

ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ Н-ОКТАНА В СМЕСЯХ ВОДЫ С АЦЕТОНИТРИЛОМ

Седов И.А., Магсумов Т.И.

*ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.*

e-mail: igor_sedov@inbox.ru

поступила в редакцию 14 ноября 2013 года

Аннотация

Экспериментально определены термодинамические функции растворения н-октана в бинарных смесях воды с ацетонитрилом различного состава. Изучен состав окружения растворенной молекулы, продемонстрирован эффект предпочтительной сольватации октана молекулами ацетонитрила и влияние этого эффекта на величины термодинамических функций.

Ключевые слова: *сольватная оболочка, предпочтительная сольватация, энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, микрогетерогенность.*

Введение. Гомогенная жидкая смесь, состоящая из нескольких компонентов, может иметь пространственно неоднородный локальный состав. Говоря более простым языком, если мы рассмотрим на микроскопическом уровне однородную жидкую смесь, например, смесь 1-пропанола с водой мольного состава 1:1, выбирая случайным образом небольшие области пространства, содержащие несколько десятков молекул, то увидим, что некоторые из таких областей обогащены молекулами воды, а некоторые – молекулами пропанола. Важно отметить, что это не случайные отклонения от среднего состава раствора. В этом можно убедиться следующим образом. Найдем состав смеси в сфере радиусом 3-5 ангстрем, окружающей случайно выбранную молекулу воды (так называемую сольватную оболочку). Повторим это большое число раз с разными молекулами воды. Среднее значение мольной доли воды в таких сферах будет больше 0,5 – средней мольной доли воды во всем объеме раствора [1]. Аналогично, сольватная оболочка пропанола будет обогащена пропанолом по сравнению со смесью в целом. Таким образом, различия в свойствах компонентов смеси приводят к тому, что “подобное стремится к подобному”.

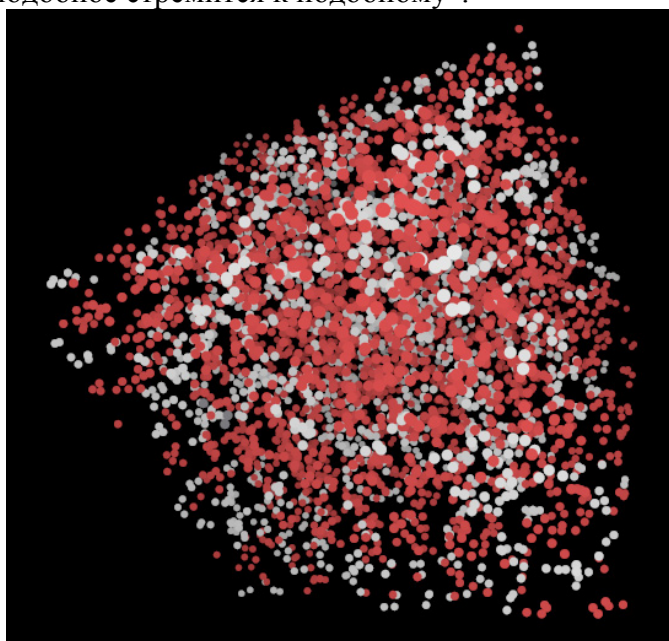


Рисунок 1. – Микрогетерогенная структура смеси ацетонитрил – вода мольного состава 1:1 по данным настоящей работы. Красные шарики – атомы молекул ацетонитрила, белые – воды.

Существование областей, обогащенных водой либо органическим растворителем, подтверждается экспериментально методами масс- [2], ИК- [3] и ЯМР-спектроскопии [4], малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния [5], ультразвуковыми исследованиями [6]. Если отклонения от среднего состава значительны и/или наблюдаются в областях достаточно большого объема, то говорят о микрогетерогенности раствора. Если полярность органического растворителя низка, то, как в случае 1-бутанола, постепенное добавление к нему воды в определенный момент приводит к разделению фаз и образованию макрогетерогенной смеси.

Еще более ярко различия локального состава проявляются, если в смесь воды с органическим растворителем поместить молекулу малополярного растворенного вещества. Концентрация воды в ближайшем окружении этой молекулы сильно снижается. Как показано нами ниже, на расстоянии менее 3,4 ангстрем от молекулы алкана часто нет ни одной молекулы воды, даже если в смеси ее 30 мольных процентов. Это явление называют предпочтительной, или выборочной сольватацией. Она оказывает огромное воздействие на свойства растворов в смешанных растворителях.

При изучении эффекта среды в первую очередь нас интересуют значения парциальных мольных термодинамических функций растворенного вещества. Величина избыточного химического потенциала, или парциальной мольной энергии Гиббса растворенного вещества связана с коэффициентами активности и межфазного распределения растворенного вещества, определяет влияние растворителя на его реакционную способность. Значения термодинамических функций растворения углеводородов в водно-органических смесях практически не изучались экспериментально. В данной работе мы рассмотрим поведение н-октана в смеси вода-ацетонитрил (H_2O-CH_3CN) при 298 К. Смесь вода-ацетонитрил используется в качестве элюента в методе высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), который широко применяется для качественного и количественного анализа ароматических углеводородов в нефтях и нефтепродуктах, воде и почве. Эффективность разделения различных углеводородов определяется в том числе сольватационными свойствами элюента. Одной из важных задач является подбор состава элюента, при котором происходит наилучшее разделение. Для ее решения было бы крайне полезно на основе экспериментальных данных разработать модель сольватации в водно-органических смесях, учитывающую эффект предпочтительной сольватации.

Экспериментальная часть. Нами были определены значения избыточных энергий Гиббса и энтальпий н-октана при предельном разбавлении в смесях воды с ацетонитрилом с мольными долями воды, кратными 0,1. Чистота использованных в экспериментах н-октана (Acros, >99%) и ацетонитрила (Acros, HPLC grade) была проверена по отсутствию пиков примесей на газовой хроматограмме. Энергии Гиббса растворения рассчитывались по формуле $\Delta_p G = RT \ln \gamma_\infty$ исходя из измеренных методом газохроматографического анализа равновесного пара (хроматограф PerkinElmer Clarus 580 с приставкой парофазного анализа Turbomatrix HS-16) предельных коэффициентов активности γ_∞ . Образцы пара отбирались из термостатированных при $T = 298$ К ампул. Отношение площадей пиков на хроматограмме сильно разбавленного раствора октана и образца чистого октана при одинаковых параметрах измерения хроматограммы равна отношению давлению пара октана над раствором к давлению насыщенного пара чистого октана p/p_{sat} , а предельный коэффициент активности можно найти по формуле $\gamma_\infty = p/(p_{sat} \cdot x)$, где x – мольная доля октана в растворе. Измерения повторялись при 3 различных концентрациях октана в диапазоне 0,1-0,5 объемных процентов, при этом отсутствие существенной зависимости коэффициента активности от концентрации свидетельствует о том, что раствор можно считать предельно разбавленным. Были охарактеризованы растворы октана в смесях, содержащих до 70 мольных процентов воды. При большем содержании воды растворимость октана становится слишком мала для получения достоверных результатов с помощью данного метода. Среднее

значение энергий Гиббса растворения для каждого состава смеси приведено на графике (рисунок 2а).

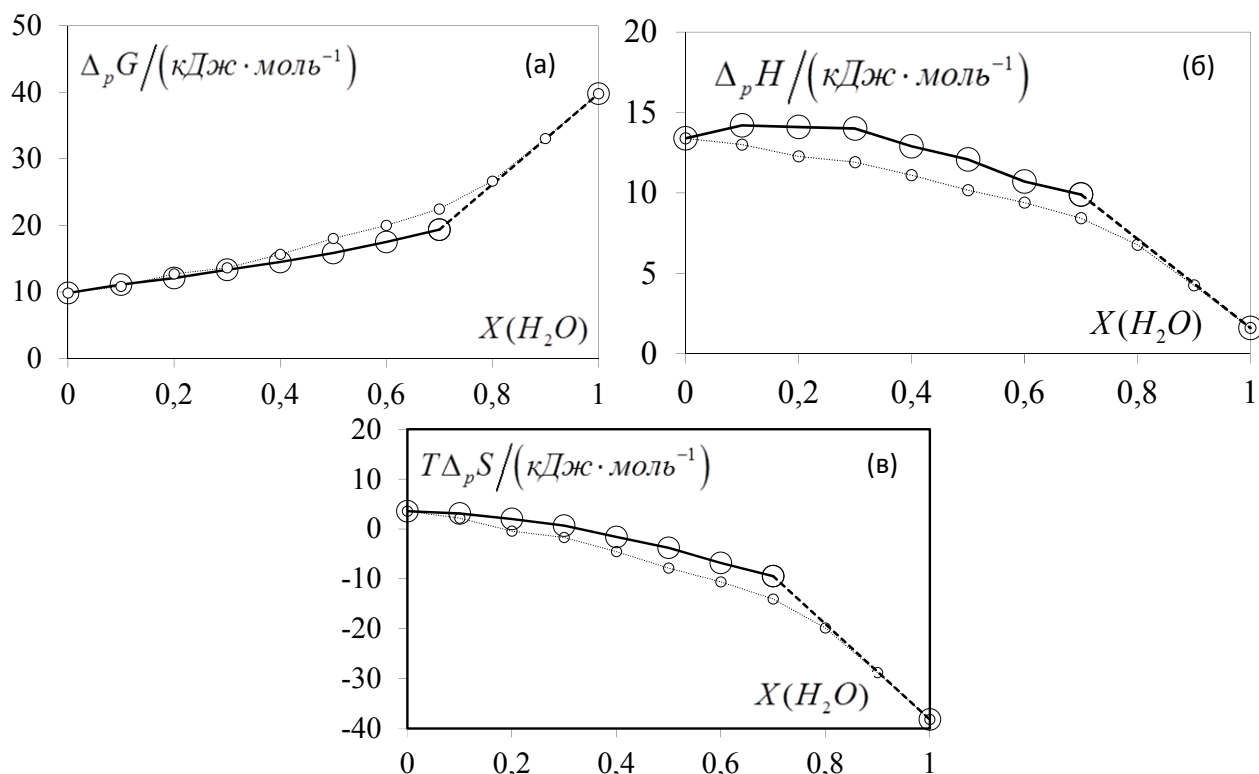


Рисунок 2. – Зависимость термодинамических функций растворения октана от мольной доли воды в смеси с ацетонитрилом. Крупные кружки соответствуют экспериментальным данным, мелкие – результатам расчета по уравнению (1) с использованием результатов МД-моделирования раствора.

Энтальпии растворения были измерены при $T = 298,15$ К и атмосферном давлении методом изопериболического калориметрического титрования (калориметр ТАМ III) в ячейке объемом 100 мл, снабженной мешалкой, электронагревателем и термистором. В ходе эксперимента после термостатирования и калибровок нагревателя к бинарному растворителю добавляли с помощью автоматического дозатора 50-100 мкл н-октана порциями по 5-20 мкл. Тепловой эффект от добавления каждой порции определялся по калориметрической кривой, отражающей зависимость температуры внутри сосуда от времени. Для каждого состава бинарной смеси эксперимент был повторен 2 раза, в качестве энтальпии растворения было взято среднее значение по всем добавлениям. Эти значения также приведены на графике (рисунок 2б). Исходя из полученных экспериментальных данных, был вычислен энтропийный вклад в энергию Гиббса растворения октана $T\Delta_p S = \Delta_p H - \Delta_p G$, величины которого показаны на рисунке 2в. Значения термодинамических функций растворения октана в воде, которые показаны на рисунках 2а, б, в, взяты из литературных данных [7].

Обсуждение результатов.

Хорошо видно, что значения термодинамических функций растворения значительно отклоняются от идеального поведения, которое наблюдалось бы при отсутствии предпочтительной сольватации и попарной аддитивности энергий межмолекулярных взаимодействий. В этом случае термодинамические функции $\Delta_p f$ растворения октана в смесях линейно изменялись бы с изменением мольной доли воды X :

$$\Delta_p f(XH_2O + (1-X)CH_3CN) = X\Delta_p f(H_2O) + (1-X)\Delta_p f(CH_3CN), \quad f = G, H, S \quad (1)$$

На графике это выражалось бы прямой линией, проходящей через значения термодинамических функций растворения в чистой воде и чистом ацетонитриле. Однако для всех составов растворителя экспериментальные значения лежат ближе к соответствующим

термодинамическим функциям растворения в ацетонитриле. Вероятнее всего, причиной этого является предпочтительная сольватация, причем в окружении октана доминирует ацетонитрил.

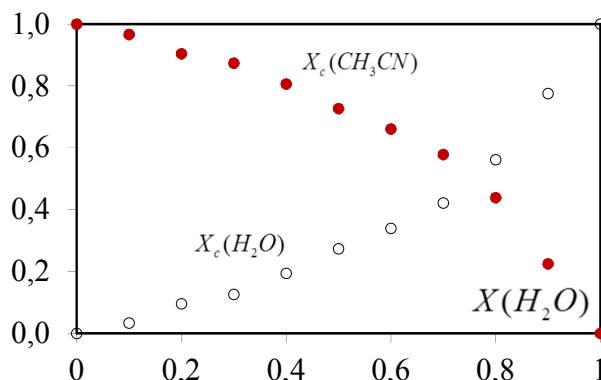


Рисунок 3. – Мольные доли воды (незакрашенные кружки) и ацетонитрила (красные кружки) в окружении молекулы октана в зависимости от средней мольной доли воды в растворе

Для более детального изучения окружения октана в растворе было проведено моделирование растворов методом молекулярной динамики. Молекула октана помещалась в ячейку, содержащую 1000 молекул воды и ацетонитрила (как и в экспериментах, мольные доли воды были кратны 0,1). Для каждого состава растворителя после минимизации и уравнивания системы моделирование проводилось в течение 2 нс в *NPT*-ансамбле с использованием модифицированного [8] силового поля AMBER03. На основе полученных траекторий был определен средний состав сольватной оболочки октана, которая определялась как множество точек, удаленных от атомов молекулы октана не более, чем на 3,4 ангстрема. Зависимость мольной доли ацетонитрила и воды в сольватной оболочке октана от мольной доли воды в смеси в целом приведена на рисунке 3. На рисунке 4 показана сольватная оболочка октана в смеси, содержащей 50% воды в один из моментов времени. Полученные данные подтверждают вывод о том, что вокруг молекулы октана наблюдается повышенная концентрация ацетонитрила, что связано с термодинамической невыгодностью нахождения неполярной молекулы октана в водном окружении.

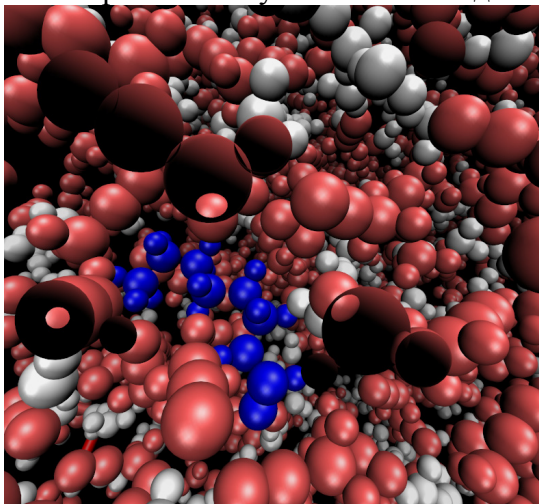


Рисунок 4. – Окружение молекулы октана (синие атомы) в смеси воды (белые атомы) и ацетонитрила (красные атомы) мольного состава 1:1.

Если упрощенно представить, что при растворении молекулы октана попадают в области смешанного растворителя с повышенной мольной долей ацетонитрила, а существенной перестройки его структуры не происходит, то можно оценить термодинамические функции растворения по уравнению 1, подставляя в него вместо значений $X(H_2O)$ соответствующие им значения $X_c(H_2O)$ (см. рисунок 3), при этом зависимость термодинамических функций растворения от $X(H_2O)$ становится нелинейной. Результаты такой оценки показаны на рисунках 2а, б, в в виде мелких кружков. Тенденции изменения термодинамических функций

воспроизводятся. Наибольшее отклонение от экспериментальных данных наблюдается для энтальпий растворения, которые для смесей с мольной долей воды 0,1-0,3 имеют даже более низкое значение, чем для чистого ацетонитрила, что нельзя получить с помощью уравнения (1) ни при каких положительных значениях мольной доли воды. Очевидно, эти отклонения связаны с неучтенными нами затратами энергии на реорганизацию структуры растворителя при растворении октана.

Заключение. Таким образом, для смеси ацетонитрил – вода характерна микрогетерогенная структура и предпочтительная сольватация растворенных молекул. Этот эффект ярко проявляется при растворении неполярной молекулы углеводорода. Учет состава окружения необходим при разработке предсказательных термодинамических моделей для описания термодинамических свойств растворов в многокомпонентных растворителях.

Благодарность. Работа выполнена в рамках «Программы развития деятельности студенческих объединений КФУ на 2012-2013 гг.» (0613/06.13.02292).

Список литературы

- 1) Marcus Y. Preferential Solvation in Mixed Solvents X. Completely Miscible Aqueous Co-Solvent Binary Mixtures at 298.15 K // Monatshefte Fuer Chemie Chemical Mon. 2001. V.132, №11. P.1387-1411.
- 2) Shin D.N. et al. On the Origin of Microheterogeneity: Mass Spectrometric Studies of Acetonitrile–Water and Dimethyl Sulfoxide–Water Binary Mixtures (Part 2) // J. Phys. Chem. B. 2002. V.106, №23. P.6014-6020.
- 3) Takamuku T. et al. Liquid Structure of Acetonitrile–Water Mixtures by X-ray Diffraction and Infrared Spectroscopy // J. Phys. Chem. B. 1998. V.102, №44. P.8880-8888.
- 4) Dawson E.D., Wallen S.L. Probing Transport and Microheterogeneous Solvent Structure in Acetonitrile–Water Mixtures and Reversed-Phase Chromatographic Media by NMR Quadrupole Relaxation // J. Am. Chem. Soc. 2002. V.124, №47. P.14210-14220.
- 5) Takamuku T. et al. Heterogeneity of acetonitrile–water mixtures in the temperature range 279–307 K studied by small-angle neutron scattering technique // J. Mol. Liq. 2007. V.136, №1-2. P.147-155.
- 6) Kaatze U., Brai M., Menzel K. Microheterogeneity of monohydric alcohol/water mixtures. Extended view of ultrasonic relaxation // Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem. 1994. V.98, №1. P.1-8.
- 7) Plyasunov A.V., Shock E.L. Thermodynamic functions of hydration of hydrocarbons at 298.15 K and 0.1 MPa // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V.64, №3. P.439-468.
- 8) Nikitin A.M., Lyubartsev A.P. New six-site acetonitrile model for simulations of liquid acetonitrile and its aqueous mixtures // J. Comput. Chem. 2007. V.28, №12. P.2020-2026.