

А. В. Кустов, Д. В. Батов, Т. Р. Усачева

КАЛОРИМЕТРИЯ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Теоретические основы,
эксперимент, анализ данных



URSS

ФГБОУ ВПО ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФГБУ НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ
ИМ. Г. А. КРЕСТОВА РАН

А. В. Кустов, Д. В. Батов, Т. Р. Усачева

КАЛОРИМЕТРИЯ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Теоретические основы,
эксперимент, анализ данных**

Под редакцией В. А. Шарнина



URSS
МОСКВА

**Кустов Андрей Владимирович,
Батов Дмитрий Вячеславович,
Усачева Татьяна Рудольфовна**

**Калориметрия растворов неэлектролитов: Теоретические основы,
эксперимент, анализ данных / Под ред. В. А. Шарнина. — М.: КРАСАНД,
2017. — 288 с.**

Данная монография призвана восполнить имеющийся в отечественной литературе существенный пробел в области экспериментальной калориметрии и оказать помощь как опытным исследователям, так и (в особенности) молодым коллегам в ознакомлении с теоретическими основами и практикой калориметрических исследований растворов неэлектролитов, выборе соответствующего оборудования для осуществления научных задач, понимании физической сущности измеряемых на опыте характеристик, определении границ применимости модельных подходов и формально строгих теорий для объяснения, описания и предсказания результатов калориметрического эксперимента в жидких средах.

Книга будет полезна исследователям, работающим в области термодинамики и структуры растворов, специалистам в области физической и коллоидной химии, медицинской химии и фармакологии, студентам старших курсов и аспирантам.

Издательство «КРАСАНД». 117335, Москва, Нахимовский пр-т, 56.
Формат 60×90/16. Печ. л. 18. Доп. тираж.

Отпечатано в ООО «Курганский Дом печати». 640022, Курган, ул. К. Маркса, 106.

ISBN 978–5–396–00722–2

© КРАСАНД, 2016

20885 ID 220181



9 785396 007222



Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельца.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	7
Глава 1. Теоретические основы	12
1.1. Элементы термометрии	12
1.1.1. Условные температурные шкалы	14
1.1.2. Термодинамическая температурная шкала	16
1.1.3. Международная температурная шкала	18
1.1.4. Средства измерения температуры	20
1.2. Теория и практика калориметрии	27
1.2.1. Режимы калориметрических измерений	27
1.2.2. Калориметры как динамические объекты	29
Глава 2. Калориметры для изучения процессов в растворах	31
2.1. Общие сведения	31
2.2. Калориметры переменной температуры с изотермической оболочкой	32
2.2.1. Проведение опыта и определение истинного изменения температуры в калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой	37
2.2.2. Градуировка изопериболических калориметров. Стандартные вещества в калориметрии растворов	43
2.2.3. Некоторые специфические особенности проведения термохимических измерений и обработки результатов	48
2.3. Ячеечные калориметры для измерения теплоемкости	53
2.4. Проточные калориметры	59

2.5. Коммерческие калориметры теплового потока	62
2.5.1. Изотермический калориметр ТАМ III TA Instruments (США)	62
2.5.2. Изотермический калориметр MS80 Setaram (Франция)	66
Глава 3. Растворители и растворы: структура, классификация, свойства	69
3.1. Растворители	69
3.1.1. Межмолекулярные взаимодействия в жидкостях	69
3.1.2. О классификации растворителей	75
3.1.3. Эмпирические параметры сольватирующей способности	80
3.1.4. Некоторые закономерности для гомологических рядов растворителей	89
3.2. Растворы	93
3.2.1. Идеальные, атермические и регулярные растворы	93
3.2.2. Сольватация и ее энтальпийные характеристики	95
3.2.3. Стандартные энтальпии: энтальпии растворения, сольватации, переноса, смешения	100
Глава 4. Анализ экспериментальных данных	110
4.1. Строгие термодинамические подходы	110
4.1.1. Феноменологические соотношения	110
4.1.2. Теория Макмиллана—Майера. Вириальные коэффициенты и параметры кратных взаимодействий	120
4.2. Эмпирический подход. Индивидуальные растворители	133
4.2.1. Специфическая и неспецифическая сольватация	133
4.2.1.1. Модель неспецифической сольватации Джилла и Дека	136

4.2.1.2. Теория регулярных растворов Скетчарда—Гильдебранда	140
4.2.1.3. Другие подходы к описанию неспецифической сольватации: взаимосвязь энтальпийных характеристик со свойствами растворенного вещества и растворителя	144
4.2.1.4. Специфическая сольватация: исследование химического сродства веществ, энергии донорно-акцепторного взаимодействия и Н-связей	151
4.3. Эмпирический подход. Смешанные растворители	162
4.3.1. Методы расчета энтальпий растворения неэлектролитов в смешанных растворителях.....	162
4.3.2. Методы расчета энтальпий растворения алканов в смешанных неводных растворителях.....	166
4.3.3. Методы расчета энтальпий растворения алканов в смесях воды с органическими растворителями	170
4.3.4. Модель гидрофобной гидратации де Виссера—Сомсена.....	174
4.3.5. Расширенная координационная модель Фикинса и Вагхорна и ее модификации	177

Глава 5. Практика калориметрических исследований: сольватация, мицелло- и комплексообразование в растворах

191

5.1. Сольватация бензола и его монофункциональных производных в водно-органических растворителях	191
5.2. Термохимия растворов ПАВ и микроэмульсий	207
5.2.1. Термохимия мицеллообразования	207
5.2.2. Термодинамика образования микроэмульсий. Энтальпии микроэмульгирования воды и масла в растворах ПАВ.....	217
5.2.3. Термохимия образования микроэмульсий из индивидуальных компонентов.....	227

5.3. Термодинамика молекулярного комплексообразования в индивидуальных и смешанных растворителях.....	237
5.3.1. Особенности комплексообразования «гость-хозяин» на примере взаимодействия аминокислот и краун-эфиров.....	237
5.3.2. Методика проведения эксперимента	241
5.3.3. Комплексы 18-краун-6 с аминокислотами в воде и водно-органических растворителях	242
5.3.4. Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакций образования молекулярных комплексов 18-краун-6 с аминокислотами.....	257
5.3.5. Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энтальпий реакций образования молекулярных комплексов 18-краун-6 с аминокислотами	260
Библиография	265