

ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

СЕВБАХИ АБДЕЛАЗИЗ



**ИЗОТЕРМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ**

**02.00.04 - физическая химия**

**А в т о р е ф е р а т**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Харьков - 1995**

АВ 33. 690

Диссертация есть рукопись

Работа выполнена в Харьковском государственном университете

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор  
Иванова Екатерина Федоровна

Официальные оппоненты - доктор химических наук, профессор  
Торяник Александр Иванович,  
Харьковская государственная академия  
технологии и организации питания

кандидат химических наук, доцент  
Хименко Маргарита Тимофеевна  
Харьковский госуниверситет

ЛНБ України ім.В.Стефаніка  
00779364 (-)

Ведущая организация - Харьковский политехнический университет

Защита состоится " 2 " февраля 1996 г. в 15 часов на  
заседании специализированного Ученого совета Д 02.02.14 в  
Харьковском государственном университете (310077, г. Харьков, пл.  
Свободы, 4, ауд. 7-80).

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной  
библиотеке ХГУ.

Автореферат разослан " 2 " декабря 1995 г.

Ученый секретарь  
специализированного Ученого Совета *Слеса* Слеса Л.А.

AB - 33.6.90

**Актуальность работы.** Одной из центральных проблем теории растворов неэлектролитов является установление количественной связи между их макроскопическими свойствами и природой компонентов, с одной стороны, и природой межмолекулярных взаимодействий в них, с другой. Ее решение возможно двумя путями: созданием соответствующих теорий растворов неэлектролитов или путем экспериментального получения необходимой информации с последующим ее обобщением и использованием для уточнения соответствующих теорий. Существующие в настоящее время теории еще далеки от предсказания свойств реальных растворов неэлектролитов и носят полуколичественный характер. Поэтому экспериментальное изучение их свойств остается актуальной задачей.

Широкое применение растворов неэлектролитов на практике определяет необходимость в получении новых достоверных данных об их свойствах в широком интервале составов и температур.

Эта работа является продолжением систематических исследований свойств неводных растворов, проводимых на кафедре неорганической химии Харьковского государственного университета.

**Цель и задачи работы.** Провести комплексное изучение смешанных водно-спиртовых и водно-амидных систем методами денсито-, вискози-, рефракто- и тензиметрии. Для этого ставились задачи:

- определить плотность и вязкость в бинарных смесях воды с формамидом /ФА/, N-метилформамидом /МФА/, N,N-диметилформамидом /ДМФА/, N,N-диметилацетамидом /ДМАА/, гексаметилфосфортриамидом /ГМФТА/, 1-пропанолом /1-PrOH/, 2-пропанолом /2-PrOH/ и 2-метил-2-пропанолом /2-Me-2-PrOH/ во всем диапазоне концентраций в интервале температур 278,15-338,15 К с шагом 10 К;

- определить показатель преломления света выше перечисленных систем для желтой D-линии натрия при 293,15 К;

- определить параметры паро-жидкостного равновесия смесей воды с ДМФА, ДМАА, 1-PrOH и 2-PrOH во всем диапазоне концентраций в изотермических условиях при 298,15-348,15 К с шагом 10 К.

На основе полученных данных рассчитать термодинамические параметры процесса смешения, энергетические параметры межмолекулярного взаимодействия между компонентами и объяснить полученные результаты на основе современных воззрений на структуру, строение и свойства растворов неэлектролитов.

**Научная новизна.** Объемные и вискозиметрические свойства и паро-жидкостные равновесия водно-органических систем объяснены с

позиций клатратообразования, образования комплексов посредством водородной связи, гидрофильных и гидрофобных эффектов.

Установлены закономерности в изменении полученных характеристик от различных параметров изученных систем.

**Практическая значимость.** Полученные в диссертации данные в широком интервале температур и составов представляют интерес для дальнейшего развития теории растворов. Высокая точность и надежность экспериментальных данных позволяет использовать их в качестве справочного материала при создании компьютерного банка данных по свойствам жидкофазных материалов.

**Публикации и апробация работы.** Основное содержание работы опубликовано в 5 печатных работах. Результаты работы докладывались на: II Всес. конф. "Химия и применение неводных растворов", Харьков, 1989; I Всес. конф. "Жидкофазные материалы", Иваново, 1990; III Российской конф. "Химия и применение неводных растворов", Иваново, 1993, VI Междунар. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах", Иваново, 1995.

**Личный вклад автора** состоит в получении научных результатов, изложенных в диссертации, выполнении измерений и математической обработки данных, проведении сопоставительного анализа этих данных с литературными, участия в формулировании итогов работы.

**На защиту выносятся следующие основные положения:**

1. Описание концентрационных зависимостей свойств водноорганических систем, как суммарного проявления гидрофильного, гидрофобного гетеромолекулярного взаимодействия и клатратообразования.
2. Метод последовательного приближения при определении параметров уравнения Панченкова для вязкости жидкостей.
3. Обнаружение в смесях воды с 2-Ме-2-РгОН тенденции к расслоению с верхней критической точкой.
4. Диаграммы паро-жидкостного равновесия и термодинамических параметров смешения в смесях воды с ДМФА, ДМАА, 1- и 2-РгОН.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, итогов работы, списка литературы, Приложения и изложена на 219 страницах машинописного текста, включая 3 таблицы, 64 рисунка и 65 страниц Приложения. Библиография включает 163 наименований.

В I главе кратко изложены имеющиеся в литературе сведения о физико-химических свойствах чистых и смешанных водно-органических растворителей, изучаемых в данной работе. Во II главе приведено описание методики эксперимента и математической обработки

экспериментальных данных. III глава посвящена обсуждению полученных в работе результатов. В Приложении приведен основной цифровой материал, полученный в данной работе.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В работе проведено исследование плотности ( $d$ ) и вязкости ( $\eta$ ) смесей воды с ФА, МФА, ДМФА, ДМАА, ГМФТА, 1-РгОН, 2-РгОН и 2-Ме-2-РгОН в интервале температур 278,15-338,15 К, а также показателя преломления света для желтой D-линии натрия при 293,15 К.

Получены также данные о давлении насыщенного пара и составах равновесных фаз в смесях воды с 1-РгОН, 2-РгОН, ДМФА и ДМАА в изотермических условиях при 298,15-348,15 К.

Подготовку объектов исследования проводили согласно методик, приведенных в литературе. Растворы готовили весовым методом. Термостатирование осуществляли с точностью  $\pm 0,02$  К.

Плотность определялась пикнометрическим методом с приведением всех взвешиваний к вакууму. Погрешность определения плотности в среднем не превышала  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>.

Вязкость измеряли на специально собранной установке с автоматической регистрацией времени истечения определенного объема жидкости. Погрешность определения вязкости в среднем составляла  $\pm 3 \cdot 10^{-3}$  мПа·с.

Паро-жидкостное равновесие исследовалось на модернизированном приборе Гиллесли. Давление насыщенных паров измерялось катетометром В-630 с помощью ртутного манометра Циммерли со средней погрешностью  $\pm 0,07$  гПа. Погрешность в определении составов равновесных фаз рефрактометрическим методом не превышала  $\pm 0,1\%$

Рефрактометрические измерения проводились на рефрактометре ИРФ-23 с погрешностью  $\pm 3 \cdot 10^{-5}$  при 293,15 К.

**Объемные и вискозиметрические свойства водно-органических систем.** Изотермы  $d$  для всех водно-спиртовых систем (рис. 1а) имеют одинаковый вид. Это монотонные кривые, выпуклые к оси состава, в то время как изотермы плотности для водно-амидных систем (рис. 1б) имеют некоторые особенности по сравнению с водно-спиртовыми системами. Изотермы плотности для системы вода-ФА выпуклые от оси составов, а для остальных амидов имеют максимум по крайней мере при низких температурах. Повышение температуры приводит к уменьшению высоты максимума, а в некоторых случаях - к его исчезновению и появлению изотерм плотности близких к аддитивной, например, для системы вода-ДМФА.

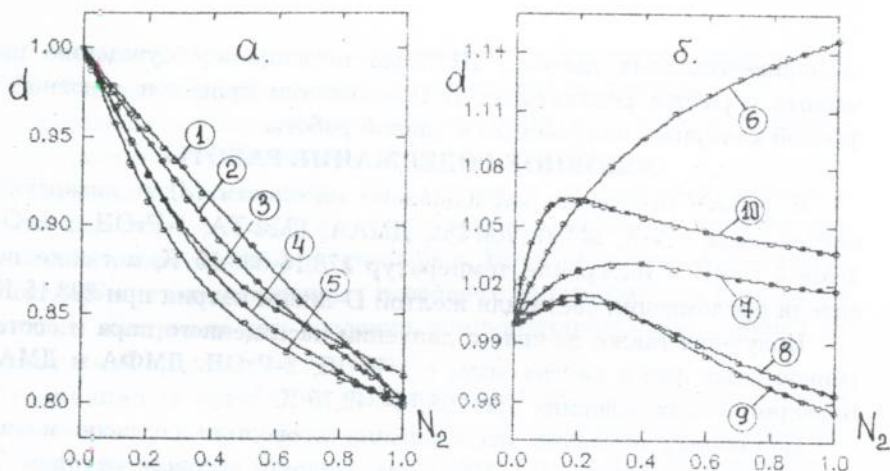


Рис.1. Изотермы  $d$ -состав для водно-спиртовых (а) и водно-амидных (б) систем при 278,15 К. 1 - MeOH; 2 - EtOH; 3 - 1-PrOH; 4 - 2-PrOH; 5 - 2-Me-2-PrOH; 6 - ФА; 7 - МФА; 8 - ДМФА; 9 - ДМАА; 10 - ГМФТА

Изотермы  $\eta$ -состав для водно-спиртовых (рис. 2а) и водно-амидных (рис. 2б) систем представляют собою кривые с размытым максимумом, высота которого уменьшается с ростом температуры, а положение остается неизменным. Исключение составляет система вода-ФА, изотермы вязкости которой представляют плавные кривые, вогнутые к оси состава. Положение максимумов на изотермах  $d$  и  $\eta$  не совпадает. Их размытость свидетельствует об иррациональности изученных систем: в них образуется не одно, а несколько комплексов между компонентами.

Из данных по плотности были рассчитаны избыточные псевдомольные объемы ( $V^E$ ) систем и парциально-мольные объемы компонентов методом отрезков в аналитическом виде.

Изотермы  $V^E$  (рис. 3) для всех систем отрицательны и характеризуются наличием минимума. Это свидетельствует об образовании гетеромолекулярных ассоциатов за счет водородных связей между молекулами воды и L, сопровождающимся уменьшением объема системы, в то время как разрушение гомомолекулярных комплексов при взаимном разведении компонентов сопровождается увеличением объема. Водно-органическим системам присуще также явление клатрато-

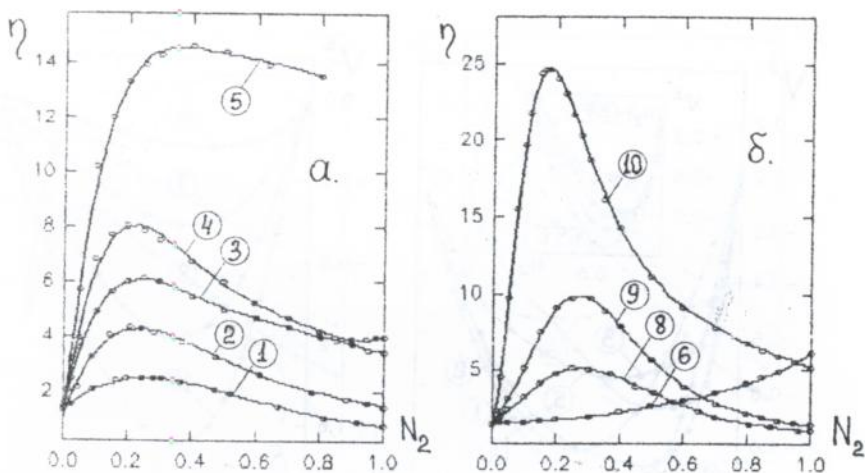


Рис. 2. Изотермы  $\eta$ -состав для водно-спиртовых (а) и водно-амидных (б) систем при 278,15 К. Обозначения те же, что и на рис.1.

образования, сопровождающееся также уменьшением объема системы. Таким образом изменение  $V^E$  системы - это суммарный отклик, свидетельствующий о том, что в системе преобладают процессы сопровождающиеся уменьшением объема.

Для всех изученных систем увеличение температуры вызывает уменьшение глубины минимума на изотермах  $V^E$ , что указывает на довольно низкую термическую устойчивость ассоциатов и, очевидно, клатратов. Исключение составляет система вода - 2-Ме-2-РгОН, в которой при увеличении температуры глубина минимума на изотерме  $V^E$  увеличивается. Причина этого, по нашему мнению, заключается в том, что 2-Ме-2-РгОН является последним из одноатомных спиртов, смешивающихся с водой неограниченно при исследованных нами температурах. Очевидно система вода - 2-Ме-2-РгОН должна иметь верхнюю температуру расслоения, расположенную ниже температуры кристаллизации спирта и поэтому не достигаемую экспериментально. При понижении температуры эта система приближается к точке расслоения, в которой объем системы равен сумме объемов компонентов, т.е. приближается к аддитивной изотерме, чем и обуславливается уменьшение  $V^E$ . Это подтверждают литературные данные, по рассеянию рентгеновских лучей, указывающие на существование микрогетерогенности в этой системе при низких температурах.

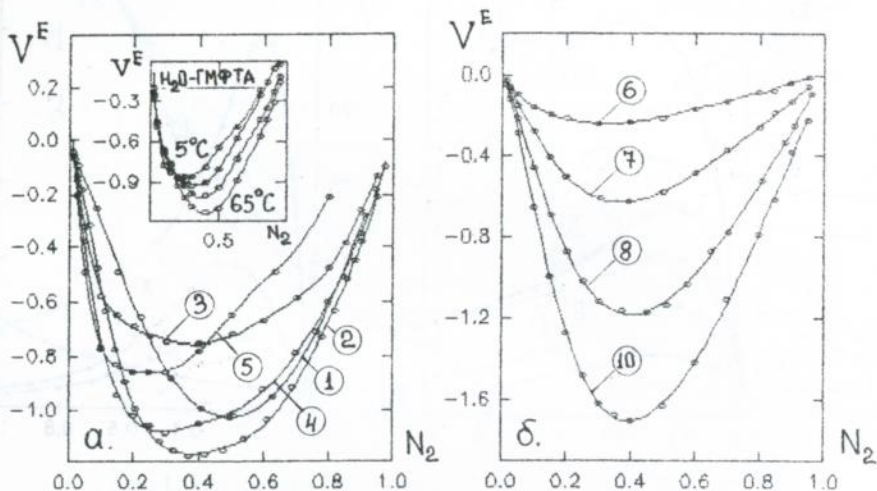


Рис. 3. Изотермы  $V^E$ -состав для водно-спиртовых (а) и водно-амидных (б) систем при 278,15 К. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Представляет интерес также система вода-ФА, для которой изотермы  $V^E$  имеют минимум, в то время как на изотермах плотности экстремумы отсутствуют, но к ее обсуждению мы вернемся ниже.

Данные о вязкости изученных систем использованы нами для: а). оценки термодинамических параметров активации вязкого течения; б). оценки средних энергий межмолекулярных взаимодействий ( $E_{II}$ ); в). оценки энергий гетеромолекулярных взаимодействий ( $E_{12}$ ); г). расчета фактора ассоциации ( $f$ ) индивидуальных жидкостей.

Энтальпии активации вязкого течения рассчитывались по уравнению Эйринга

$$\eta = \frac{A}{V_M} \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (1)$$

а  $E_{II}$  по уравнению Панченкова

$$\eta = 2Ad^{\frac{4}{3}}T^{\frac{1}{2}}\left(ch\frac{E_{II}}{RT} - 1\right) \quad (2)$$

где  $E_{II} = E_{11}(1-N_2)^2 + 2E_{12}N_2(1-N_2) + E_{22}N_2^2$ .

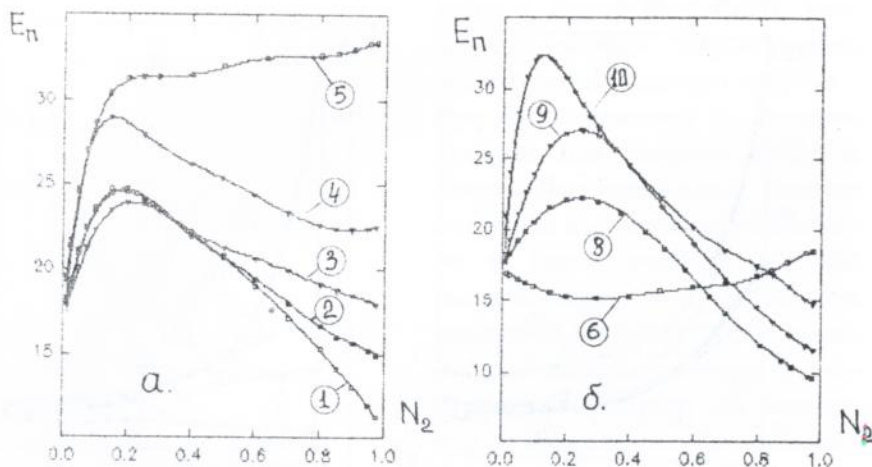


Рис. 4. Изотермы  $E_{II}$ -состав для водно-спиртовых (а) и водно-амидных (б) систем. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Численные значения этих двух величин для всех систем практически совпадают. Изотермы  $E_{II}$  представлены на рис. 4.

Для всех систем - это кривые с максимумом. Исключение составляет система: вода-ФА, в которой  $E_{II}$  остается практически постоянной при всех составах. Известно, что молекулы ФА, с одной стороны, имеют достаточно большой дипольный момент (3,4 Д), а, с другой, по литературным данным характеризуются наличием в жидком ФА гомо-молекулярных димеров в виде колец и цепей, связанных между собой в линейные Н-комплексы. Поэтому в чистом ФА имеют место как диполь-дипольные взаимодействия, так и образование Н-связей.

При добавлении воды к ФА образуются гетеромолекулярные Н-комплексы вода-ФА исключительно за счет гидрофильных взаимодействий, так как молекула ФА не содержит гидрофобных углеводородных радикалов. На это указывают отрицательные значения величин  $V^E$ , несмотря на то что на изотермах плотности и вязкости экстремумы отсутствуют. По данным Джонсона Н-связь в ФА более прочная (39,3 кДж/моль), чем Н-связь воды с ФА (26,8 кДж/моль), в то время как другие авторы считают, что энергия Н-связи в ФА, в воде и воды с ФА близки по величине (15,5 кДж/моль). Практическое постоянство  $E_{II}$  по всему составу, полученное нами из вискозиметрических данных говорит в пользу близости энергий образования гомо- и гетеромолекулярных Н-комплексов в системе вода-ФА. Очевидно добавки воды при-

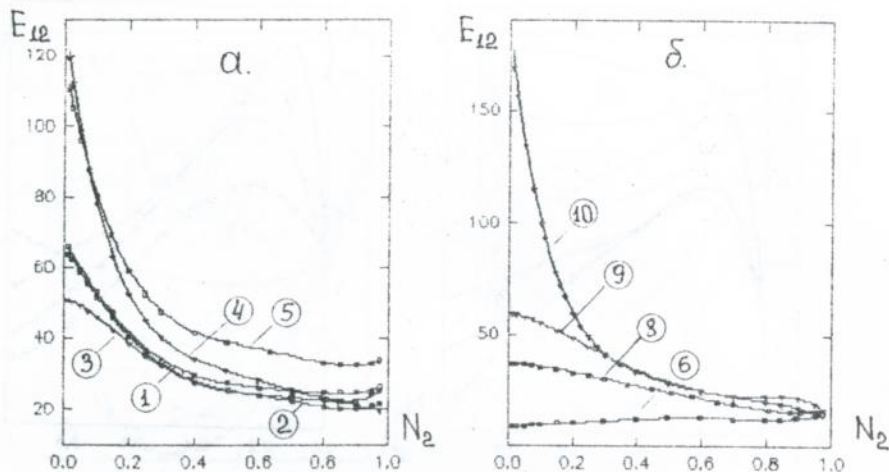


Рис. 5. Изотермы  $E_{12}$ -состав для водно-спиртовых (а) и водно-амидных (б) систем. Обозначения те же, что и на рис. 1.

водят к изоэнергетической замене гомомолекулярных Н-комплексов ФА на гетеромолекулярные ФА с водой.

В остальных системах изотермы  $E_{II}$  проходят через максимум за исключением системы вода-2-Ме-2-РгОН в которой  $E_{II}$  при добавке спирта к воде быстро возрастает до молярной доли спирта 0,2, а затем увеличивается незначительно.

Во всех указанных системах имеют место как гидрофильные (образование водородных гетеромолекулярных комплексов, диполь-дипольное взаимодействие), так и гидрофобные взаимодействия. Вклад последних увеличивается с ростом длины гидрофобных радикалов в органической молекуле, их числа и разветвленности.

Из  $E_{II}$  были рассчитаны  $E_{12}$ , представленные на рис. 5. Эти величины при  $N_2=1$  практически совпадают для всех спиртов (20-25 кДж/моль), а для 2-Ме-2-РгОН составляет  $\approx 35$  кДж/моль. Для амидов при  $N_2=1$  величины  $E_{12}$  также примерно одинаковы и равны 15-20 кДж/моль. По физическому смыслу  $E_{12}$  при  $N_2=1$  равна энергии взаимодействия 1 моля воды с бесконечно большим количеством органического компонента, т.е. равна стандартной энтальпии сольватации воды. Тогда различия  $E_{12}$  при  $N_2=1$  для спиртов и амидов обуславливаются различной химической природой сольватирующего агента. Различие в величинах  $E_{12}$  при  $N_2=1$  для спиртов более простой струк-

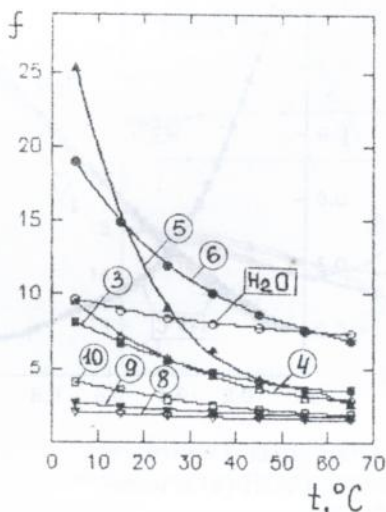


Рис. 6. Температурная зависимость  $f$  индивидуальных жидкостей. Обозначения те же, что и на рис. 1.

туры и для 2-Ме-2-РгОН, очевидно, вызвано структурными особенностями молекул спиртов. При  $N_2=0$  величины  $E_{12}$  индивидуальны для каждого амида и спирта. Для нормальных спиртов величины  $E_{12}$  примерно одинаковы и вдвое меньше, чем для разветвленных, что объясняется различной способностью к гидрофобным взаимодействиям: у разветвленных спиртов она больше, чем у нормальных. По физическому смыслу  $E_{12}$  при  $N_2=0$  равна стандартной энтальпии гидратации второго компонента.

Для расчета фактора ассоциации индивидуальных жидкостей использовалось эмпирическое уравнение Куна-Марка-Хувинга

$$\eta = K(fM_M)^\alpha \quad (3)$$

в котором  $\alpha$  и  $K$  - эмпирические постоянные, зависящие только от температуры. Полученные цифровые данные не претендуют на абсолютные значения, но могут быть использованы для сравнительного анализа. Для всех веществ (рис. 6) отмечено уменьшение  $f$  с ростом температуры. Относительно мало ассоциированы ДМФА и ДМАА (жидкости с преимущественно диполь-дипольным взаимодействием), относительно сильно ассоциированы, особенно при низких температурах, -ФА и 2-Ме-2-РгОН. Вода и спирты занимают промежуточное положение. Сильная ассоциация ФА свидетельствует о существенном вкладе Н-связей в межмолекулярное взаимодействие в жидком ФА. Сильная ассоциация 2-Ме-2-РгОН при низких температурах объясняется тем, что это переохлажденная жидкость ( $T_{пл} = 298,81$  К). Выше  $T_{пл}$  ассоциация 2-Ме-2-РгОН такая же как и у других спиртов.

Паро-жидкостное равновесие изучено в смесях воды с ДМФА, ДМАА, 1-РгОН и 2-РгОН. Для приведения равновесных давлений и составов паровой фазы к соответствующим значениям составов жидкой

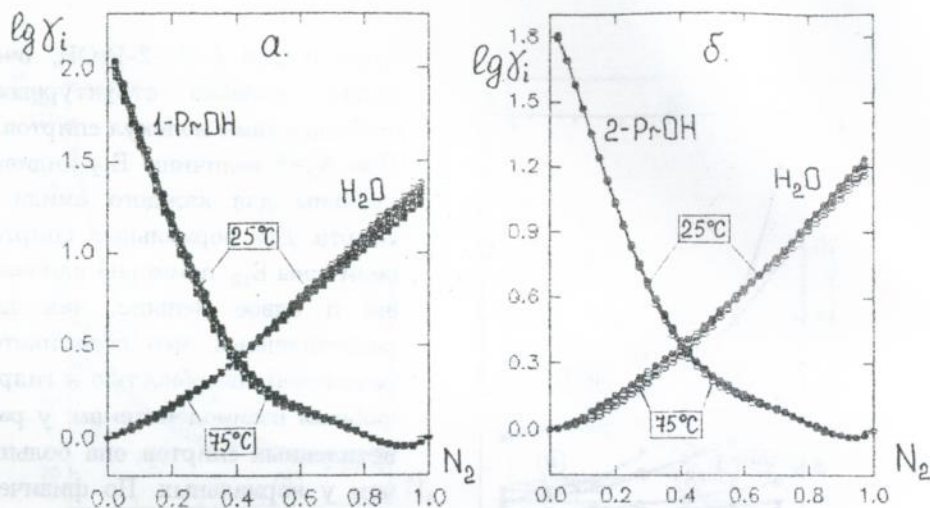


Рис. 7. Коэффициенты активности воды и спирта в водно-спиртовых системах: вода-1-PrOH (а) и вода-2-PrOH (б).

фазы использовались двухмерные полиномы не выше третьей степени по температуре и составу жидкой фазы.

Для водно-спиртовых систем характерны положительные отклонения от закона Рауля. Эти системы обладают азеотропными свойствами. Азеотропные смеси имеют следующие составы:  $41,5 \pm 0,3$  мол.% спирта, в случае 1-PrOH, и  $64,5 \pm 0,3$  мол.% спирта, в случае 2-PrOH. Состав азеотропов не изменялся в изученном интервале температур. Для водно-амидных систем мы наблюдали небольшие положительные отклонения от закона Рауля и отсутствие азеотропных свойств.

Расчет коэффициентов активности компонентов в жидкой фазе в предположении идеальности паровой фазы оказался возможным только для водно-спиртовых систем с использованием симметричной стандартизации на чистый компонент (рис. 7). Для водно-амидных систем такой расчет привел к противоречию с уравнением Дюгема-Маргулеса.

Представляет интерес сопоставительный анализ концентрационных зависимостей коэффициентов активности и парциально-молярных объемов компонентов (рис.8) в жидкой фазе. Для водно-спиртовых систем коэффициенты активности воды увеличиваются по мере увеличения содержания спирта в системе. Парциально-молярные объемы воды в присутствии метанола и этанола монотонно уменьшаются, а в присутствии других изученных спиртов и амидов проходят через минимум, положение и глубина, которого определяется природой органи-

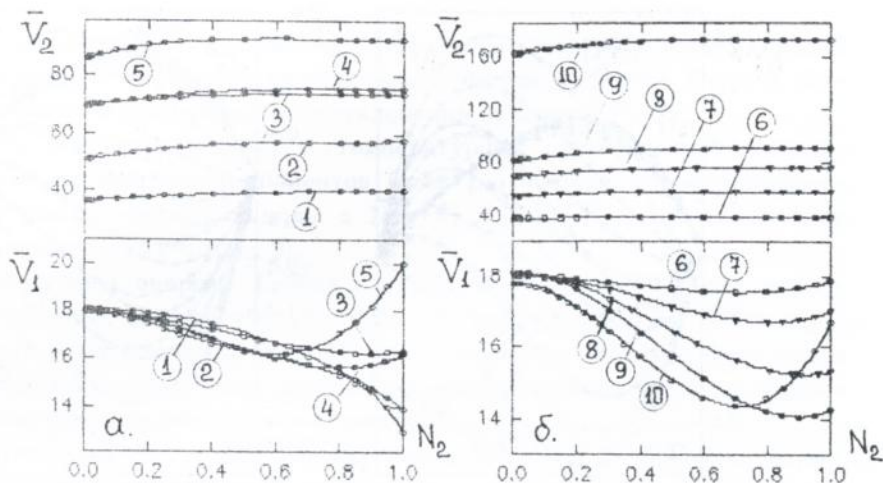


Рис. 8. Изотермы  $V_i$ -состав для водно-спиртовых (а) и водно-амидных (б) систем при 278,15 К. Обозначения те же, что и на рис. 1.

ческого компонента. Уменьшение парциально-молярного объема воды при добавках к ней органического компонента характерно как для веществ с гидрофильными взаимодействиями, так и для веществ с гидрофобными взаимодействиями, выражающимися в образовании клатратов, когда органические молекулы-“гости” располагаются в пустотах, обрамленных молекулами воды-“хозяина”. Этим требованиям хорошо удовлетворяют молекулы метанола и этанола, имеющие небольшие линейные размеры и значительную полярность.

При увеличении размеров органических молекул или при усложнении ее структуры в пустотах размещается не вся молекула, а только ее радикалы. В определенных условиях происходит перестройка трехмерной сетки Н-связей воды таким образом, что вода как бы обволакивает гидрофобные радикалы органической молекулы, являясь как бы продолжением и развитием механизма клатратообразования. Гидрофобная гидратация может сопровождаться как уменьшением парциально-молярного объема воды из-за более плотной ее упаковки, так и его увеличением из-за формирования более ажурных многогранников.

Концентрационный ход коэффициентов активности воды в растворах спиртов свидетельствует о том, что молекулы воды энергетически наиболее связаны в чистой воде, а по мере увеличения содержания органического компонента их связанность падает.

При высоком содержании органического компонента в системе

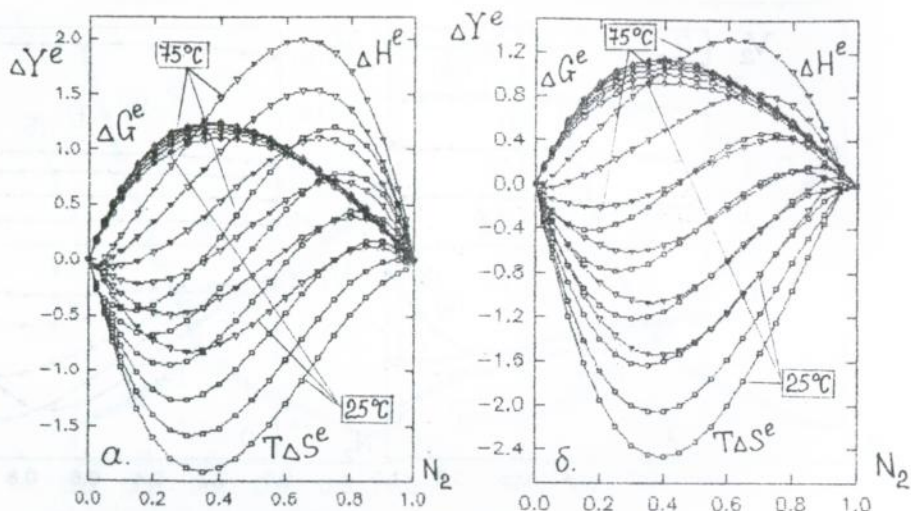


Рис. 9.  $\Delta G^E$  смешения воды с 1-PrOH (а) и 2-PrOH (б).

рассчитанные из данных паро-жидкостного равновесия.

парциально-молярные объемы воды во всех системах, кроме водно-метанольных и водно-этанольных, после прохождения через минимум начинают увеличиваться. Очевидно, в этих условиях сохраняется собственная структура жидкой фазы, характерная для органических компонентов. Из-за уменьшения концентрации воды в системах доля вклада гетеромолекулярного взаимодействия падает. Н-комплексы воды с органическим компонентом встраиваются в существующую структуру присущую органическому компоненту, что проявляется как увеличение парциально-молярного объема воды. Эффективный объем воды в этих условиях определяется структурой индивидуального органического компонента.

В то же время парциально-молярные объемы органических компонентов при переходе от чистого компонента к его водным растворам остаются почти постоянными и проходя через небольшой максимум, за исключением систем вода- $MeOH$  и вода- $EtOH$ . Отклонения от молярного объема чистого органического компонента в широком области составов находится в пределах 2-3 %. Конечно, гетеромолекулярные взаимодействия в этом интервале составов идут, но вклад их в изменение объема за счет органического компонента небольшой. И лишь при существенном избытке воды в системе парциально-молярные объемы органических компонентов резко падают.

При этом коэффициенты активности 1-PrOH и 2-PrOH при  $N_2 > 0,85$  остаются также практически неизменными и только при  $0 < N_2$

$<0,85$  возрастают. Следовательно, молекулы спиртов в богатых водой растворах также менее связаны, чем в чистом веществе. Этим и обуславливаются положительные отклонения от закона Рауля.

Из концентрационных и температурных зависимостей коэффициентов активности компонентов были рассчитаны термодинамические функции смешения воды с 1-PrOH и 2-PrOH и их избыточные составляющие ( $\Delta Y^E$ ) (рис. 9).

Величины энергий Гиббса смешения отрицательны для водно-пропанольных систем, что указывает на самопроизвольность их образования и их устойчивость.  $\Delta G^E$  положительные и определяют вклад гетеромолекулярных взаимодействий между компонентами в термодинамические характеристики смешения.

Изотермы  $\Delta S^E$  и  $\Delta H^E$  асимметричны и имеют S-образную форму. Поскольку изотермы  $\Delta G^E$  представляют собой плавные кривые с максимумом, то в различных областях составов основной вклад в величину  $\Delta G^E$  смешения будут вносить различные составляющие. При малых содержаниях спиртов в системах преобладающий вклад вносит энтропийная, а при высоких - энтальпийная составляющая. Избыточные функции смешения непосредственно связаны с гетеромолекулярным взаимодействием в изученных двойных системах. Как следует из рис. 9 для растворов с большим содержанием спирта в смесях образование гетеромолекулярных ассоциатов не выгодно из-за того что  $\Delta H^E > 0$ , несмотря на то, что  $\Delta S^E > 0$  и способствует их образованию. При малых содержаниях спирта в смесях образование этих ассоциатов также не выгодно из-за того что  $\Delta S^E < 0$ , несмотря на то, что  $\Delta H^E < 0$  и способствует их образованию.

Абсолютные значения термодинамических функций смешения невелики. Рассчитанные нами энтальпии смешения качественно совпадают с энтальпиями смешения, полученные непосредственно из калориметрических измерений

## ИТОГИ РАБОТЫ

1. Измерены плотность и вязкость двойных жидких смесей воды с ФА, МФА, ДМФА, ДМАА, ГМФТА, 1-PrOH, 2-PrOH и 2-Me-2-PrOH во всем интервале составов при 278,15-338,15 К.

2. Рассчитаны концентрационные зависимости избыточных объемов смесей, парциально-молярных объемов компонентов и факторы ассоциации чистых компонентов при всех составах и температурах.

3. Рассчитаны средние энергии и энергии гетеромолекулярного взаимодействия между компонентами смесей по Панченкову.

4. Получены диаграммы паро-жидкостного равновесия в изотермических условиях для смесей воды с 1-PrOH, 2-PrOH, ДМФА и ДМАА при 298,15–348,15 К с шагом 10 К. Рассчитаны термодинамические функции смешения для смесей воды с 1-PrOH и 2-PrOH.

5. Концентрационные зависимости свойств бинарных систем и термодинамических функций смешения объяснены с позиций клатратообразования, гидрофобных и гидрофильных эффектов и возможности образования водородных комплексов между компонентами водно-органических смесей. Высказана точка зрения, что гидрофобная гидратация есть дальнейшее развитие идей клатратообразования.

6. Показано, что энергия взаимодействия ФА-ФА, вода-ФА. и вода-вода примерно равны и составляют приблизительно 15-16 кДж/моль.

7. Показано, что доля вклада гидрофобной гидратации в межмолекулярном взаимодействии между компонентами водно-органических смесей для изоалкоголов и полностью замещенных амидов больше, чем для нормальных спиртов и частично замещенных амидов.

#### **Основное содержание диссертации изложено в публикациях:**

1. Себбахи А., Кийко С.М., Иванова Е.Ф. Объемные свойства двойных жидких смесей вода-формамид, N-метилформамид, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид //Тез. докл. II Всес. конф. "Химия и применение неводных растворов".-Харьков, 1989, т.1. - с. 83.

2. Кийко С.М., Иванова Е.Ф., Себбахи А. Объемные свойства протонных и апротонных растворителей и их смесей с водой.//Тез. докл. I Всес. конф. "Жидкофазные материалы". - Иваново, 1990. - с. 53

3. Кийко С.М., Иванова Е.Ф., Себбахи А. О правомочности использования теории вязкости Панченкова для определения энергетических параметров межмолекулярного взаимодействия в жидкостях.//Тез. докл. III Российской конф. "Химия и применение неводных растворов". - Иваново, 1993, т.1. - с. 39.

4. Кийко С.М., Иванова Е.Ф., Себбахи А. Определение энтальпий смешения из данных паро-жидкостного равновесия над смесями воды с одноатомными спиртами и амидами.//Там же. - с. 115.

5. Иванова Е.Ф., Себбахи А., Уржунцева В.В., Кийко С.М. Влияние гидрофильных и гидрофобных взаимодействий на молекулярное состояние органических молекул в водных растворах. //Тез. докл. VI Междунар. конф. "Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах". - Иваново, 1995. - с. 24

Себбахі Абделазіз. Ізотерми фізико-хімічних властивостей водно-органічних сумішей

Дисертація - на правах рукопису - на здобуття вченого ступеню кандидата хімічних наук з спеціальності 02.00.04 - фізична хімія. Харківський державний університет, Харків, 1995.

Вивчена густина та динамічна в'язкість сумішей води з ФА, МФА, ДМФА, ДМАА, ГМФТА, 1-PrOH, 2-PrOH та 2-Me-2-PrOH при 278,15-335,15 К; показник надломлення світла цих систем при 293,15 К; паро-рідинна рівновага в сумішах води з ДМФА, ДМАА, 1-PrOH та 2-PrOH при 298,15-335,15 К. Одержані значення парціально-мольних об'ємів компонентів, середні енергії міжмолекулярної взаємодії, енергії гетеромолекулярних взаємодій води з L; термодинамічні параметри процесу змішування. Встановлено, що форма ізотерм цих властивостей зумовлена вкладом гідрофільних та гідрофобних взаємодій L з водою. Показано, що зростання температури суттєво зменшує міжмолекулярну взаємодію води з L.

Ключові слова: розчини неелектролітів, густина, в'язкість, показник надломлення світла, паро-рідинна рівновага, асоціація, міжмолекулярні взаємодії.

Sebbahi Abdelaziz. Isotherms of physico-chemicals propertys water-organic mixtures.

Cand. Sci. Chem. Thesis (manuscript) on physical chemistry (02.00.04), Kharkov State University, Kharkov, 1995.

Density and dynamic viscosity mixtures water with FA, MFA, DMFA, DMAA, HMPTA, 1-PrOH, 2-PrOH and 2-Me-2-PrOH have been studied at 278,15-338,15 K; coefficient refraction at 293,15 K; vapour-liquid equilibrium for the systems water with DMFA, DMAA, 1-PrOH and 2-PrOH at 298,15-335,15 K. Values volume molar partial components, average energy intermolecular interactions, energy heteromolecular interactions water with solvent (L), thermodynamique parameters mixed process have been evaluted. Have been mounted that the forme of isotherms these property is caused by contribution hydrophilic and hydrophobic interactions solvents with water.. It is shown that the temperature increasing critically attenuate intermolecular interaction water with solvent (L).



452770

AB 33390  
**AB 33.690**

---

Подписано к печати 21/1995. Формат 60x84 1/16 Печать офсетная.  
Усл. печ. лист. 1,0. Тираж 100 экз. Зак. № 207-95

---