



Научная статья

УДК 665.76

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_64

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ БУТАДИЕНА-1,3 В ВОДНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ

Е. А. Смирнова

Елена Алексеевна Смирнова, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, smirnovaea@ystu.ru

Ключевые слова:

термодинамические характеристики, бутадиен-1,3, растворимость, водно-аммиачные растворы, нитрат калия, высаливание, коэффициенты Генри

Аннотация. Изучена термодинамика процесса растворения бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах нитрата калия в интервале температур 20-80 °С. На основании полученных данных было установлено, что растворимость бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах подчиняется закону Генри. Показано, что нитрат калия оказывает высаливающее действие на растворимость бутадиена-1,3, который уменьшается с повышением температуры. Добавление аммиака к воде и водным растворам нитрата калия увеличивает растворимость бутадиена-1,3. Определены термодинамические функции процесса растворения бутадиена-1,3 и термодинамические характеристики гидратированного углеводорода в водно-аммиачных растворах нитрата калия. Увеличение теплоты растворения бутадиена-1,3 в водно-аммиачном растворе нитрата калия подтверждает предположение об образовании водородной связи между атомами водорода молекулы аммиака и π -электронами бутадиена-1,3. Сравнение численных значений термодинамических функций процесса растворения бутадиена-1,3 и 2-метилпропена показало, что с увеличением степени ненасыщенности молекулы увеличивается как изменение энтальпии, так и изменение энтропии.

Для цитирования:

Смирнова Е.А. Термодинамика процессов растворения бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 1. С. 64-69. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>

Введение

Водные растворы углеводородных газов широко используются в нефтехимической промышленности. В связи с этим большое практическое значение приобретает изучение растворимости этих соединений в воде и водных растворах электролитов. Изучение влияния аммиака на растворимость углеводородов в водных растворах, а также термодинамики этих процессов приобретает особое теоретическое значение для объяснения своеобразия свойств растворов неполярных газов и понимания структурных изменений воды и ее ролью в биологически важных объектах.



Исследование реакций комплексообразования ионов серебра (I) и меди (I) с ненасыщенными углеводородами и аммиаком [1] потребовало изучение термодинамики процессов растворения бутадиена-1,3 в водных и водно-аммиачных растворах электролитов. В данной работе определены термодинамические функции процесса растворения и термодинамические характеристики бутадиена-1,3 в водных и водно-аммиачных растворах нитрата калия.

Основная часть

Растворимость бутадиена-1,3 определяли в 0,1 М растворе нитрата калия при молярных концентрациях аммиака 10^{-4} – 10^{-1} моль/л в интервале температур 20–80 °С и давлении углеводорода 386–743 мм рт. ст.

Растворимость бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах определяли методом газо-жидкостной хроматографии. При этом использовали бутадиен-1,3 с массовой долей основного компонента 99,6–99,9%. Растворы готовили в термостатированном ($\pm 0,1$ °С) стеклянном реакторе с барботером и магнитной мешалкой в 0,1 М растворах нитрата калия в присутствии аммиака. Газ пропускали через исследуемый раствор с постоянной скоростью в течение 45–50 мин до достижения состояния равновесия, которое определяли по постоянству концентрации углеводорода. Чтобы предотвратить потерю аммиака из реактора, углеводород предварительно пропускали через проточный реактор с раствором того же состава. Контроль за постоянством концентрации аммиака в растворе осуществляли измерением рН раствора на универсальном рН-метре. После достижения состояния равновесия из реактора с помощью шприца отбирали 5–7 проб раствора, который анализировали на лабораторном газовом хроматографе с детектором по теплопроводности. Неподвижной фазой служил диатомитовый кирпич, пропитанный эфиром триэтиленгликоля и *n*-масляной кислоты. Скорость газа-носителя водорода 60–79 мл/мин, давление водорода 0,8 ати, ток детектора 80 мА, температура колонки 50 °С. Для ввода жидких проб хроматограф был оборудован специальной приставкой.

Растворимость углеводорода C , % мас., рассчитывали по формуле

$$C = \frac{S \cdot K' \cdot 100}{Q \cdot d},$$

где S – площадь пика, см²;

K' – калибровочный коэффициент, г/см²;

Q – объём пробы, мл;

d – плотность исследуемого раствора, г/см³.

Для определения калибровочных коэффициентов в пробирку вносили навеску спирта-ректификата, охлаждали в смеси льда с солью и в неё помещали стеклянную ампулу с навеской углеводорода. Пробирку закрывали и ампулу разбивали специальным бойком. Затем отбирали с помощью микрошприца пробу полученного раствора, который анализировали на хроматографе. Калибровочный коэффициент рассчитывали по данным анализа 3–5 проб спиртовых растворов с различным содержанием углеводорода.



На основании полученных экспериментальных данных было установлено, что растворимость бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах подчиняется закону Генри. При этом выполняется уравнение Сеченова. Экспериментальные данные по растворимости бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах нитрата калия (табл. 1) показывают уменьшение растворимости бутадиена-1,3 в 0,1 М растворах нитрата калия по сравнению с растворами нитрата аммония [2]. Этот высаливающий эффект в растворах нитрата калия с повышением температуры уменьшается.

Таблица 1. Растворимость (S , % мас.) бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах KNO_3 (0,1 М) при различных температурах (T , °С) и давлениях (P , мм рт. ст.)

T , °С	Концентрация аммиака, моль/л									
	0		10^{-4}		10^{-3}		10^{-2}		10^{-1}	
	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P
20	0,079	732	0,079	733	0,083	735	0,085	734	0,093	733
30	0,061	713	0,061	714	0,061	714	0,065	717	0,068	719
40	0,045	691	0,045	695	0,045	695	0,044	680	0,049	698
50	0,037	660	0,037	661	0,037	661	0,038	660	0,042	660
60	0,029	594	0,029	594	0,028	594	0,029	593	0,030	592
70	0,019	512	0,019	509	0,019	509	0,018	502	0,018	505
80	0,014	400	0,014	400	0,015	429	0,014	424	0,014	386

Обычно неэлектролиты высаливаются большинством простых солей и всаливаются большими молекулами органических солей [3-5]. Известны случаи всаливания в присутствии таких крупных ионов, как ионы аммония. В случае растворимости 2-метилпропена в воде и водных растворах нитрата аммония этот эффект практически не наблюдается.

Добавление аммиака к воде и водным растворам электролита увеличивает растворимость бутадиена-1,3, что обусловлено в первую очередь гидрофобным взаимодействием углеводорода с молекулами аммиака. Переориентация диполей воды в гидратной оболочке углеводорода вызывает переориентацию диполей в гидратной оболочке аммиака. Вклад диполь-дипольного взаимодействия аммиак-вода уменьшается, а вклад дисперсионного взаимодействия увеличивается. Упрочнение структуры воды в гидратных оболочках молекул аммиака и углеводорода, приводящее к уменьшению энтропии, вызывает гидрофобное взаимодействие углеводород – аммиак. Этот всаливающий эффект увеличивается с повышением концентрации аммиака и мало зависит от природы электролита. С повышением температуры влияние аммиака на растворимость уменьшается и при 40–50 °С становится малозаметным.

Ранее [2] для объяснения повышенной растворимости 1,3-бутадиена в водном растворе электролита в присутствии аммиака было высказано предположение об образовании водородной связи между атомами водорода молекулы аммиака и π -электронами бутадиена-1,3. Это предположение находит подтверждение в увеличении теплоты растворения углеводорода в водно-аммиачном растворе электролита и понижении всаливающего эффекта с повышением температуры.

Растворы углеводородных газов в воде обладают рядом особенностей, отличающих их от неводных растворителей. Растворимость углеводородов в воде значительно



меньше, чем в неполярных растворителях. Аномалии водных растворов углеводов [6-13] можно объяснить на основе современных представлений о структуре воды [14-16]. Имеется ряд данных, свидетельствующих о том, что при изменении температуры происходит существенная перестройка структуры воды, изменение ближней упорядоченности ее молекул. Уменьшение энтальпии и энтропии при растворении углеводородных газов связано со сдвигом равновесия в растворах в сторону образования льдоподобных кристаллических структур, образованием полостей в воде и с внедрением молекул газа в эти полости. Неэлектролит вытесняет молекулы воды в кристаллический каркас, в результате чего увеличивается число водородных связей.

На основе полученных экспериментальных данных по растворимости бутадиена-1,3 были вычислены коэффициенты Генри (табл. 2).

Таблица 2. Коэффициенты Генри ($K \cdot 10^{-6}$) (мм рт. ст.-моль раствора/моль газа) для растворов бутадиена-1,3 в воде и в водно-аммиачных 0,1 М растворах нитрата калия при различных температурах

Температура, °С	20	30	40	50	60	70	80	
Вода	2,49	3,25	3,94	4,98	6,01	7,33	8,29	
Раствор KNO_3								
Концентрация аммиака, моль/л	0	2,74	3,54	4,55	5,29	6,0	7,75	8,6
	0,0001	2,73	3,53	4,54	5,28	6,03	7,73	8,59
	0,001	2,64	3,51	4,53	5,25	6,00	7,72	8,56
	0,01	2,57	3,30	4,51	5,21	6,00	7,77	8,54
	0,1	2,36	3,15	4,28	4,58	5,80	7,78	8,52

Как видно из рис. 1, зависимость логарифма обратного значения коэффициента Генри от обратной температуры имеет линейный характер. По тангенсу угла наклона этих прямых были вычислены теплоты растворения углеводов. Полученные значения были использованы для расчёта ΔG°_{298} и ΔS°_{298} процесса растворения углеводов.

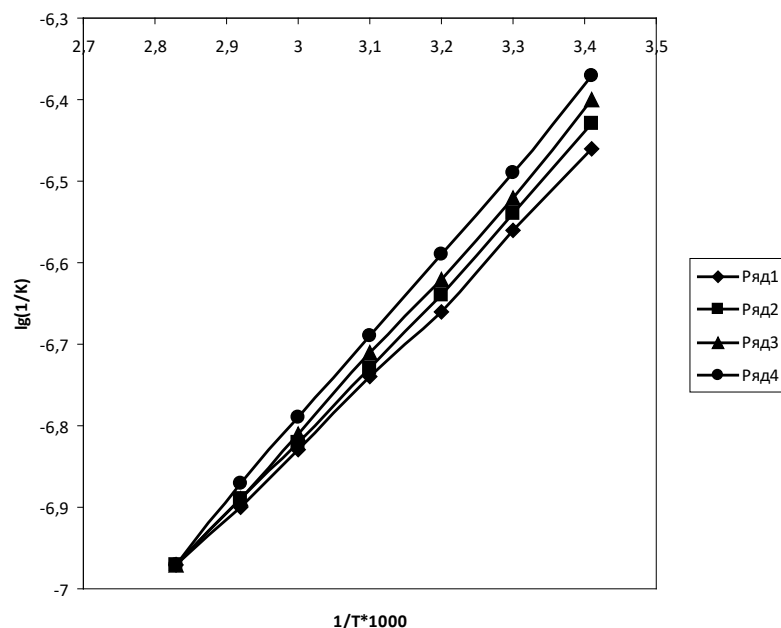


Рис. 1. Зависимость логарифма обратных значений коэффициентов Генри от обратной температуры для растворов бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах нитрата калия с молярной концентрацией 0,1 моль/л при концентрациях аммиака (моль/л): 1 – 0,0001; 2 – 0,001; 3 – 0,01; 4 – 0,1



Анализ термодинамических свойств водных растворов неэлектролитов, являющихся слабыми акцепторами протонов, показывает, что стабилизация структуры воды уменьшается при нагревании. Это проявляется в отрицательных значениях энтальпии и энтропии. Отрицательное значение энтальпии отражает упрочнение структуры воды при растворении неэлектролита. Упорядочивание, которое происходит при этом, проявляется в отрицательных значениях энтропии.

На основе полученных экспериментальных данных по растворимости бутадиена-1,3 рассчитаны термодинамические функции процессов растворения (табл. 3).

Таблица 3. Термодинамические функции процессов растворения бутадиена-1,3 в водных и водно-аммиачных растворах при температуре 25 °С

Состав раствора	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/(моль·К)
H ₂ O	-28,84	19,65	-164,22
KNO ₃ (0,1 М)	-16,72	10,87	-91,54
KNO ₃ (0,1 М), NH ₃ (0,01 М)	-17,56	10,45	-94,05

Сравнение численных значений термодинамических функций процесса растворения углеводородов [2] показывает, что с увеличением степени ненасыщенности молекулы увеличивается как изменение энтальпии, так и изменение энтропии. Это объясняется характером взаимодействия растворителя с растворенным веществом. Чем больше выделяется теплоты при образовании растворов, тем выше должна быть его структурная упорядоченность, приводящая к уменьшению энтропии. Увеличение теплоты растворения бутадиена-1,3 в водно-аммиачном растворе нитрата калия подтверждает предположение об образовании водородной связи между атомами водорода молекулы аммиака и π -электронами бутадиена-1,3.

Уменьшение энергии Гиббса при введении электролита в раствор определяет термодинамическую устойчивость раствора углеводорода. Эта величина больше для растворов 2-метилпропена.

Термодинамические характеристики гидратированного бутадиена-1,3 (табл. 4) в водных и водно-аммиачных растворах вычислялись по уравнениям:

$$L_{\text{газ}} + n\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow L_{\text{ақ}}$$
$$(\Delta H^{\circ}_{298})^{\text{обр.}} L_{\text{ақ}} = (\Delta H^{\circ}_{298})^{\text{обр.}} L_{\text{газ}} + (\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{растворения}}$$
$$(\Delta S^{\circ}_{298})^{\text{обр.}} L_{\text{ақ}} = (\Delta S^{\circ}_{298})^{\text{обр.}} L_{\text{газ}} + (\Delta S^{\circ}_{298})_{\text{растворения}}$$
$$(\Delta G^{\circ}_{298})^{\text{обр.}} L_{\text{ақ}} = (\Delta G^{\circ}_{298})^{\text{обр.}} L_{\text{газ}} + (\Delta G^{\circ}_{298})_{\text{растворения}}$$

Таблица 4. Термодинамические характеристики гидратированного бутадиена-1,3 в водных и водно-аммиачных растворах KNO₃ (0,1 М) при 25 °С

Состав раствора	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/(моль·К)
H ₂ O	81,3	170,2	114,2
KNO ₃ (0,1 М)	93,4	161,4	186,9
KNO ₃ (0,1 М), NH ₃ (0,01 М)	92,5	161,0	184,3

Выводы

Установленное в данной работе влияние различной степени ненасыщенности углеводорода на его растворимость в водно-аммиачных растворах электролитов может быть в дальнейшем использовано для усовершенствования методов разделения и очистки углеводородов.



Список источников

1. **Смирнова Е.А.** Устойчивость комплексных соединений ионов серебра (I) и меди (I) с ненасыщенными углеводородами и аммиаком // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2020. Т. 1, вып. 1. С. 57-62. DOI: 10.52957/27821900_2020_01_56. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2020tom1n1>
2. **Смирнова Е.А., Латыпова О.И., Побегалова Д.Н.** Изучение растворимости ненасыщенных углеводов в водных и водно-аммиачных растворах электролитов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51, вып. 8. С. 22-24.
3. **Мазунин С.А., Чечулин В.Л.** Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония. Пермь: ПГНИУ, 2012. 114 с.
4. **Мазунин С.А., Панасенко В.А., Зубарев М.П., Мазунина Е.Л.** Изучение растворимости в системе Na^+ , $\text{NH}_4^+/\text{HCO}_3^-$, Cl^- - H_2O при 15, 20, 25 и 30 °C // *Журнал неорганической химии*. 1999. Т. 44, № 6. С. 999–1007.
5. **Луцык А.И., Рудаков Б.Е., Гундилович Г.Г.** Растворимость углеводов в системе вода - азотная кислота // *Укр. хим. журнал*. 1992. Т.58, № 8. С. 646-650.
6. **Мочалин В.Н.** Термодинамика растворения неэлектролитов в системах вода – уксусная кислота и вода – серная кислота: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Донецк, 2000. 20 с.
7. **Миргород Ю.А.** Фазовый переход жидкость - жидкость в водных растворах n-углеводородов и амфифилов // *Письма в журнал технической физики*. 2010. Т. 36, № 19. С. 37-43.
8. **Миргород Ю.А.** Термодинамический анализ структуры водных растворов углеводородов C_{12} - C_{18} // *Журнал структ. химии*. 2009. Т. 50, № 3. С. 478-492.
9. **Buchanan P., Aldiwan N., Soper A. K., Creek J.L., Koh C.A.** Decreased structure on dissolving methane in water // *Chem. Phys. Lett.* 2005. Vol. 415, no. 1. P. 89-93. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.08.064.
10. **Tsonopoulos C.** Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of normal alkanes and water // *Fluid Phase Equilibria*. 1999. Vol. 156. P. 21-33. DOI: 10.1016/S0378-3812(99)00021-7.
11. **Миргород Ю.А.** Полиаморфный переход жидкость - жидкость в водных растворах n-углеводородов и ПАВ: оценка энтальпия, изотермической сжимаемости и внутреннего давления // *Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Сер. Техника и технологии*. 2014. № 3. С. 91-98.
12. **Siva Prasad V., Rajagopal E., Manohara Murthy N.** Thermodynamic properties of ternary mixtures containing water, 2-ethoxyethanol, and *t*-butanol at 298.15 K // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2010. Vol. 84. P. 2211-2216. DOI: 10.1007/S10973-005-0651-4.
13. **Dougan L., Bates S.P., Hargreaves R., Fox J.P.** Methanol-water solutions: a bi-percolating liquid mixture // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 121. P. 6456-6462. DOI: 10.1063/1.1789951.
14. **Petersen C. Tielrooij K.-J., Bakker H. J.** Strong temperature dependence of water reorientation in hydrophobic hydration shells // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 130(21). 214511. DOI: 10.1063/1.3142861.
15. **Alexander S. Lyons, Jr. and Steven W. Rick.** Simulations of water and hydrophobic hydration using a neural network potential // *Chemical Physics*. 2021. No. 7. 11 p. DOI: org.10.48550/arXiv.2101.02754. URL: <https://arxiv.org/pdf/2101.02754.pdf>
16. **Shiraga K., Suzuki T., Kondo N., Ogawa Y.** Hydration and hydrogen bond network of water around hydrophobic surface investigated by terahertz spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 2014. Vol. 141(23). 235103. DOI: org/10.1063/1.4903544.

Поступила в редакцию 18.01.2023

Одобрена после рецензирования 17.03.2023

Принята к опубликованию 21.03.2023