

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК: 536.4

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–АЦЕТОН

© 2023 г. И. А. Солонина^а, С. В. Макаев^б, М. Н. Родникова^а, М. Р. Киселев^с, А. В. Хорошилов^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия^бИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия^сИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 03.08.2022 г.

Принята к публикации 16.08.2022 г.

Система этиленгликоль (ЭГ)–ацетон (АЦ) исследована методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур -140°C – $+40^{\circ}\text{C}$ и построена фазовая диаграмма во всем диапазоне концентраций. В изученной системе обнаружено переохлаждение смесей более чем на 30°C . Зарегистрировано низкотемпературное плавление в районе $\sim -98^{\circ}\text{C}$, соответствующее температуре эвтектики. В области концентраций до ~ 21 мол. % АЦ обнаружен эффект расстеклования быстроохлажденных образцов и определена температура расстеклования ($T_{\text{стек}} \sim -120^{\circ}\text{C}$). Проведено сравнение полученной фазовой диаграммы системы ЭГ–АЦ с фазовой диаграммой вода–ацетон.

DOI: 10.31857/S0044453723020267, EDN: ELRSMN

ВВЕДЕНИЕ

Этиленгликоль (ЭГ) — жидкость с пространственной сеткой водородных связей, образованной —ОН-группами, входящими в молекулу [1]. Молекула ЭГ представлена на рис. 1. В отличие от воды, самого распространенного растворителя, сетка в ЭГ менее совершенна, менее подвижна и менее лабильна. Сравнение физико-химических свойств этих двух растворителей с сеткой водородных связей дано в табл. 1. Следует отметить большую вязкость ЭГ, сильно зависящую от температуры.

Ацетон (диметилкетон) — это слабоассоциированная жидкость, обладающая большим температурным интервалом жидкой фазы (-96°C – $+56^{\circ}\text{C}$) и широко применяющаяся как растворитель в химическом производстве. Размеры его молекулы, полученные методом электронографии [2, 3], представленные на рис. 1, свидетельствуют о достаточно большом объеме его молекулы ($R = 3.08 \text{ \AA}$).

Фазовая диаграмма системы H_2O –АЦ исследовалась во многих работах, и были получены противоречивые результаты. В работе [4] существование комплекса $\text{АЦ} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) в растворе было предложено интерпретацией ИК-спектров

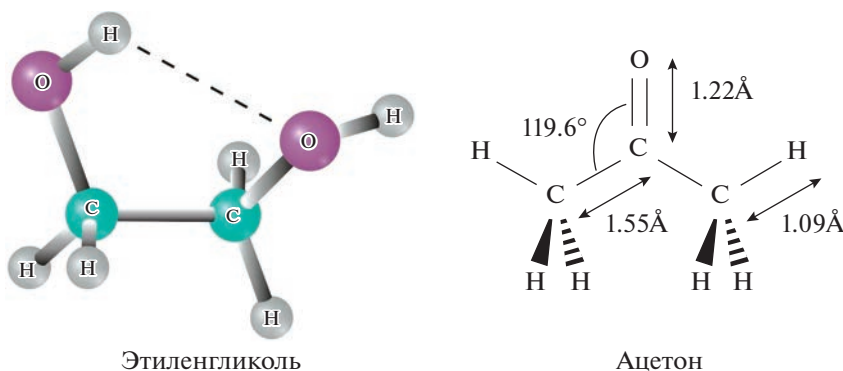


Рис. 1. Молекула этиленгликоля и ацетона.

Таблица 1. Физико-химические свойства АЦ, ЭГ и H_2O

Параметр	Ацетон	ЭГ	H_2O
M , г/моль	58	62	18
$T_{\text{пл}}$, °C	−95	−12.9	0
$T_{\text{кип}}$, °C	56	197	100
$\rho \times 10^{-3}$, кг/м ³	0.7899	1.113	0.99707
$\eta \times 10^3$, Па с	0.295	16	0.8903
$D \times 10^5$, см ² /с	1.14	0.083	2.25
μ , D	2.8	2.2	1.85
$\text{DN}_{\text{SbCl}_5}$	17	18.5	18

Обозначения: M — молекулярная масса, $T_{\text{пл}}$ — температура плавления, $T_{\text{кип}}$ — температура кипения, ρ — плотность (25°C), η — вязкость (25°C), D — коэффициент самодиффузии, μ — дипольный момент, $\text{DN}_{\text{SbCl}_5}$ — донорная способность по SbCl_5 .

и анизотропным рэлеевским рассеянием света раствора при концентрации 0.45 мольных долей (м.д.) АЦ и комплекса 1 : 2 при концентрации 0.2–0.25 м.д. АЦ (Н-связь через карбонильную группу АЦ). В работах [5, 6] было обнаружено жидкофазное расслаивание при −13°C, мало вытянутое по температуре и концентрации при ~0.034 м.д. АЦ. В работах [7, 8] такое расслаивание обнаружено не было. В этих работах фиксируется эвтектика и перитектика, и на рис. 2 дана диаграмма плавокости системы H_2O –АЦ (подробное описание приведено в [8]). В работе [9] был обнаружен клатрат состава АЦ·17 H_2O . Водные растворы, концентрации которых отвечают данному клатрату (~5 мол. % АЦ), показывают гидрофобные эффекты — минимум кажущегося молярного объема АЦ [10], аномальный максимум интенсивности рассеянного света [9].

В табл. 1 также приведены физико-химические свойства второго компонента исследуемой системы — ацетона (АЦ). Оба растворителя, H_2O и ЭГ, имеют пространственную сетку водород-

ных связей, образованную одними ОН-группами, поэтому представляет интерес широкое исследование фазовой диаграммы системы ЭГ–АЦ и сравнение ее с фазовой диаграммой H_2O –АЦ, что и является целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

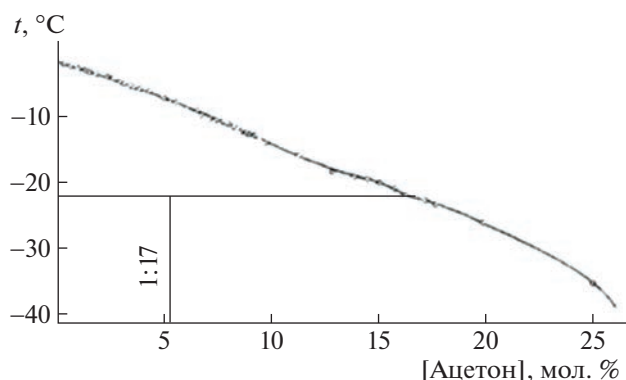
Для приготовления образцов использовали ЭГ 99% и АЦ 99.8% производства “Acros”. Растворы АЦ в ЭГ готовили гравиметрическим методом в безводной атмосфере — в токе азота. Содержание воды в образцах не превышало 0.1% (метод Фишера). Термическое поведение образцов системы ЭГ–АЦ в температурном интервале от +25°C до −90°C; от −90°C до +40°C и от −140°C до +40°C из-за температурных ограничений приборов исследовали на двух установках.

1. На установке TA Instruments Q100 DSC в режиме охлаждения в интервале температур от +25°C до −90°C, в режиме нагревания от −90°C до +25°C. Эксперименты проводились при скорости сканирования 1, 3, 5, 10 К/мин. Скорость 3 К/мин была выбрана из-за лучшего разрешения пиков. Были проведены циклы нагревание/охлаждение (2 раза) образцов в области малых, средних и высоких концентраций; повторяемость результатов составила ± 0.1 °C. Измерения проводили в токе аргона высокой чистоты. Погрешность измерений температуры составляет ± 1 °C.

2. На установке METTLER TA4000 (Швейцария) в режиме DSC30. Охлаждение проводилось парами жидкого азота (quench cooling) по нелинейной программе в автоматическом режиме: от комнатной температуры до −140°C со скоростью ~60°C/мин, затем с резким уменьшением скорости до −160°C. За 2–3°C до −160°C скорость составляла 0.3–0.6 К/мин. Нагрев проводился со скоростью 3 К/мин (равной оптимальной скорости сканирования на калориметре TA Instruments Q100). Определялись температуры начала тепловых эффектов и их экстремальные точки; погрешность составляла ± 1.5 °C. Рассчитывались изменения энтальпий при отмеченных тепловых процессах, ошибка измерений составляла $\pm 4\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Типичная термограмма, полученная при медленном охлаждении и нагреве образцов с постоянной скоростью 3 К/мин, приведена на рис. 3. Температуры всех эффектов, зарегистрированных при медленном охлаждении/нагреве в системе ЭГ–АЦ, и соответствующие им величины изменения энтальпии (Дж/г) в зависимости от мольной концентрации АЦ представлены в табл. 2. Для определения линии солидуса использовали температуру, которая определялась как пересечение касательной левого плеча пика с базовой ли-

**Рис. 2.** Фазовая диаграмма H_2O –АЦ.

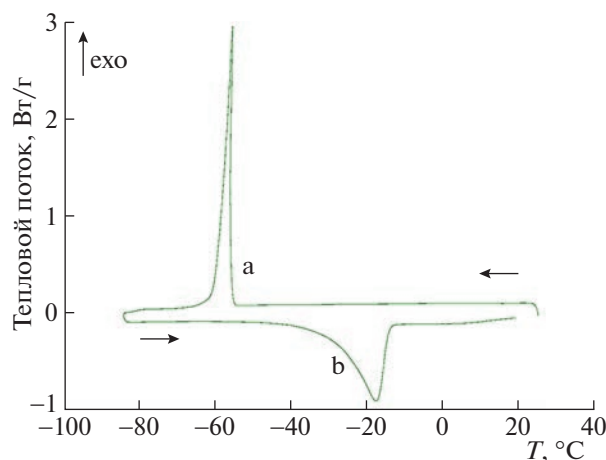


Рис. 3. Термограмма состава 17.29 мол. % АЦ в системе ЭГ–АЦ – охлаждение и нагрев со скоростью 3 К/мин, а – кристаллизация; b – плавление.

ний. Для определения линии ликвидуса использовали температуру максимума пика.

Из табл. 2 видно, что при охлаждении образцов до -90°C со скоростью охлаждения $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ с увеличением концентрации АЦ от 0 до ~ 85 мол. % эффекты холодной кристаллизации ЭГ (обозначен $T_{\text{кр}\downarrow}$) смещается в сторону меньших температур ($T_{\text{кр}\downarrow}$ с -38°C до -75°C). Уменьшение площади экзотермического пика по абсолютной величине, т.е. уменьшение теплового эффекта, связано с пропорциональным уменьшением количества сосуществующей с жидкостью твердой фазы. При более высоких концентрациях АЦ кристаллизация не обнаруживается, что, по-видимому, связано с ограничениями прибора (минимально достижимая температура -90°C) и способностями растворов к переохлаждению.

При последующем нагреве от -90°C до $+25^{\circ}\text{C}$ со скоростью 3 К/мин фиксируются эндотермические пики (обозначены $T_{\text{пл}(л)}$), которым соответствует температура плавления образцов. С увеличением концентрации АЦ эндотермический пик плавления закристаллизованных образцов смещается в сторону меньших температур по линии ликвидуса. При этом следует отметить, что даже при 85 мол. % АЦ температура плавления гораздо ближе к температуре плавления ЭГ, а не АЦ ($T_{\text{пл}(л)} = -27^{\circ}\text{C}$ при 85 мол. % АЦ), т.е. при большем содержании ацетона кривая ликвидуса резко идет в область низких температур. Как и при кристаллизации, энтальпия перехода (площадь эндотермического пика) уменьшается с ростом концентрации АЦ по абсолютной величине. Наблюдаемая разница между температурами кристаллизации и плавления как для чистого ЭГ (на 26°C), так и для растворов ЭГ–АЦ (вплоть до 45°C) свидетельствует о сильном переохлаждении в исследуемой системе.

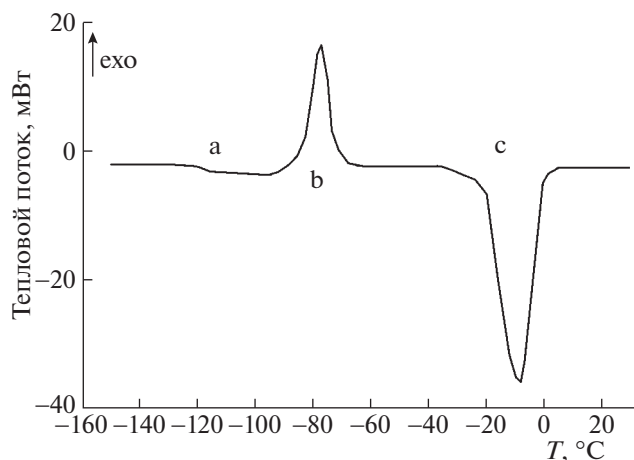


Рис. 4. Термограмма состава 5.37 мол. % АЦ в системе ЭГ–АЦ – нагрев со скоростью 3 К/мин (после быстрого охлаждения), а – изменение теплоемкости, b – кристаллизация, c – плавление.

Термограммы, полученные на METTLER TA4000, показывают только температурные эффекты при нагревании, так как быстрое охлаждение образца в парах жидкого азота не фиксируется (типичная термограмма приведена на рис. 4). Быстрое охлаждение приводит к стеклованию исследуемых образцов. На термограммах образцов с содержанием до ~ 20 мол. % АЦ регистрируется сдвиг базовой линии в эндотермическом направлении (рис. 4а) при температуре $\sim -120^{\circ}\text{C}$, связанный с повышением теплоемкости образца. Этот эффект мы связываем с релаксационными процессами, которые приводят к перестройке структуры твердых аморфных стеклообразных образцов без фазового перехода 1-го рода. Данный эффект часто наблюдается в полимерах и также сопровождается повышением теплоемкости. При дальнейшем нагреве наблюдаются экзотермические пики кристаллизации ($T_{\text{кр}\uparrow}$, рис. 4 b) и эндотермические пики плавления ($T_{\text{пл}(л)}$, рис. 4 c).

При содержания АЦ выше ~ 34 мол. % на термограммах быстро охлажденных образцов сдвиг базовой линии не наблюдается, а регистрируются только экзотермические пики кристаллизации ($T_{\text{кр}\uparrow}$) при тех же температурах (близких к -120°C). При таких концентрациях появление первых зародышей кристаллов приводит к быстрой кристаллизации всего образца, т.е. происходит прямой переход из стеклообразного состояния в кристаллическое, без промежуточного аморфного состояния. При дальнейшем нагреве кристаллических фаз появляются эндотермические пики плавления с постоянной температурой $\sim -98^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{пл}(э)}$), которые соответствуют температуре эвтектики. Энтальпия фазового перехода $\Delta H_{\text{пл}(э)}$ увеличивается по абсолютной величине с ростом концентрации АЦ и достигает максимума

Таблица 2. Тепловые эффекты в системе ЭГ–АЦ в зависимости от мольной концентрации ацетона (x_2), измеренные при скорости охлаждения и нагрева 3 К/мин

x_2 , мол. %	$-T_{\text{пл(л)}},$ °C	$\Delta H_{\text{пл(л)}},$ Дж/г	$-T_{\text{кр↓}},$ °C	$-\Delta H_{\text{кр↓}},$ Дж/г
0	12	195	38	175
0.34	13	179	45	187
0.48	13	147	49	149
0.77	13	170	43	122
0.81	13	177	44	190
1.25	15	157	49	156
1.77	14	175	46	116
2.14	11	178	45	164
3.04	14	157	46	122
3.82	13	157	44	157
5.29	14	164	45	152
5.81	13	159	50	151
7.68	17	146	48	121
9.08	17	154	52	132
9.60	15	164	53	139
9.85	14	176	46	161
10.50	17	150	55	176
11.85	15	170	51	155
13.05	18	146	54	171
14.53	18	148	62	137
15.20	17	147	51	136
17.29	18	157	56	136
20.61	19	143	59	129
24.02	19	164	55	126
27.05	19	150	56	142
31.91	19	140	58	114
34.13	20	150	57	115
39.68	22	122	64	92
44.62	18	90	54	103
48.70	21	90	58	91
49.57	22	99	59	81
51.96	22	125	61	84
56.00	21	100	60	70
61.79	21	108	69	50
62.32	20	84	67	72
67.00	25	80	70	60
74.76	27	57	74	28
79.05	28	25	78	37
84.22	27	49	75	19
100	95	98 [11]	—	

при 90–95 мол. % АЦ. При дальнейшем повышении температуры фиксируются эндотермические пики $T_{\text{пл(л)}}$, которым соответствует плавление образцов. Как и в случае с медленным охлаждением и нагревом, с ростом концентрации АЦ эндотермический пик плавления закристаллизованных образцов смещается в сторону меньших температур от -18°C до -28°C по линии ликвидуса. Температуры всех зарегистрированных эффектов и величины изменения энтальпии (Дж/г) в системе ЭГ–АЦ в зависимости от мольной концентрации АЦ представлены в табл. 3.

Полученные термограммы были использованы для построения фазовой диаграммы системы ЭГ–АЦ, которая представлена на рис. 5.

Таким образом, в системе ЭГ–АЦ при охлаждении двухкомпонентных образцов, во всей концентрационной области, происходит понижение температуры кристаллизации $T_{\text{кр↓}}$, более чем на 30°C . Сильное переохлаждение образцов системы ЭГ–АЦ определяется устойчивостью пространственной сетки водородных связей в этиленгликоле. В области концентраций от ~ 5 до ~ 20 мол. % АЦ зарегистрировано расстеклование образцов при температуре $T_{\text{стек}} \sim -120^\circ\text{C}$. Эндотермические эффекты в районе температуры $\sim -98^\circ\text{C}$ (обозначены $T_{\text{пл(э)}}$), вероятно, соответствуют плавлению образцов с появлением жидкой фазы эвтектического состава. Тепловые эффекты в области температур от -13°C до -28°C указывают на окончание процесса плавления образцов (кривая ликвидуса). Данное предположение подтверждают данные по изменению величины энтальпии в системе ЭГ–АЦ в зависимости от мольной концентрации АЦ (рис. 6). Величина изменения энтальпии $\Delta H_{\text{кр↓}}$ экзотермического пика кристаллизации $T_{\text{кр↓}}$ уменьшается с увеличением концентрации АЦ, соответственно и уменьшается величина изменения энтальпии $\Delta H_{\text{пл(л)}}$ эндотермического пика плавления $T_{\text{пл(л)}}$ с увеличением концентрации АЦ и имеет минимум при ~ 90 мол. % АЦ. Величина изменения энтальпии $\Delta H_{\text{пл(э)}}$ эндотермического пика плавления $T_{\text{пл(э)}}$ увеличивается с увеличением концентрации АЦ от ~ 34 мол. % до ~ 97 мол. % АЦ и имеет максимум при ~ 90 мол. % АЦ. Из интерполяции энтальпии следует, что эвтектическая точка ~ 93 мол. % АЦ находится при температуре $\sim -98^\circ\text{C}$. В отличие от системы H_2O –АЦ, в которой был зафиксирован клатрат состава АЦ·17 H_2O , в двухкомпонентной системе ЭГ–АЦ соединений зарегистрировано не было. Но следует отметить, что тепловые эффекты при содержании АЦ до ~ 34 мол. % и резкий перегиб на кривой ликвидуса могут указывать на существование соединения состава АЦ : ЭГ 1 : 2 или 1 : 3, которое перитектически плавится при температуре около -30°C . В статье [12], где говорилось о гидрате ацетона, гидрат характеризовали

Таблица 3. Тепловые эффекты в системе ЭГ–АЦ в зависимости от мольной концентрации ацетона (x_2), измеренные при быстром охлаждении и нагреве со скоростью 3 К/мин

x_2 , мол. %	$T_{\text{пл(л)}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл(л)}}, \text{Дж/г}$	$T_{\text{кр}\uparrow}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{кр}\uparrow}, \text{Дж/г}$	$T_{\text{пл(э)}\uparrow}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл(э)}}, \text{Дж/г}$	$T_{\text{стек}}, ^\circ\text{C}$
0	–12	195	–	–	–	–	–
5.37	–9	175	–84	–69	–	–	–120
10.63	–13	155	–78	–132	–	–	–120
14.21	–17	141	–	–	–	–	–
20.99	–19	154	–109	–2	–	–	–122
34.30	–18	134	–125	–19	–97	11	–
47.51	–20	107	–123	–82	–97	25	–
50.76	–22	93	–116	–33	–98	28	–
60.38	–22	72	–117	–33	–97	39	–
71.78	–25	47	–117	–6	–98	63	–
85.93	–28	16	–116	–12	–98	91	–
90.31	–32	7	–103	–3	–98	110	–
96.95	–	–	–115	–17	–98	91	–
100	–95	98 [11]	–	–	–	–	–

как твердый раствор гостевых молекул в решетке-хозяине переменного состава, вплоть до 1 : 17 (вода : АЦ).

Таким образом, в рамках работы была впервые построена фазовая диаграмма системы этиленгликоль–ацетон в области низких температур с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения, проведенные при медленном охлаждении образцов, пока-

зывают сильное переохлаждение системы (разница между температурами кристаллизации и плавления до 57°C). При быстром охлаждении смесей ЭГ–АЦ до температуры жидкого азота происходит витрификация. Последующий нагрев вызывает сначала кристаллизацию стеклообразных образцов, а затем их плавление. Первый пик плавления при концентрации АЦ > 35 мол. % наблюдается при постоянной температуре

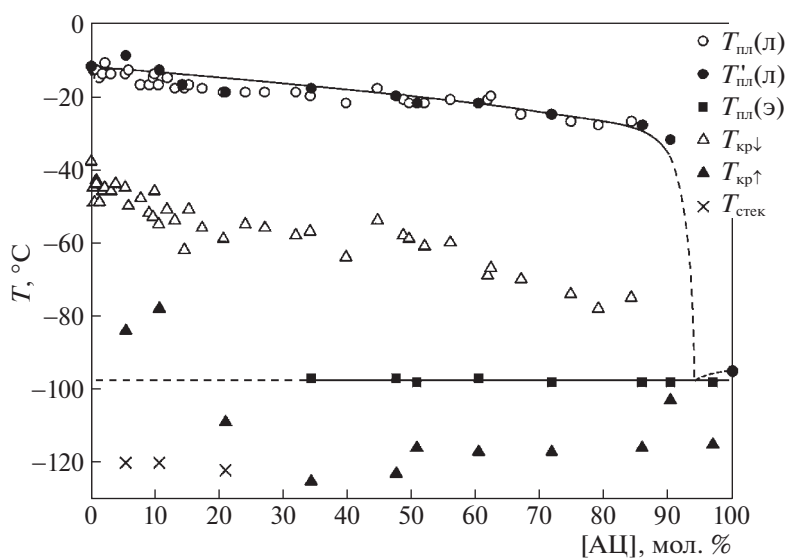


Рис. 5. Фазовая диаграмма ЭГ–АЦ. Скорость нагрева всех образцов 3 К/мин; $T_{\text{пл(л)}}$ – температура плавления при нагревании образцов после охлаждения со скоростью нагрева 3 К/мин (линия ликвидуса), $T'_{\text{пл(л)}}$ – температура плавления при нагревании образцов после быстрого охлаждения (линия ликвидуса), $T_{\text{пл(э)}}$ – температура плавления при нагревании образцов после быстрого охлаждения (эвтектика), $T_{\text{кр}\downarrow}$ – температура кристаллизации при охлаждении образцов со скоростью 3 К/мин, $T_{\text{кр}\uparrow}$ – температура кристаллизации при нагревании быстроохлажденных образцов, $T_{\text{стек}}$ – температура стеклования при нагревании быстроохлажденных образцов.

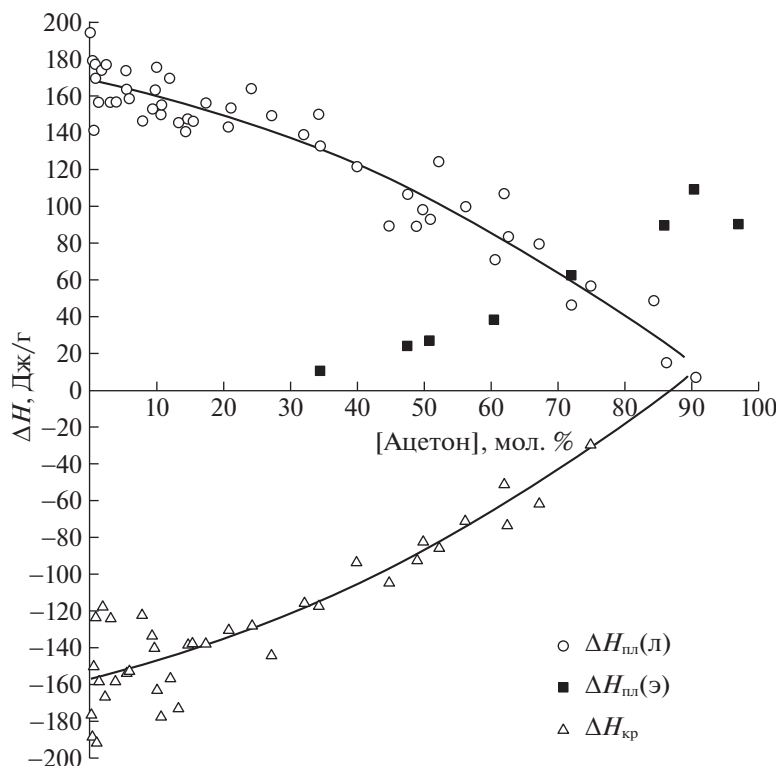


Рис. 6. Энтальпии кристаллизации и плавления (Дж/г) в системе ЭГ-АЦ: $\Delta H_{кр\downarrow}$ — энтальпия кристаллизации при охлаждении образцов со скоростью 3 К/мин, $\Delta H_{пл(л)}$ — энтальпия плавления при нагревании образцов после охлаждения со скоростью нагревания 3 К/мин (линия ликвидуса), $\Delta H_{пл(э)}$ — энтальпия плавления при нагревании образцов после быстрого охлаждения (эвтектика).

–98±1°C, что соответствует температуре точки эвтектики. Кривая ликвидуса имеет необычный характер — температура плавления смесей плавно понижается от –13°C (плавление ЭГ) до –32°C при 90.31 мол. % АЦ, и лишь затем резко идет вниз, к точке эвтектики. Кривые ДСК-смесей с содержанием АЦ 21 и менее мол. % после быстрого охлаждения демонстрируют сдвиг базовой линии в области –120°C, связанный с изменением теплоемкости образца; при этом кристаллизация происходит при температурах –110...–75°C, а эвтектического плавления не наблюдается. Это может быть объяснено либо перестройкой структуры полученного стекла, либо может указывать на образование перитектически плавящегося соединения с составом ~25–35 мол. % АЦ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
2. Allen P.W., Bowen H.J.M., Sutton L.E., Bastiansen O. // Trans. Faraday Soc. 1952. V. 48. P. 991.
3. Nadytko A.B., Yu F. // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. № 23. P. 4717.
4. Fox M.F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans., part 1 1972. V. 68. № 7. P. 1894.
5. Rosso J.C., Conials Ch., Carbonnel L. // C.R. Acad. Sc. Paris 1975. N. 281. S.C. P. 699.
6. Rosso J.C., Carbonnel L. // Bull. Soc. Chim. France. Partie I. 1978. № 9–10. P. 381.
7. Дядин Ю.А., Зеленин Ю.М., Безуглов С.Р., Бондарюк И.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. химич. 1978. Вып. 3. № 7. С. 70.
8. Абакумова Н.А. Междучастичное взаимодействие в бинарных системах растворитель (H₂O) — растворенное вещество (апротонные и протонные дипольные органические вещества): дисс. канд. хим. наук М. 1982.
9. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: изд-во ЛГУ 1977. С. 320
10. Морачевский А.Г., Соколова Е.П. // Вестн. ЛГУ 1967. Вып. 3. № 16. С. 110.
11. Domalski, Eugene S. Hearing, Elizabeth D., Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1996, 25, 1, 1. <https://doi.org/10.1063/1.555985>
12. Wilson G.J. and Davidson D.W. // Canadian J. of Chemistry. 1963. 41 (2). P. 264.