

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ АССОЦИАЦИИ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО ДАННЫМ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ПАР

© 2012 А. М. Рудаков, М. С. Митрофанов, В. В. Сергиевский

Национальный ядерный исследовательский университет, Каширское ш. 31, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 31.01.2012 г.

**Аннотация.** Обсуждены термодинамические свойства бинарных смесей неэлектролитов с положительными отклонениями от закона Рауля и полным смешением компонентов, основной вклад в неидеальность которых обусловлен ассоциацией одного из компонентов. В аналитическом виде получены уравнения для описания зависимостей давления пара от состава, параметрами которых являются константы ассоциации неэлектролита. Показано, что уравнения модели адекватно описывает литературные экспериментальные данные для смесей спиртов с неполярными органическими растворителями.

**Ключевые слова:** константы ассоциации, равновесие жидкость — пар, неэлектролиты, кластерная модель.

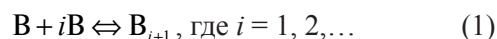
### ВВЕДЕНИЕ

Исследование равновесий жидкость — пар широко используется при обосновании способов разделения компонентов смесей [1, 2]. Описание равновесных данных проводят на основе уравнений моделей, которые содержат эмпирические параметры, которые не имеют ясного физического смысла. Большинство систем с неограниченным смешением компонентов, изученных в настоящее время, проявляют положительные отклонения от закона Рауля. Можно полагать, что для многих из них основной вклад в неидеальность вносит ассоциация одного из компонентов. В предыдущем сообщении [3] была установлена возможность описания экспериментальных данных в таких системах на основе кластерной модели, параметрами уравнений которой являются число ассоциации и дисперсия распределения ассоциатов по стехиометрическим коэффициентам в стандартном состоянии.

Вместе с тем, для смесей неэлектролитов с ограниченной растворимостью компонентов интерпретацию и описание экспериментальных данных чаще всего проводят с использованием предположения о том, что в них образуются ассоциаты определенного состава или их смеси [4]. Целью настоящей работы явилось обоснование модели, описывающей равновесия жидкость — пар для систем с неограниченным смешением компонентов, эмпирическими параметрами уравнений которой являются константы образования ассоциатов.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим бинарные смеси неэлектролитов с положительными отклонениями от закона Рауля, в которых ассоциирован только один из компонентов В, мольная доля которого по процедуре приготовления раствора равна  $x$ . В общем случае в процессах взаимодействий образуется спектр химически нестойких стехиометрических ассоциированных кластеров, которые содержат различное число молекул ( $i$ ), присоединившихся к некоторой произвольно выбранной молекуле компонента В. Соответствующий процесс может быть описан уравнением реакции ассоциации вида:



Предположим, что рассматриваемый раствор является идеальным ассоциированным [4]. В этом случае выражение термодинамической константы равновесия  $k_i$  для процессов (1) имеет вид:

$$k_i = \frac{y_i}{(y_0 / y_0^\circ)^{i+1}}. \quad (2)$$

Здесь  $y_i$  равновесная мольная доля ассоциатов, содержащих  $i$  присоединившихся молекул компонента В,  $y_0^\circ$  и  $y_0$  — мольные доли мономерных молекул ассоциированного компонента в стандартном состоянии и при данной концентрации, рассчитанной по процедуре приготовления раствора. Выражение для равновесной мольной доли всего ассоциированного компонента,  $y$ , можно найти,

выразив  $y_i$  из (2) и просуммировав по  $i$  полученный результат:

$$y = \left( \frac{y_0}{y_0^0} \right) \sum_i k_i \left( \frac{y_0}{y_0^0} \right)^i. \quad (3)$$

Запишем выражение канонического распределения мономерных молекул ассоциированного компонента в виде:

$$\frac{y_0}{y} = \frac{g_0}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right), \quad (4)$$

где  $Z$  — статистическая сумма:

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right).$$

В этих уравнениях  $g_i$  — соответствующий весовой множитель,  $\varepsilon_i$  — энергия взаимодействия  $i$  молекул ассоциированного компонента с некоторой молекулой этого же компонента,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. Очевидно, что в данном случае  $\varepsilon_0 = 0$ .

В качестве стандартного состояния для ассоциированного компонента в случае неограниченно растворимых веществ принимают чистый жидкий ассоциированный компонент. Поэтому будут справедливы следующие предельные соотношения:

$\lim_{x \rightarrow 1} (y_0) = y_0^0$  и  $\lim_{x \rightarrow 1} (y) = y^0$ . Из условия нормировки следует также, что  $Z(x=1) = 1$ , где  $x$  — мольная доля, взятая по процедуре приготовления раствора. Таким образом, очевидно, что  $g_0 = y_0^0 / \sum_i k_i$ . Подставив это выражение в (4) и выразив  $Z$ , получим:

$$Z = \frac{y_0^0}{\sum_i k_i} \cdot \frac{y}{y_0}. \quad (5)$$

Отношение  $y/y_0$  можно выразить из (3). После подстановки его в (5) и учета того факта, что  $y_0/y_0^0 = a$ , где  $a$  — термодинамическая активность ассоциированного компонента, получим следующее уравнение для статистической суммы:

$$Z = \frac{\sum_i k_i a^i}{\sum_i k_i}. \quad (6)$$

Ограничим рассмотрение системами со сравнительно малыми отклонениями от идеальности, к которым относится подавляющее большинство растворов неограниченно растворимых веществ. В этом случае в (6) вместо  $a$  можно использовать мольную долю  $x$ :

$$Z = \frac{\sum_i k_i x^i}{\sum_i k_i}. \quad (7)$$

В литературе сравнительно редко указывают на образование ассоциатов, содержащих более трех молекул неэлектролитов. Поэтому ограничимся учетом образования ассоциатов с  $i$ , равным 1 или 2 (образованием димеров и тримеров). В этом случае (7) принимает вид:

$$Z = \frac{1 + k_1 x + k_2 x^2}{1 + k_1 + k_2}. \quad (8)$$

С учетом (8) и очевидных соотношений:

$$\ln f_s = -d(n \ln Z)/dn_s$$

$$\ln f = -d(n \ln Z)/dn$$

в которых  $n$  и  $n_s$  — количества вещества неассоциированного и ассоциированного компонентов, уравнение для коэффициента активности  $f_s$  неассоциированного компонента имеет вид:

$$\ln f_s = x^2 \frac{k_1 + 2k_2 x}{1 + k_1 x + k_2 x^2}. \quad (9)$$

В свою очередь, для коэффициента активности ассоциированного компонента ( $f$ ) получено следующее выражение:

$$\ln f = \ln \left( \frac{1 + k_1 + k_2}{1 + k_1 x + k_2 x^2} \right) - x_s x \frac{k_1 + 2k_2 x}{1 + k_1 x + k_2 x^2}, \quad (10)$$

где  $x_s$  — мольная доля неассоциированного компонента.

При совместном использовании уравнений для коэффициентов активности компонентов исследуемого раствора получено следующее выражение для избыточной энергии Гиббса раствора  $G_m^E$ :

$$G_m^E = xRT \ln \left( \frac{1 + k_1 + k_2}{1 + k_1 x + k_2 x^2} \right). \quad (11)$$

В некоторых случаях возникает необходимость проводить анализ варианта модели, предусматривающего возможность одновременного образования ди-, три- и тетрамеров. Для таких систем получены следующие уравнения:

$$\ln f_s = x^2 \frac{k_1 + 2k_2 x + 3k_3 x^2}{1 + k_1 x + k_2 x^2 + k_3 x^3}$$

$$\ln f = \ln \left( \frac{1 + k_1 + k_2 + k_3}{1 + k_1 x + k_2 x^2 + k_3 x^3} \right) - x_s x \frac{k_1 + 2k_2 x + 3k_3 x^2}{1 + k_1 x + k_2 x^2 + k_3 x^3}, \quad (12)$$

для коэффициентов активности неассоциированного и ассоциированного компонентов соответственно.

Рассмотрим возможность оценки состава ассоциатов и констант ассоциации по общему давлению пара ( $P$ ) над исследуемыми растворами. Допустим, что отклонения от идеальности паровой фазы невелики. В этом случае выражение зависимости  $P$  от состава системы имеет вид:

$$P = P^{\circ} a + P_s^{\circ} a_s, \quad (13)$$

где  $P^{\circ}$  и  $P_s^{\circ}$  — давление пара над чистым ассоциированным веществом и растворителем,  $a = fx$  и  $a = f_s x_s$  — активности соответствующих компонентов. После подстановки выражений коэффициентов активности (9, 10) или (12) в (13) получим выражения для оценки констант ассоциации.

Описание экспериментальных данных и поиск значений параметров модели в работе проводились минимизацией функции среднеквадратичной ошибки. Таким образом, в качестве критерия оптимизации использовали величину стандартного отклонения:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^v (Y_{j,\text{exp}} - Y(\theta)_{j,\text{mod}})^2}{v - b - 1}},$$

где  $Y_{j,\text{exp}}$  и  $Y(\theta)_{j,\text{mod}}$  — экспериментальное и расчетное значения некоторого экспериментального термодинамического свойства в  $j$ -ой точке,  $v$  — количество экспериментальных точек,  $b$  — число эмпирических параметров  $\theta$  в уравнении модели. Задача параметрической идентификации моделей решалась как задача глобальной оптимизации при помощи метода мултистарта.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

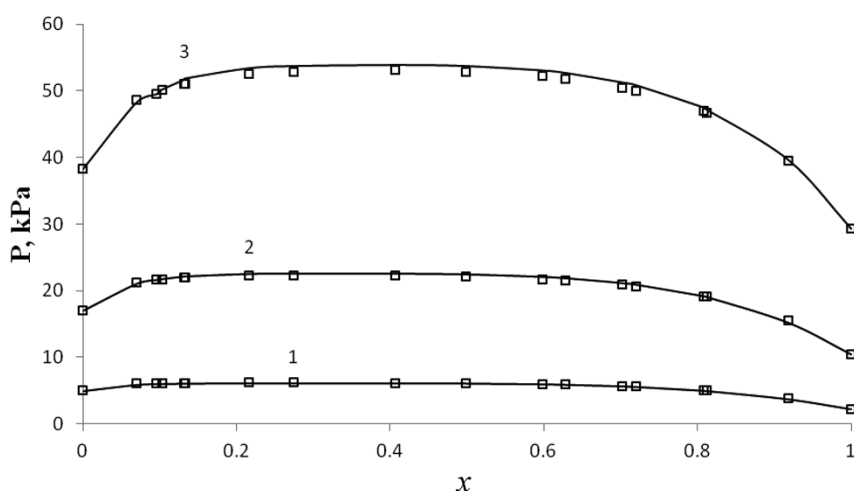
В настоящей работе анализ неограниченно смешивающихся неэлектролитов с положительными отклонениями от закона Рауля проведен на примере смесей спиртов с галогенпроизводными алканов. Для таких систем в литературе надежно установлено, что их неидеальность обусловлена, главным образом, ассоциацией спиртов [5, 6].

В работе [5] подробно изучено давление пара для бинарных жидких смесей этилового и *n*-гексилового спиртов с 1-хлорбутаном при различных температурах. Экспериментальные данные для этих систем иллюстрируются данными, приведенными на рис. 1 и 2.

При использовании уравнений модели установлено, что, как и следовало ожидать, значения  $\sigma$  уменьшаются при замене спирта в качестве растворителя инертным растворителем. Результаты моделирования изотерм давления пара при выборе в качестве ассоциированного компонента этилового спирта и различных составах образующихся ассоциатов приведены в табл. 1.

Можно видеть, что значения  $\sigma$  существенно ниже во втором случае, что свидетельствует в пользу образования этанолом преимущественно димеров и тетрамеров, тогда как образование тримеров маловероятно.

Аналогичный анализ, выполненный для растворов 1-гексанола в 1-хлорбутане (табл. 2), свидетельствует о несколько отличающихся закономерностях ассоциации высокомолекулярного спирта. В этом случае основными являются димеры спирта. Вместе с тем, в растворах присутствует



**Рис. 1.** Давление пара в системе 1-хлорбутан — этанол ( $x$ ) при температурах 278.15 (1), 303.15 (2) и 323.15 К (3). Линиями показаны результаты моделирования при выборе в качестве растворителя 1-хлорбутана

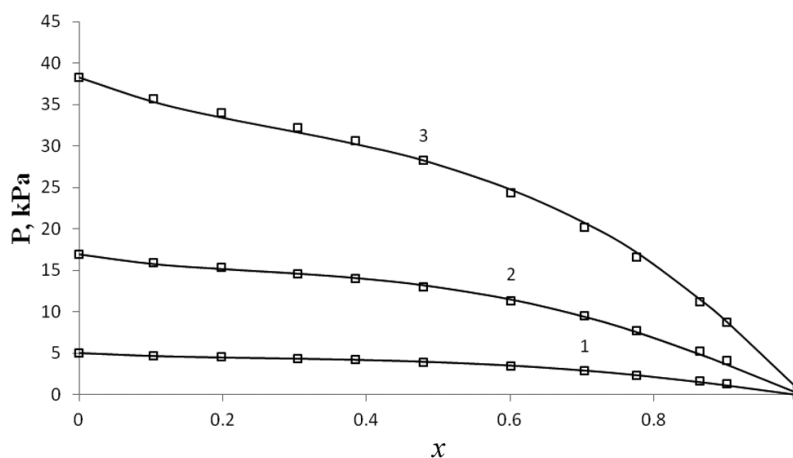
некоторое количество тримеров и тетрамеров, учет которых приводит к адекватному описанию экспериментальных данных.

С использованием уравнений двух вариантов модели по данным работы [6] проведен анализ равновесий в бинарных смесях 1-бутанола и 2-метил-2-пропанола с 1-бромбутаном. Результаты представлены в табл. 3.

Можно видеть, что в растворах 2-метилпропанола в 1-бромбутане основными ассоциатами являются димеры и тетрамеры, тогда как для растворов 1-бутанола характерно образование и промежуточных тримеров.

Во всех рассмотренных системах константы образования ассоциатов уменьшаются с ростом температуры, что характерно для систем с водородными связями.

Отметим, что качественные и количественные результаты данного исследования, выполненного в рамках модели ассоциации, учитывающей константы образования нестойких стехиометрических соединений, практически полностью совпадают с выводами, сделанными ранее [3] при использовании кластерной модели ассоциации. Так, во-первых, подтвердились выводы об ассоциации именно спиртов в этих системах, а, во-вторых,



**Рис. 2.** Давление пара в системе 1-хлорбутан — 1-гексанол (x) при температурах 278.15 (1), 303.15 (2) и 323.15 К (3). Линиями показаны результаты моделирования при выборе в качестве растворителя 1-хлорбутана

**Таблица 1.** Результаты моделирования зависимостей давления пара системы этанол — 1-хлорбутан от состава в предположении об образовании ассоциатов различного состава

Образование смесей ассоциатов типа B <sub>2</sub> и B <sub>3</sub>				Образование смесей ассоциатов типа B <sub>2</sub> , B <sub>3</sub> и B <sub>4</sub>			
T, К	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	σ, кПа	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	k <sub>4</sub>	σ, кПа
278.15	3.88	8.14	0.1	17.8	0	10.5	0.02
283.15	3.69	7.59	0.1	15.7	0	9.14	0.02
288.15	3.50	7.18	0.1	14.1	0	8.19	0.03
293.15	3.41	6.84	0.2	13.1	0	7.50	0.04
298.15	3.20	6.48	0.2	11.9	0	6.80	0.04
303.15	2.99	6.00	0.3	10.4	0	5.92	0.05
308.15	2.89	5.64	0.3	9.45	0	5.32	0.07
313.15	2.80	5.33	0.4	8.73	0	4.85	0.07
318.15	2.57	5.03	0.4	7.84	0	4.41	0.09
323.15	2.53	4.81	0.6	7.34	0	4.09	0.12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ АССОЦИАЦИИ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ...

**Таблица 2.** Результаты моделирования зависимостей давления пара системы 1-гексанол — 1-хлорбутан от состава в предположении об образовании ассоциатов различного состава

Образование смесей ассоциатов типа В <sub>2</sub> и В <sub>3</sub>				Образование смесей ассоциатов типа В <sub>2</sub> , В <sub>3</sub> и В <sub>4</sub>			
T, К	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	σ, кПа	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	k <sub>4</sub>	σ, кПа
278.15	9.14	1.38	0.02	10.4	0.38	0.65	0.02
283.15	8.50	1.35	0.02	9.94	0.15	0.77	0.01
288.15	8.46	1.13	0.03	9.44	0.30	0.53	0.02
293.15	7.46	0.99	0.03	8.36	0.18	0.51	0.02
298.15	7.13	0.81	0.04	7.99	0	0.51	0.03
303.15	6.24	0.70	0.04	6.93	0	0.43	0.02
308.15	5.70	0.55	0.04	6.23	0	0.33	0.02
313.15	5.29	0.44	0.04	5.65	0.06	0.23	0.03
318.15	4.90	0.35	0.05	5.21	0	0.21	0.02
323.15	4.58	0.26	0.06	4.80	0	0.16	0.04

**Таблица 3.** Результаты моделирования зависимостей давления пара в смесях 2-метил-2-пропанола и 1-бутанола с 1-бромбутаном от состава в предположении об образовании ассоциатов различного состава

Образование смесей ассоциатов типа В <sub>2</sub> и В <sub>3</sub>				Образование смесей ассоциатов типа В <sub>2</sub> , В <sub>3</sub> и В <sub>4</sub>			
T, К	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	σ, кПа	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	k <sub>4</sub>	σ, кПа
2-метил-2-пропанол — 1-бромбутан							
298.15	3.81	2.81	0.09	6.29	0	1.97	0.05
303.15	3.55	2.47	0.10	5.68	0	1.69	0.05
308.15	3.40	2.17	0.12	5.22	0	1.45	0.07
313.15	3.12	1.93	0.15	4.67	0	1.26	0.08
318.15	2.91	1.67	0.15	4.23	0	1.07	0.08
323.15	2.70	1.49	0.18	3.84	0	0.93	0.10
1-бутанол — 1-бромбутан							
T, К	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	σ, кПа	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	σ, кПа
278.15	6.30	4.70	0.02	10.5	1.31	2.84	0.01
288.15	5.83	3.93	0.01	7.30	2.66	1.00	0.01
293.15	5.36	3.73	0.03	8.33	1.03	2.08	0.01
298.15	5.09	3.38	0.03	7.54	1.08	1.72	0.01
303.15	4.77	3.15	0.04	7.10	0.90	1.66	0.01
308.15	4.60	2.86	0.07	7.43	0	2.05	0.03
313.15	4.56	2.48	0.09	6.94	0	1.72	0.04
323.15	4.45	1.90	0.12	6.16	0	1.25	0.07

количественные оценки среднего числа ассоциации спиртов при их мольной доле, равной единице, приведенные в [3], находятся в хорошем согласии со значениями, полученными в данной работе при использовании констант ассоциации.

### ВЫВОДЫ

Рассмотрены бинарные смеси полностью смешивающихся неэлектролитов, в неидеальность которых определяющий вклад вносит ассоциация одного из компонентов. В аналитическом виде обоснованы уравнения для коэффициентов активности компонентов. Установлено, что уравнения модели, параметрами которых являются константы образования кластеров различного состава, адек-

ватно описывают зависимости давления пара над растворами спиртов в галогенированных алканах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уейлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989. Т. 1. 302 с.
2. Сунцов Ю. К. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 1. С. 88—96.
3. Рудаков А. М., Скоробогатько Д. С., Сергиевский В. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 2. С. 147—151.
4. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Наука. Новосибирск, 1966. 502 с.
5. Martinez S., Garriga R., Perez P. I., et al. // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P.535.
6. Garriga R., Martinez S., Perez P., et al. // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 322.

---

*Рудаков Андрей Минович* — к.ф.-мат.н., доцент, НИЯУ МИФИ; тел.: (903) 5739114; e-mail: amrudakov@rambler.ru

*Митрофанов Михаил Сергеевич* — аспирант НИЯУ МИФИ; тел.: (903) 2497634, e-mail: mitrofanov\_mephi@mail.ru

*Сергиевский Валерий Владимирович* — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой, НИЯУ МИФИ; тел.: (916) 3283439; e-mail: vsereg@mail333.com

*Rudakov Andrey M.* — PhD (Phys.-Math.), associate professor, National Nuclear Research University; tel.: (903) 5739114; e-mail: amrudakov@rambler.ru

*Mitrofanov Mikhail S.* — the post graduate student, National Nuclear Research University; tel.: (903) 2497634, e-mail: mitrofanov\_mephi@mail.ru

*Sergievsky Valery V.* — grand PhD (Phys.-Math.), professor, chief of chair, National Nuclear Research University; tel.: (916) 3283439; e-mail: vsereg@mail333.com