

МЕХАНИЗМ ЯВЛЕНИЯ АЗЕОТРОПИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

© 2020 г. Е. Г. Тараканова^а, *, И. А. Кириленко^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: egtar@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 24.03.2020 г.

После доработки 27.04.2020 г.

Принята к публикации 30.04.2020 г.

Впервые на примере системы $\text{НСООН}-\text{H}_2\text{O}$, имеющей азеотропную область, установлен механизм явления азеотропии на молекулярном уровне. Исследования основаны на закономерностях образования гетероассоциатов с прочными водородными связями в бинарных системах и предположении, что обе фазы кипящей азеотропной смеси состоят из одних и тех же гетероассоциатов. Установлено, что водный раствор муравьиной кислоты является азеотропным, если гетероассоциаты, из которых он состоит при комнатной температуре, в процессе нагревания преобразуются в самые стабильные из возможных гетероассоциатов – $2\text{НСООН} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{НСООН} \cdot \text{H}_2\text{O}$, которые сохраняются при температуре кипения. Такая реструктуризация раствора приводит к максимальному усилению межмолекулярных взаимодействий и происходит с минимальными затратами энергии.

Ключевые слова: азеотропия, водородная связь, ассоциация молекул, гетероассоциаты

DOI: 10.31857/S0044457X20100207

ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия явления азеотропии Дж. Дальтоном в 1810 г. исследователи стремились понять причины этого явления на молекулярном уровне. Сначала его объясняли образованием химического соединения между компонентами нераздельнокипящей смеси, однако в 1859 г. Г. Роско опроверг эту гипотезу, показав, что состав смеси зависит от внешнего давления. Затем появились качественные описания азеотропии, предполагающие, что она обусловлена “различным характером молекулярного взаимодействия между разнородными молекулами”, но не раскрывшие природу этого явления [1]. В основе существующих в настоящее время методов изучения азеотропных смесей и моделирования их свойств лежат обширные экспериментальные данные [1–9] и различные термодинамические уравнения и модели [9–17].

Масс-спектрометрический анализ молекулярных ассоциатов, образующихся при разделении на фрагменты капель водных растворов спиртов, показал, что испарение молекул связано с наличием в этих растворах кластерных структур [18]. Азеотропия, по мнению авторов [18], вызвана тем, что в растворах разных концентраций образуются различные кластеры, определяющие способность молекул испаряться. Результаты экспериментов [1–9, 19, 20] и методы квантовой химии позволяют глубже исследовать механизм азеотро-

пии, а современные сведения о структуре растворов [21–25] – предположить, что обе фазы кипящей азеотропной смеси состоят из одних и тех же молекулярных гетероассоциатов (ГА), сохраняющихся при высокой температуре благодаря сильным водородным связям.

В настоящей работе явление азеотропии впервые изучено, исходя из этого предположения и закономерностей образования в бинарных системах стабильных Н-связанных ГА [21–25]. В таких системах, в отличие от газовой фазы, где наблюдается многообразие ГА, присутствует несколько их видов. Каждый ГА наиболее устойчив в ряду изомеров, имеет циклическое или полициклическое строение и большую плотность упаковки молекул. При изменении концентрации раствора структура следующего появляющегося в нем ГА естественным образом получается из структуры предыдущего. В растворе с наибольшим содержанием ГА одного вида в них входит ~80% молекул, а остальные молекулы объединены в ГА предыдущего и последующего составов (по ~10%) [21–23].

Объект исследования – система $\text{НСООН}-\text{H}_2\text{O}$ – имеет азеотропную область ~51–61 мол. % НСООН [2, 3], лежащую внутри области стеклообразования [19, 20]. Это говорит о сильных взаимодействиях между молекулами НСООН и H_2O [19], что согласуется с данными работы [24], в которой методами квантовой химии и ИК-спектро-

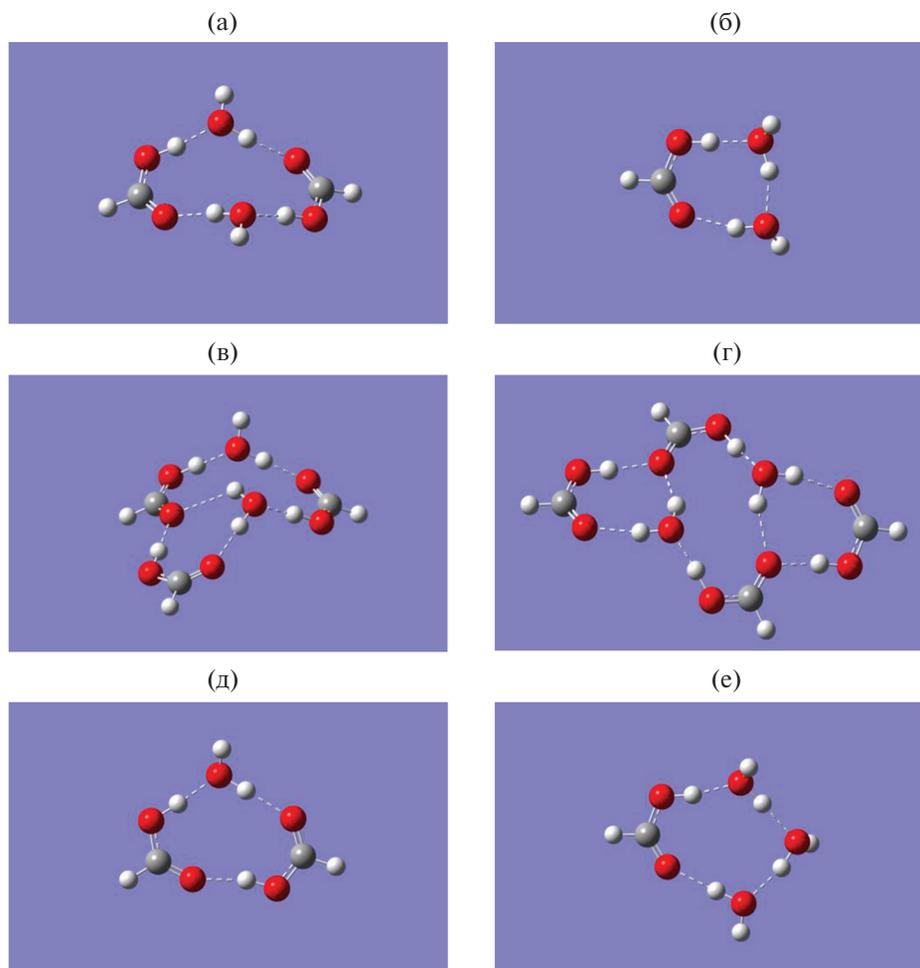


Рис. 1. Структура ГА 2 : 2 (а), 1 : 2 (б), 3 : 2 (в), 4 : 2 (г), 2 : 1 (д) и 1 : 3 (е).

скопии изучено строение ГА $m\text{НСООН} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и оценены средние значения энергий их водородных связей (E_{H}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе использовали следующие результаты работы [24]. При соотношениях $\text{НСООН} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0 - 1 : 1$ все молекулы H_2O в водных растворах муравьиной кислоты входят в состав самых устойчивых ($E_{\text{H}} = 8.79$ ккал/моль) циклических ГА $2\text{НСООН} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, для краткости будем обозначать их ГА 2 : 2 (рис. 1а). Содержание таких гидратов молекул НСООН максимально в эквимольном растворе. При соотношениях $\text{НСООН} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 - 1 : 2$ наряду с ГА 2 : 2 образуются менее стабильные ($E_{\text{H}} = 7.91$ ккал/моль) циклические ГА 1 : 2 (рис. 1б), доминирующие в растворе состава 1 : 2.

ГА 2 : 2 и 1 : 2 являются структурообразующими фрагментами растворов $\text{НСООН}-\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре. При избытке кислоты

происходит сольватация ГА 2 : 2 молекулами НСООН (см. ГА 3 : 2 ($E_{\text{H}} = 7.95$ ккал/моль, рис. 1в), ГА 4 : 2 ($E_{\text{H}} = 7.56$ ккал/моль, рис. 1г)), а при соотношениях $\text{НСООН} : \text{H}_2\text{O} < 1 : 2$ – гидратация ГА 1 : 2. Отметим, что более стабильные ГА 2 : 1 ($E_{\text{H}} = 8.43$ ккал/моль, рис. 1д) и 1 : 3 ($E_{\text{H}} = 8.39$ ккал/моль, рис. 1е), существующие в газовой фазе, при комнатной температуре в растворе не образуются [24].

Путем расчета материального баланса для системы $\text{НСООН}-\text{H}_2\text{O}$ были построены концентрационные зависимости долей молекул раствора, входящих в ГА 1 : 2, 2 : 2, 3 : 2 и 4 : 2, в области 50–64 мол. % НСООН (рис. 2, кривые 1–4 соответственно). Если раствор содержит ГА двух видов, зависимости 1–4 строго описывают доли каждого из них. Если раствор состоит из ГА трех видов, их доли и концентрации, при которых появляется или исчезает любой из ГА, оценены с погрешностью $\leq 5\%$ и ≤ 0.2 мол. % соответственно. Вертикальными линиями на рис. 2 отмечены составы азеотропных растворов, обнаруженных в

семи различных экспериментах [2, 3]. Большинство из них при комнатной температуре состоит из ГА 2 : 2 и 3 : 2 (52.8–57.6 мол. % НСООН). Остальные растворы наряду с этими ГА содержат <2% ГА 1 : 2 (51.5 мол. % НСООН) или <8% ГА 4 : 2 (58.8–60.0 мол. % НСООН).

Исходя из представленных на рис. 2 данных, естественно предположить, что часть молекул кипящей азеотропной смеси входит в самые прочные ГА 2 : 2. В случае менее стабильных (на 9.6%) ГА 3 : 2 ситуация иная. Средняя энергия Н-связей в них с точностью до 0.5% равна E_H в ГА 1 : 2, разрушающихся при повышении температуры до 107.6°C (это следует из эксперимента: растворы, содержащие преимущественно ГА 1 : 2, не азеотропные [2, 3]). Чтобы понять, как происходит разрушение ГА 1 : 2, сравним длины водородных связей между входящими в его состав молекулами (табл. 1). Очевидно, что при нагревании разрываются две наиболее длинные и, следовательно, слабые Н-связи: (НО)Н...О(=С) и (НО)Н...О(Н₂). Вследствие этого ГА 1 : 2 распадается на гетеродимер НСООН · Н₂О и молекулу Н₂О. Два гетеродимера могут образовать ГА 2 : 2, а молекула воды, не имея возможности войти в состав столь же стабильного или близкого по стабильности ГА, испарится. Это делает раствор не азеотропным.

При образовании ГА 3 : 2 из ГА 2 : 2 и молекулы НСООН длины водородных связей фрагмента 2НСООН · 2Н₂О заметно изменяются (табл. 1). Те из них, в которых молекула Н₂О является донором, а молекула НСООН – акцептором протона, ослабевают, становясь даже менее прочными, чем в ГА 1 : 2 (табл. 1), а Н-связи, в которых эти молекулы меняются ролями, усиливаются. Из приведенных данных следует, что при нагревании происходит разрыв связей (НО)Н...О(=С) (рис. 1в) и ГА 3 : 2 распадается на два фрагмента: НСООН · Н₂О и 2НСООН · Н₂О. Энергетически наиболее выгодно, чтобы первый из них образовал с таким же фрагментом ГА 2 : 2, а второй превратился в циклический ГА 2 : 1, лишь на 4% менее устойчивый, чем ГА 2 : 2.

Из-за случайных флуктуаций в процессе разрушения ГА 3 : 2 может разрываться и более слабая Н-связь во фрагменте 2НСООН · Н₂О. Это приводит к появлению гетеродимера и молекулы НСООН. Если хотя бы часть оказавшихся свободными молекул муравьиной кислоты испарится, то растворы с концентрацией НСООН 51.8–58.2 мол. % не будут азеотропными. Поскольку из экспериментальных данных [2, 3] следует, что это не так, можно заключить, что свободная молекула НСООН, находясь рядом с двумя гетеродимерами, с вероятностью, практически равной 1, образует с одним из них ГА 2НСООН · Н₂О.

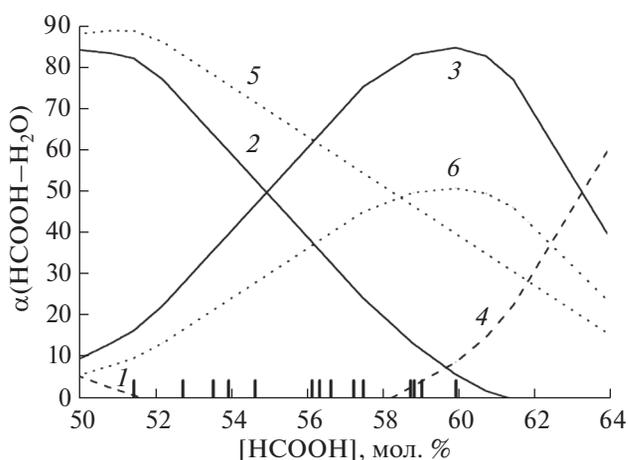


Рис. 2. Рассчитанные концентрационные зависимости долей молекул раствора НСООН–Н₂О: 1 – молекулы НСООН и Н₂О, находящиеся при комнатной температуре в составе ГА 1 : 2, 2 – ГА 2 : 2, 3 – ГА 3 : 2, 4 – ГА 4 : 2; 5 – молекулы НСООН и Н₂О, находящиеся при температуре 107.6°C в составе ГА 2 : 2, 6 – ГА 2 : 1 (за исключением молекул, входивших при комнатной температуре в ГА 4 : 2). Вертикальные отрезки прямых – составы азеотропных растворов, определенные в экспериментах [2, 3].

В итоге такой реструктуризации кипящие растворы НСООН–Н₂О, составы которых лежат в области 51.8–58.2 мол. % НСООН, будут содержать только самые стабильные гидраты муравьиной кислоты – 2НСООН · 2Н₂О (их доля выше по сравнению с раствором комнатной температуры) и 2НСООН · Н₂О (рис. 2, кривые 5 и 6 соответственно). Иначе дело обстоит в растворах, составы которых не попадают в указанную область, но близки к ней (рис. 2). При комнатной температуре в растворах с концентрацией НСООН от 50 до 51.8 мол. % присутствуют ГА 1 : 2, что, как показано выше, делает раствор не азеотропным, а в растворах с концентрацией НСООН >58.2–64 мол. % – ГА 4 : 2.

Из равенства длин одинаковых по природе связей в ГА 3 : 2 и 4 : 2 (табл. 1) можно заключить, что при разрушении последнего исчезают связи

Таблица 1. Длины связей в ГА, Å

Связь	ГА 1 : 2	ГА 2 : 2	ГА 3 : 2	ГА 4 : 2
(C=O)Н...О(Н ₂)	1.631	1.595	1.481	1.481
(НО)Н...О(Н ₂)	1.729	—	—	—
(НО)Н...О(=С)	1.820	1.753	1.896	1.896
(НО)Н...О(=С)*	—	—	1.828	1.828
(C=O)Н ^s ...О(=С)	—	—	1.707	1.707

* Группа атомов молекулы НСООН, сольватирующей циклический фрагмент 2НСООН · 2Н₂О.

(НО)Н \cdots О(=С) (рис. 1г). Это приводит к появлению двух фрагментов 2НСООН · Н₂О. Каждый из них, как было показано выше, может образовывать циклический ГА 2 : 1, сохраняющийся при температуре 107.6°С. Однако из эксперимента следует, что растворы с большим содержанием ГА 4 : 2 не азеотропны.

Объяснить это противоречие можно, исходя из различия ситуаций, в которых оказывается молекула НСООН, из-за случайных флуктуаций отделившаяся от фрагмента 2НСООН · Н₂О в процессе разрушения ГА 3 : 2 и ГА 4 : 2. В первом случае рядом с ней будут два гетеродимера НСООН · Н₂О, что, как было показано выше, гарантирует образование с одним из них ГА 2 : 1. Во втором случае рядом со свободной молекулой НСООН окажется гетеродимер и либо открытый, либо уже ставший циклическим фрагмент 2НСООН · Н₂О. Вероятность объединения с гетеродимером в ГА 2 : 1 равна ~1/2, поэтому примерно с такой же вероятностью молекула НСООН испарится. Следовательно, растворы, составы которых, согласно экспериментам [2, 3], близки к границам области 51.8–58.2 мол. % НСООН (рис. 2), не азеотропны.

Таким образом, на примере системы НСООН–Н₂О показано, что раствор является азеотропным, если ГА, из которых он состоит при комнатной температуре, в процессе нагревания преобразуются в самые стабильные из возможных ГА, сохраняющиеся при температуре кипения. Важно отметить, что реструктуризация раствора приводит к максимальному усилению межмолекулярных взаимодействий и происходит с минимальными затратами энергии: ГА 3 : 2 распадается не на отдельные молекулы, а на фрагменты, из которых сразу же образуются более устойчивые ГА 2 : 2 и ГА 2 : 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования, в первую очередь, установление механизма явления азеотропии на молекулярном уровне, имеют несомненное научное и практическое значение. Поскольку система НСООН–Н₂О подчиняется общим закономерностям образования ГА, а их стабильность определяется силой межмолекулярных взаимодействий, есть основания полагать, что такой же механизм реализуется и в других азеотропных системах. Знание этого механизма дает возможность на более глубоком уровне изучать азеотропные смеси.

В прикладном плане полученные результаты позволяют, разрабатывая технологические процессы, предсказывать возможность появления азеотропии и состав азеотропной смеси и тем самым сокращать расходы и время на экспериментальные исследования в широком интервале кон-

центраций. В фундаментальном плане они расширяют представления о микроструктуре растворов, ее изменении при повышении температуры и фазовом переходе от жидкости к пару.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают глубокую благодарность В.А. Лотхову за полезную консультацию.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00033).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткая химическая энциклопедия / Под ред. Кнунянца И.Л. М.: Сов. Энциклопедия, 1961. Т. 1. С. 50.
2. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. М.–Л.: Наука, 1966.
3. Ito T., Yoshida F. // J. Chem. Eng. Data. 1963. V. 8. № 3. P. 315.
4. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. М.: Едиториал УРСС, 2018.
5. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Л.: Химия, 1971.
6. Свентославский В. Азеотропия и полиазеотропия / Пер. с англ. под ред. Серафимова Л.А. М.: Химия, 1968.
7. Brady J.E. General Chemistry: Principles and Structure. N.Y.: John Wiley & Sons, 1990.
8. Currier R.P., Peery T.B., Herman M.F. et al. // Fluid Phase Equilibria. 2019. V. 493. P. 188. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.04.006>
9. Ferreira M., Schwarz C.E. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. № 12. P. 4614. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00680>
10. Писаренко Ю.А. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 1. С. 1. [Pisarenko Yu.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S0036024408010019>]
11. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Хахин Л.А. // Тонкие хим. технологии. 2014. Т. 9. № 4. С. 45.
12. Kim T., Kaneko H., Yamashiro N., Funatsu K. // Jpn. J. Comput. Chem. 2012. V. 11. № 2. P. 112. <https://doi.org/10.2477/jccj.2011-0028>
13. Mazur V., Haddad S., Nikitin D. // J. Appl. Solution Chem. and Modeling. 2014. V. 3. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.6000/1929-5030.2014.03.01.1>
14. Jaubert J.-N., Privat R., Juntarachat N. // J. Supercrit. Fluids. 2014. V. 94. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.06.014>

15. *Platt G.M., Domingos R.P., Oliveira de Andrade M.* // *Comput. Sci. & Discovery*. 2014. V. 7. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1088/1749-4699/7/1/015002>
16. *Komninos N.P., Rogdakis E.D.* // *Fluid Phase Equilibria*. 2019. V. 494. P. 212. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.04.017>
17. *Wang Dong, Yang Bin, Xu Baoqiang, Yang HongWei* // *Vacuum*. 2019. V. 166. P. 206. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.05.005>
18. *Wakisaka A., Matsuura K., Uranaga M. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2011. V. 160. № 2. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2011.03.002>
19. *Кириленко И.А.* Водно-электролитные стеклообразующие системы. М.: Красанд, 2017.
20. *Kirilenko I.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 13. P. 1728. <https://doi.org/10.1134/S0036023618130053>
21. *Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Каргов С.И.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2012. № 6. С. 1073. [*Yukhnevich G.V., Tarakanova E.G., Kargov S.I.* // *Russ. Chem. Bull.* 2012. V. 61. № 6. P. 1079.]
22. *Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.* // *Журн. неорганической химии*. 2018. Т. 63. № 4. С. 512. [*Tarakanova E.G., Yukhnevich G.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 4. P. 549. <https://doi.org/10.1134/S0036023618040216>]
23. *Tarakanova E.G., Yukhnevich G.V., Kislina I.S., Maiorov V.D.* // *Phys. Wave Phenom.* 2020. V. 28, No 2. P. 167. <https://doi.org/10.3103/S1541308X2002017X>
24. *Тараканова Е.Г., Волошенко Г.И., Кислина И.С. и др.* // *Журн. структур. химии*. 2019. Т. 60. № 2. С. 282. [*Tarakanova E.G., Voloshenko G.I., Kislina I.S. et al.* // *J. Struct. Chem.* 2019. V. 60. № 2. P. 266. <https://doi.org/10.1134/S0022476619020100>]
25. *Майоров В.Д., Волошенко Г.И., Кислина И.С., Тараканова Е.Г.* // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 1. С. 7. [*Maiorov V.D., Voloshenko G.I., Kislina I.S., Tarakanova E.G.* // *Russ. J. Phys. Chem. B*. V. 14. № 1. P. 5. <https://doi.org/10.1134/S199079312001008X>]