прямыми структурными и электронными характеристиками взаимодействующих в растворе молекул, а не с вторичными по отношению к последним - диэлектрической проницаемостью, эмпирическими сольватохромными шкалами растворителей Димрота-Райхардта [8] или Камлета-Тафта [9]. Предложенная модель может служить основой для разработки принципиально нового подхода к метрике физико-химического анализа бинарных и многокомпонентных систем, широко применяемых в химической технологии, технике и науке. В отличие от полиномиальных моделей Редлиха-Кистера [10] и Хуанга [11], как отмечалось выше, параметры рассмотренной модели обладают функциональной значимостью, что позволяет использовать ее в теории ассоциативных равновесий и в оценке характеристик специфического взаимодействия для выделения из избыточных функций растворенного вещества "фона" его универсальных взаимодействий с компонентами бинарного растворителя.

Отсутствие в модели заданной стехиометрии, характерной для квазихимических моделей, позволяет использовать ее в самых различных областях химии (анализ избыточных термодинамических функций и физико-химических свойств вещества, растворенного в бинарном растворителе, анализ свойств собственно бинарных растворителей и процессов, протекающих в них),

в биологии и экологии (анализ совместного сосуществования популяций, растений, штаммов), в социологии и психологии (анализ взаимовлияния компактно проживающих этносов и др.).

Литература

1. *Николаев В.Ф., Верещагин А.Н., Вульфсон С.Г.* Неконтинуальная модель в анализе полярных эффектов среды. // Докл. АН СССР.- 1988. Т. 302. №4.- с.882-885.

2. *Николаев В.Ф., Верещагин А.Н., Вульфсон С.Г.* Анализ полярного воздействия среды на свойства неэлектролитов в неконтинуальном приближении. // Ж. общ. химии.- 1989. Т.59.№11.-с.2406-2414.

3. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов.- Л.: Химия, 1987. - 336 с.

4. *Фиалков Ю.Я.* Двойные жидкие системы. Техніка, 1969, 220 с.

5. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю.* Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Справочник.- Л.: Химия, 1981.-264 с.

6. *Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971, 416 с.

7. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремов Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Справочник. Л.: Химия, 1988.- 688 с.

8. *Райхардт Х.* Растворители в органической химии. Л.: Химия,1973. - 151 с.

9. *Reta M., Cattana R., Silber J.J.* Kamlet-Taft's solvatochromic parameters for nonaqueous binary mixtures between n-hexane and 2-propanol, tetrahydrofurane, and ethyl acetate. // J. Solut. Chem. 2001, V. 30, № 3, P. 237-252.

10. *Redlich O., Kister A.T.* Algebraic representation of thermodinamic properties and the classification of solutions.// Ind. Eng. Chem., 1948, V.40, P. 345-348.

11. *Hwang C.A., Holste J.C., Hall K.R., Mansoori G.A.* A simple to predict or to correlate the excess functions of multicomponent mixtures.// Fluid Phase Equilibria, 1991, V. 62, P. 173-181.