

УДК538.956.404

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ 1,2-ПРОПАДИОЛ – БЕНЗОЛ

Н.В.Лифанова, Т.М.Усачева, Н.В.Бахилина, В.И.Журавлев

(кафедра физической химии)

Изучена статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s растворов 1,2-пропандиола в бензоле, содержащих от 0,02 до 0,9 м.д. 1,2-пропандиола, при температурах выше температур расслаивания указанных растворов. В рамках модели Онзагера – Кирквуда – Фрелиха рассчитаны значения фактора корреляции g для всех изученных растворов. В области концентраций 0,021 – 0,041 м.д. диола предполагается образование либо комплексов 1,2-пропандиола с бензолом за счет взаимодействия π -электронного облака с протоном гидроксильной группы, либо фрагментов сеточной структуры с преимущественно антипараллельной взаимной ориентацией дипольных моментов.

Диолы представляют собой сильно ассоциированные жидкости с лабильной сеточной структурой межмолекулярных водородных связей [1– 6]. При изучении диэлектрических свойств растворов диолов в алканолах было установлено, что происходит постепенный переход от сеточной структуры, характерной для диолов, к цепочечной структуре, характерной для алканолов [5]. При изучении диэлектрических свойств диолов в неполярных растворителях можно проследить за преобразованием сеточной структуры в более простые фрагменты. В качестве неполярного растворителя был выбран бензол, так как в нем наблюдалась наибольшая растворимость 1,2-пропандиола [7, 8]. По имеющимся в литературе данным система 1,2-пропандиол – бензол относится к растворам с верхней критической температурой расслаивания (ВКТР) 79,8 и критической концентрацией $c = 25,3$ мас.% 1,2-пропандиола [7, 8] (рис.1).

Поскольку в интервале концентраций от 5 до 70 мас.% 1,2-пропандиола в бензоле температуры расслаивания растворов приближаются к температуре кипения бензола, мы исследовали концентрации 2, 3, 4, 70, 80, 85 и 90 мас.% 1,2-пропандиола в бензоле. В дальнейшем для расчетов мы будем пользоваться концентрациями растворов, выраженными в мольных долях (x м.д.). Из-за близости молекулярных масс 1,2-пропандиола ($M = 76,09$) и бензола ($M = 78,12$), для концентраций растворов, выраженных в мольных долях, выполняется соотношение, численно равное $x = 10^{-2} c$, где c мас.% (таблица). Измерения проводили при температурах, на 2 – 3° превышающих температуры расслаивания растворов для того, чтобы избежать максимальных значений диэлектрической проницаемости ϵ_s , характерных для систем с ВКТР [9, 10].

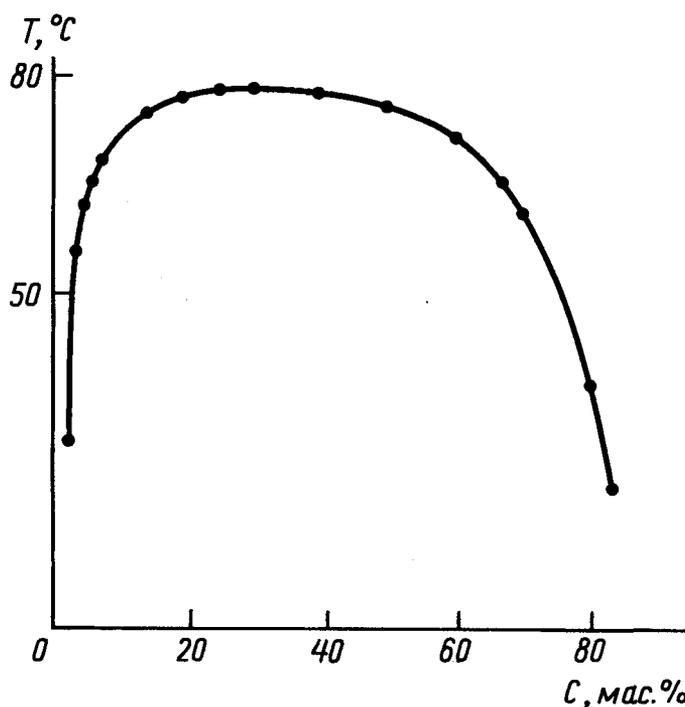


Рис. 1. Зависимость температуры расслаивания растворов от концентрации c , мас.% 1,2-пропандиола в бензоле

Для приготовления растворов использовали 1,2-пропандиол марки *VEB Laborchemie Apolda* без дополнительной очистки и бензол, предварительно осушенный и дважды перегнанный при атмосферном давлении.

Растворы готовили взвешиванием на аналитических весах. Так как некоторые растворы при комнатной температуре расслаивались, то после перемешивания они стано-

Экспериментальные и расчетные значения статической диэлектрической проницаемости растворов 1,2-пропандиола и *n*-пропанола в бензоле и фактор корреляции растворов 1,2-пропандиола в бензоле

x, м.д. 1,2-пд	Показатель	Температура, °C					
		40	50	60	65	70	75
0	ϵ'	2.25	2.22	2.20	2.19	2.18	2.17
0.021	ϵ'	-	-	2.31	2.29	2.27	2.26
	g	-	-	0.91	0.85	0.84	0.80
	$\epsilon''(5)$	-	-	2.24	2.23	2.22	2.20
	$\epsilon''(7)$	-	-	2.40	2.38	2.37	2.36
0.031	ϵ'	-	-	-	-	2.36	2.34
	g	-	-	-	-	1.01	0.96
	$\epsilon''(5)$	-	-	-	-	2.30	2.28
	$\epsilon''(7)$	-	-	-	-	2.47	2.48
0.041	ϵ'	-	-	-	-	2.44	2.40
	g	-	-	-	-	1.05	0.98
	$\epsilon''(5)$	-	-	-	-	2.35	2.33
	$\epsilon''(7)$	-	-	-	-	2.57	2.56
0.705	ϵ'	-	-	-	13.94	13.37	12.94
	g	-	-	-	1.78	1.74	1.71
0.804	ϵ'	19.06	17.85	16.91	16.48	15.78	15.25
	g	1.91	1.87	1.85	1.83	1.79	1.76
0.852	ϵ'	20.48	19.33	18.29	17.64	17.16	16.63
	g	1.93	1.90	1.88	1.85	1.83	1.81
0.905	ϵ'	22.43	21.18	20.02	19.42	18.79	18.16
	g	2.01	1.96	1.94	1.92	1.89	1.86
1.0 [5]	ϵ'	26.90	25.50	24.20	23.56	22.90	22.20
	g	2.11	2.08	2.07	2.05	2.03	2.01
C ₃ H ₈ , 0.025 м.д.	ϵ'	-	2.31	-	-	-	-
	$\epsilon''(5)$	-	2.20	-	-	-	-
C ₃ H ₈ , 0.051 м.д. [12]	ϵ'	-	2.38	-	-	-	-
	$\epsilon''(5)$	-	2.21	-	-	-	-
	$\epsilon''(7)$	-	2.44	-	-	-	-

Примечание. ϵ' и ϵ'' – экспериментальные и расчетные значения статической диэлектрической проницаемости (в скобках указано уравнение, по которому проводился расчет).

влились мутными. Нагретые выше их температур расслаивания уже прозрачные растворы быстро заливали в предварительно нагретую ячейку и герметизировали.

Статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_s определяли при помощи измерителя емкости «Е7-12» на частоте 1 МГц. В качестве измерительной ячейки использовали герметичный цилиндрический двухэлектродный конденсатор из нержавеющей стали с тефлоновой втулкой. Определение ϵ_s сводилось к измерению изменения емкости конденсатора при заполнении его жидкостью [11]. Так как

$$C = \epsilon_s C_0 + C_{\Pi} \quad (1)$$

$$\text{то} \quad \epsilon_s = \frac{C - C_{\Pi}}{C_0} \quad (2)$$

где C_{Π} – емкость подводящих проводов, присоединенных

к измерительной ячейке, C_0 – емкость пустой ячейки, C – емкость ячейки, заполненной исследуемой жидкостью. Для калибровки ячейки были использованы эталонные жидкости с известными значениями ϵ_s . По данным калибровки, $C_0 = 22,05 \text{ pF}$, $C_{\Pi} = 7,95 \text{ pF}$. Измерительную ячейку термостатировали при помощи ультратермостата с точностью $\pm 0,1$. Относительная погрешность определения ϵ_s составляла 3%.

Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s растворов возрастала с понижением температуры и увеличением концентрации 1,2-пропандиола (таблица). При всех температурах наблюдалось отрицательное отклонение от линейной зависимости, описываемой уравнением

$$\epsilon_s = \epsilon_{s(1,2\text{-пд})} X_{\text{пд}} + \epsilon_{s(\text{бенз})} X_{\text{бенз}},$$

где x – мольная доля, аналогично зависимостям ϵ_s для растворов одноатомных спиртов в неполярных растворителях [12, 13].

Для бинарного раствора полярного (компонент 2) в неполярном (компонент 1) растворителе фактор корреляции Кирквуда g в растворах 1,2-пропандиола в бензоле рассчитывался по уравнению [14, 15]:

$$g = \frac{9kT}{4\pi N_A \epsilon_s} \cdot \frac{x_1 V_{M1} (\epsilon_s - \epsilon_{\infty 1}) / (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty 1}) + x_2 V_{M2} (\epsilon_s - \epsilon_{\infty 2}) / (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty 2})}{x_2 \mu_V^2 (\epsilon_s + 2)^2 / (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty 2})^2} \quad (3)$$

где ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость раствора, $\epsilon_{\infty 1}$ и $\epsilon_{\infty 2}$ – диэлектрические проницаемости, обусловленные деформационной поляризацией компонентов 1 и 2 соответственно; μ_V – дипольный момент молекулы полярного компонента в вакууме; V_{M1} и V_{M2} – молярные объемы компонентов; N_A – число Авогадро; k – константа Больцмана; T – температура (К); x_2 – мольная доля полярного компонента. Деформационная диэлектрическая проницаемость рассчитывалась по уравнению Клаузиуса–Мосотти [16]:

$$\epsilon_{\infty} = \frac{V_M + 2 P_{\infty}}{V_M - P_{\infty}} \quad (4)$$

где деформационная поляризация для 1,2-пропандиола (P_{∞}) составляла $22,16 \text{ см}^3$ [5], а для бензола – $26,64 \text{ см}^3$ [16]. Дипольный момент 1,2-пропандиола $\mu_V = 2,25D$, величины плотности, молярных объемов, статической диэлектрической проницаемости чистых компонентов при разных температурах были взяты из работ [5, 16, 17].

При разбавлении 1,2-пропандиола бензолом до 0,705 м.д. фактор корреляции уменьшался от 2,11 до 1,71 в интервале температур от 40 до 75°. В растворах, содержащих от 0,041 до 0,021 м.д. 1,2-пропандиола в бензоле, фактор корреляции изменялся от 1,05 до 0,8 в интервале температур от 60 до 75°.

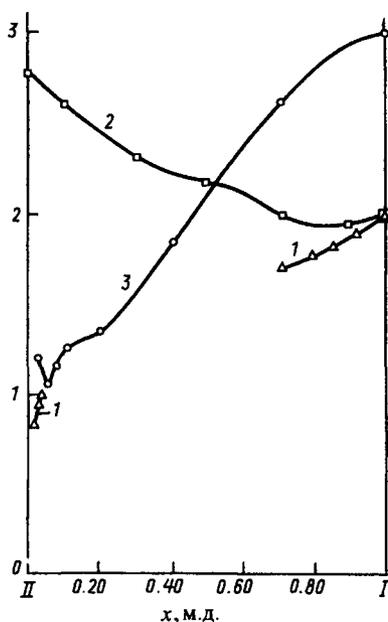


Рис. 2. Зависимость фактора корреляции g растворов от концентрации x , м.д.: 1 – 1,2-пропандиол (I) – бензол (II), 70°; 2 – 1, 2-пропандиол (I) – n -пропанол (II), 70°; 3 – n -пропанол (I) – бензол (II), 50°

В чистом 1,2-пропандиоле за счет образования внутримолекулярных (ВМС) и межмолекулярных (МВС) водородных связей молекулы образуют пространственную сеточную структуру [1 – 5], которая разрушается при разбавлении как n -пропанолом, так и бензолом. В обоих случаях фактор корреляции уменьшается (таблица, рис.2). Этот процесс сопровождается разрывом МВС и ВМС. Отсутствие теоретической модели сеточной структуры диолов не позволяет количественно описать ее изменения в растворах. Поэтому ограничимся качественным описанием изменения молекулярной структуры растворов 1,2-пропандиола в бензоле путем сравнения с данными о молекулярной структуре одноатомных спиртов в неполярных растворителях [18 – 20].

В области малых концентраций бензола (до 0,30 м.д.) значения фактора корреляции 1,2-пропандиола были значительно ниже, чем в растворах n -пропанола (рис. 2). По-видимому, это можно объяснить присутствием меньшего числа линейных ассоциатов, характерных для растворов n -пропанола в бензоле [12], и преобладанием фрагментов сеточной структуры с преимущественно антипараллельной взаимной ориентацией дипольных моментов. Такие фрагменты с дипольными моментами, близкими к нулю, назовем условно кольцевыми ассоциатами. Вклад в электрическую поляризацию раствора таких кольцевых ассоциатов, вероятно, настолько сильно возрастает с увеличением концентрации бензола, что при концентрации 0,021 м.д. 1,2-пропандиола фактор корреляции раствора становится меньше 1 (таблица), хотя и не проходит через минимум в отличие от фактора корреляции растворов n -пропанола в бензоле (рис. 2).

Принимая во внимание большую вероятность образо-

вания комплексов молекул диолов с молекулами бензола за счет втягивания протона гидроксильной группы облаком отрицательного заряда π -электронов бензольного кольца, мы оценили возможный вклад комплексов 1,2-пропандиола с бензолом типа 1:1 в статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_s при концентрациях 0,021; 0,031 и 0,041 м.д. 1,2-пропандиола. Расчеты проводили по уравнению

$$\epsilon_s = \epsilon_{sk} \cdot x_k + \epsilon_{s(\text{бенз})} \cdot (x_{\text{бенз}} - x_k), \quad (5)$$

где ϵ_{sk} – диэлектрическая проницаемость комплекса, $x_k = x_{\text{плд}}$ – мольная доля комплекса, $x_{\text{бенз}}$ – мольная доля бензола. Расчет ϵ_{sk} проводили по уравнению Онзагера – Кирквуда – Фрелиха [14] для гипотетической жидкости, состоящей из хаотически ориентированных комплексов 1,2-пропандиол – бензол в предположении, что $g = 1$:

$$\epsilon_s = \frac{1}{2} A \left\{ 1 + \sqrt{1 + \frac{2\epsilon_{ок}^2}{A^2}} \right\} \quad (6)$$

где $A = \frac{\epsilon_{ок}^2}{2} + \frac{g\mu_{vk}^2(\epsilon_{ок} + 2)^2 4\pi N_A}{9kV_{Mk} 2T}$, $V_{Mk} = V_{M\text{плд}} + V_{M(\text{бенз})}$

$\mu_{vk} = \mu_v$ 1,2-пропандиола, $\epsilon_{ок}$ рассчитывали по уравнению (4) при $P_{ок} = P_{\alpha(\text{плд})} + P_{\alpha(\text{бенз})}$. Данная модель описывает диэлектрическую проницаемость ϵ_s растворов при концентрациях 0,021 – 0,041 м.д. 1,2-пропандиола в бензоле с погрешностью 2,5–4% при температурах от 60 до 75. Для растворов, имеющих при 50° концентрацию n -пропанола в бензоле 0,025 и 0,051 м.д., погрешность расчета составила 5 и 7% соответственно.

Если предположить, что весь 1,2-пропандиол находится в растворе в виде мономеров, то ϵ_s растворов, содержащих 0,021; 0,031 и 0,041 м.д. 1,2-пропандиола в бензоле, описывается с погрешностью 4 – 7% уравнением

$$\epsilon_s = \epsilon_{sm(\text{плд})} \cdot x_{\text{плд}} + \epsilon_{\text{бенз}} \cdot x_{\text{бенз}}, \quad (7)$$

где ϵ_{sm} – статическая диэлектрическая проницаемость мономерных молекул 1,2-пропандиола, определяемая по уравнению (6) при условии, что фактор корреляции $g = 1$. При 50° ϵ_s растворов, содержащих 0,025 и 0,051 м.д. n -пропанола в бензоле, описывается с погрешностью 1–3% (таблица).

Из расчетов видно, что статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s 1,2-пропандиола в бензоле лучше описывается уравнением (5), предполагающим образование комплексов типа 1:1 1,2-пропандиола с бензолом. В то же время, согласно работе [6], при изучении диэлектрических радиоспектров (ДР) растворов 1,2-гександиола в гептане из величин времен диэлектрической релаксации τ и энтальпий активации диэлектрической релаксации ΔH^*_e , предполагалось образование димеров диола.

Для проверки правильности выбранной нами модели необходимо изучить ДР разбавленных растворов 1,2-пропандиола в бензоле. Как для модели димеров, так и для модели комплексов типа 1:1 1,2- пропандиола с бензолом мы должны будем наблюдать время диэлектрической релаксации τ в растворах больше, чем время переориентации мономеров диола ($\tau = 5 \cdot 10^{-12}$ с) [5]. Если величина ΔH^*_e будет порядка 30 кДж/моль, как для чистого 1,2-пропандиола

[5], то образуются димеры диола. Если $\Delta H^*_e = 7 - 10$ кДж/моль, как было получено для комплексов фенола с бензолом [21], то образуются комплексы типа 1:1 1,2-пропандиола с бензолом.

Таким образом, окончательный вывод о достоверности той или иной модели можно сделать только при дополнительном изучении дисперсии диэлектрической проницаемости растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davidson D.V. // Canad. J. Chem. 39. P. 2139.
2. McDuffie T.A., Litovitz G.E. // J. Chem. Phys. 1962. 37. P. 1699.
3. Ikada E. // J. Phys. Chem. 1971. 75. P. 1240.
4. Gestblom Bo, El-Samahy A., Sjoblom J. // J. Solut. Chem. 1985. 14. P. 375.
5. Журавлев В.И. // ЖФХ. 1992. 66. С.225.
6. Norland E., Gestblom Bo, Sjoblom J. // J. Solut. Chem. 1989. 18. P. 303.
7. Palit S.R., McBain J. W. // Ind. Eng. Chem. 1946. 38. P. 741.
8. Справочник по растворимости. Т.1. М., 1962.
9. Семенченко В.А. Азимов М. // ЖФХ. 1956. 30. С. 1821.
10. Quinn R.G., Smyth C.P. // J. Chem. Phys. 1963. 39. P. 3285.
11. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М., 1972.
12. Ratzshvon M.T. // J. Pract. Chem. 1977. 319. P.353.
13. Старобинец Г.С. // ЖФХ. 1951. 25. С.1186.
14. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М., 1960.
15. Дуров В.А. Исследование строения, теплового движения и свойств жидкостей. М., 1986. С.35.
16. Левин В.В. Физика и физико-химия жидкостей. Вып.1. М., 1972. С. 176.
17. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / Под ред. В.М.Татевского. М., 1960. С. 91.
18. Crossley J. // J. Phys. Chem. 1971. 76. P. 1790.
19. Ibbitson D.A., Moore L.F. // J. Chem. Soc. B.63. 1967. P.80.
20. Dixon W.B. // J. Phys. Chem. 1970. 74. P.1396.
21. Луцкий А.Е., М.Ф.Шалимов., Тромза Б.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1969. 5. С. 690.

Поступила в редакцию 04. 04.96