

УДК 541.8

**РАСЧЕТ В РАМКАХ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АССОЦИАЦИИ РАСТВОРИМОСТИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В СМЕШАННЫХ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

© 2007 Е.Д. Тотчасов\*, М.Ю. Никифоров, Г.А. Альпер

*Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 23 июня 2006 г.*

Предложен метод расчета растворимости твердых веществ в смешанных неводных растворителях, основанный на использовании положений теории молекулярной ассоциации и простой решеточной модели (ASL=Associated Solution+Lattice). Метод позволяет проводить расчеты растворимости твердых тел в смешанных неводных растворителях, используя лишь параметры молекулярной ассоциации и величину энергии взаимодействия  $\omega_{AB}$ , определяемую из данных по фазовому равновесию в смешанном растворителе.

**Ключевые слова:** расчет растворимости, неводные растворители, антрацен, молекулярная ассоциация.

**ВВЕДЕНИЕ**

Интерес к исследованиям растворимости твердых неэлектролитов в смешанных растворителях в последнее время растет, в частности, в связи с переходом промышленности к использованию все более тяжелого углеводородного сырья, содержащего органические неэлектролиты с канцерогенными и мутагенными свойствами. Вместе с тем при наличии огромного экспериментального материала по растворимости твердых веществ в чистых растворителях соответствующие данные о смешанных растворителях имеются лишь для единичных систем, а теоретические методы предсказания растворимости недостаточно разработаны.

Теория молекулярной ассоциации [1] является одним из наиболее широко используемых подходов при изучении структуры растворов неэлектролитов. Ранее [2, 3] эта теория была нами использована для расчета некоторых свойств бинарных неэлектролитных систем.

**МЕТОДИКА РАСЧЕТА**

В данной работе предложен новый метод расчета растворимости твердых веществ в бинарных растворителях. Метод основан на использовании положений теории молекулярной ассоциации [1] и простой решеточной модели [4] (ASL=Associated Solution+Lattice) и может быть применен для расчета растворимости твердых тел в смешанных неводных растворителях в зависимости от состава растворителя. Использование положений простой решеточной модели позволяет обойтись всего лишь одним модельным параметром, если известна растворимость твердого вещества в чистых растворителях, что, на наш взгляд, является очень важным достоинством метода.

В рамках теории ассоциативных равновесий логарифм коэффициента активности можно представить в виде суммы химического  $(\ln\gamma_s)_{\text{chem}}$  и физического  $(\ln\gamma_s)_{\text{phys}}$  вкладов:

$$\ln\gamma_s = (\ln\gamma_s)_{\text{chem}} + (\ln\gamma_s)_{\text{phys}} \quad (1)$$

---

\* E-mail: gaa@isc-ras.ru

Для инертного растворенного вещества  $s$ , не образующего комплексов с молекулами смешанного растворителя  $A+B$ , на основе соотношений, приведенных в работе [ 5 ], получается формула

$$(\ln \gamma_s)_{\text{chem}} = \frac{\varphi_s}{x_s} + 1 - \frac{r_s}{r \cdot \chi}, \quad (2)$$

где  $x_s$ ,  $\varphi_s$  — мольная и объемная доли компонента  $s$  в смеси соответственно;  $r_s$  — объемный параметр компонента  $s$ ;  $r = r_A x_A + r_B x_B$ ;  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $r_A$ ,  $r_B$  — мольные доли и объемные параметры компонентов  $A$  и  $B$  соответственно;  $\chi$  — средняя степень ассоциации молекул в растворе:

$$\chi = \sum_{i,j} (i+j) x_{A,B}, \quad [1].$$

Мольные доли ассоциатов  $x_{A,B}$  находятся путем решения алгебраической системы уравнений материального баланса и закона действующих масс.

Физический вклад делится на два слагаемых:

$$(\ln \gamma_s)_{\text{phys}} = (\ln \gamma_s)_{\text{comb}} + (\ln \gamma_s)_{\text{res}}. \quad (3)$$

Комбинаторная составляющая (вклад от изменения энтропии при образовании смеси)  $(\ln \gamma_s)_{\text{comb}}$  подчиняется соотношению [ 6 ]:

$$(\ln \gamma_s)_{\text{comb}} = -\frac{z}{2} q_s \left[ \ln \left( \frac{\varphi_s}{\theta_s} \right) + 1 - \frac{\varphi_s}{\theta_s} \right]. \quad (4)$$

В простой решеточной модели остаточный вклад  $(\ln \gamma_s)_{\text{res}}$  (вклад от универсальных межмолекулярных взаимодействий) для трехкомпонентной системы выражается формулой [ 4 ]:

$$(\ln \gamma_s)_{\text{res}} = [z(\theta_A \theta_B \omega_{AB} + \theta_B \theta_S \omega_{BS} + \theta_A \theta_S \omega_{AS})] / RT. \quad (5)$$

В уравнениях (4) и (5)  $z=10$  — координационное число решетки;  $q_s$  — поверхностный параметр компонента  $s$ ;  $\theta_s$  — поверхностная доля компонента  $s$  ( $\theta_s = q_s x_s / (\sum q_i x_i)$ );  $\omega_{ij}$  — так называемая энергия взаимообмена

$$\omega_{ij} = u_{ij} - \frac{1}{2} u_{ii} - \frac{1}{2} u_{jj}, \quad (6)$$

где  $u_{ij}$  — энергия взаимодействия компонентов  $i, j$ . Принимается, что параметр  $\omega_{ij}$  не зависит от температуры, состава смеси, а также наличия в ней третьего компонента.

Соотношение (5) преобразуется к

$$(\ln \gamma_s)_{\text{res}} = z [(\theta_A + \theta_B)(\theta_B q_s \omega_{BS} + \theta_A q_s \omega_{AS}) - \theta_A \theta_B q_s \omega_{AB}] / RT. \quad (7)$$

Объединяя (2), (4) и (7), получаем:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_s = & \ln \frac{\varphi_s}{x_s} + 1 - \frac{r_s}{r \cdot \chi} - \frac{z}{2} q_s \left( \ln \frac{\varphi_s}{\theta_s} + 1 - \frac{\varphi_s}{\theta_s} \right) + \\ & + \frac{z}{RT} [(\theta_A + \theta_B)(\theta_B q_s \omega_{BS} + \theta_A q_s \omega_{AS}) - \theta_A \theta_B q_s \omega_{AB}]. \end{aligned} \quad (8)$$

Использование модели применительно к малорастворимому веществу позволяет перейти к пределу

$$\begin{aligned} \lim_{x_s \rightarrow 0} (\ln \gamma_s) - \ln \gamma_s^\infty = & \ln \frac{r_s}{r} + 1 - \frac{r_s}{r \cdot \chi} - \frac{z}{2} q_s \left( \ln \frac{r_s q}{q_s r} + 1 - \frac{r_s q}{q_s r} \right) + \\ & + \frac{z}{RT} [\theta_B q_s \omega_{BS} + \theta_A q_s \omega_{AS} - \theta_A \theta_B q_s \omega_{AB}]. \end{aligned} \quad (9)$$

Из общих термодинамических соотношений следует

$$(\ln x_s) = \frac{\mu_s - \mu_s^0}{RT} - \ln \gamma_s^\infty. \quad (10)$$

Величина  $\frac{\mu_s - \mu_s^0}{RT}$  является функцией температуры  $A(T)$ . От параметров  $\omega_{AS}$  и  $\omega_{BS}$  (см. формулу (9)) можно формально избавиться, воспользовавшись следующим приемом. Выражение  $\ln x_s$  для индивидуального растворителя имеет вид

$$\ln x_s = A(T) - (\ln \gamma_{s,i}^\infty)_{\text{comb}} - (\ln \gamma_{s,i}^\infty)_{\text{chem}} + \frac{zq_s}{RT} \omega_{s,i}. \quad (11)$$

Вычитая из  $\ln x_{s,AB}$  величину  $(\theta_A \ln x_{s,A} + \theta_B \ln x_{s,B})$ , получаем

$$\begin{aligned} \Delta_\theta \ln x_s &= \ln x_{s,AB} - \theta_A \ln x_{s,A} - \theta_B \ln x_{s,B} = \\ &= -\Delta_\theta (\ln \gamma_s^\infty)_{\text{comb}} - \Delta_\theta (\ln \gamma_s^\infty)_{\text{chem}} + \frac{z\theta_A \theta_B q_s}{RT} \omega_{AB}. \end{aligned} \quad (12)$$

Уравнение (12) содержит лишь один параметр  $\omega_{AB}$ , который может быть найден различными способами. Возможно использование для этой цели данных по парожидкостному равновесию в бинарных смесях, взаимной растворимости, предельных коэффициентов активности соответствующих компонентов и т.д.

Необходимая для оптимизации параметров межмолекулярных взаимодействий формула для логарифмов коэффициентов активности в бинарных смесях в рамках предлагаемой модели ASL имеет вид

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{\Phi_i^0 x_i} + r_i \left( \frac{1}{r_i \chi_i} - \frac{1}{r \chi} \right) - \frac{z}{2} q_i \left( \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + \frac{z}{RT} \theta_j^2 q_i \omega_{ij}. \quad (13)$$

Объемная доля мономеров  $A$  для жидкостей, образующих линейные цепочки ассоциатов, находится по соотношению

$$\Phi_A = \frac{\Phi_{A_1}}{(1 - K \Phi_{A_1})^2}. \quad (14)$$

Для чистого ассоциированного компонента:

$$\Phi_{A_1}^0 = \frac{2K + 1 - (1 + 4K)^{1/2}}{2K^2}. \quad (15)$$

В уравнениях (14) и (15)  $K$  — константа ассоциации в модели Кретчера—Вибе [7]. Согласно этой модели [7], молекулы ассоциированных жидкостей образуют цепочки ассоциатов любой длины ( $n \neq \infty$ ):  $A_n + A_1 \leftrightarrow A_{n+1}$ , причем константа ассоциации удовлетворяет соотношению  $K_n = [(n + 1/n) \cdot K]$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе были проведены расчеты растворимости  $x_s$  в рамках предлагаемой модели для пяти тройных систем типа алкан-1-ол (пропан-1-ол, бутан-1-ол) (A) —  $n$ -алкан ( $n$ -гексан,  $n$ -гептан,  $n$ -октан) (B) — антрацен (S) и системы бутан-1-ол (A) — метилциклогексан (B) — антрацен (S). Необходимые для расчетов данные по равновесию жидкость—пар взяты из работ [8—12]. Данные по константам ассоциации  $K$  взяты из работы [6], геометрическим параметрам  $r$  и  $q$  — из работ [5, 13] и приведены в табл. 1. Параметры модели ASL ( $\omega_{AB}$ ), определенные в настоящей работе, приведены для рассматриваемых систем в табл. 2.

На рисунке приведены расчетные и экспериментальные [14] значения растворимости  $x_s$  антрацена (S) в системах пропан-1-ол (A) —  $n$ -алкан ( $n$ -гексан,  $n$ -гептан,  $n$ -октан) (B) и в системе бутан-1-ол (A) — метилциклогексан (B) при  $T = 298,15$  К. Как показывает рисунок, расчет дает хорошее согласие с экспериментом.

Т а б л и ц а 1

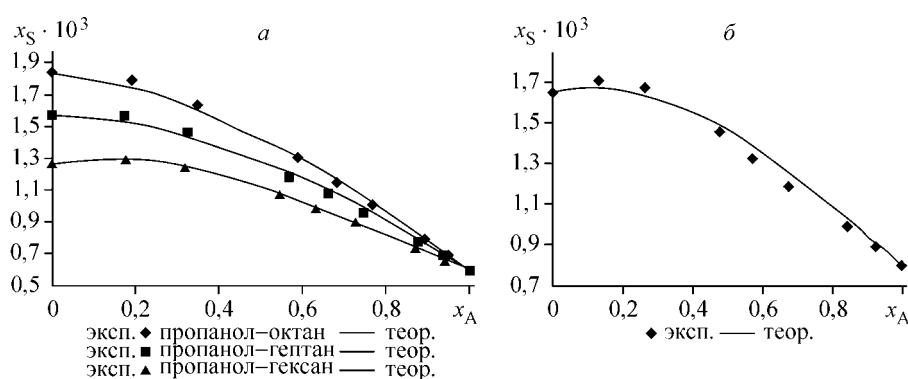
Параметры компонентов систем  
при  $T = 298,15$  К

Компонент	$K$ [6]	$r$	$q$
Пропан-1-ол	87,0	2,23 [5]	1,98 [5]
Бутан-1-ол	69,5	2,77 [5]	2,44 [5]
<i>n</i> -Гексан	—	3,61 [5]	3,09 [5]
<i>n</i> -Гептан	—	4,15 [5]	3,52 [5]
<i>n</i> -Октан	—	4,69 [5]	3,95 [5]
Антрацен	—	5,25 [13]	3,46 [13]
Метилциклогексан	—	3,72 [13]	2,83 [13]

Т а б л и ц а 2

Энергия взаимнообмена  $\omega_{AB}$  (Дж/моль) для систем  
алкан-1-ол (A) — алкан (B) в рамках модели ASL

Система	$\omega_{AB}$
Пропан-1-ол (A) — <i>n</i> -гексан (B)	36,11
Пропан-1-ол (A) — <i>n</i> -гептан (B)	37,17
Пропан-1-ол (A) — <i>n</i> -октан (B)	38,69
Бутан-1-ол (A) — <i>n</i> -гексан (B)	24,39
Бутан-1-ол (A) — <i>n</i> -гептан (B)	25,67
Бутан-1-ол (A) — <i>n</i> -октан (B)	25,00
Бутан-1-ол (A) — метилциклогексан (B)	20,73



Растворимость антрацена в системах пропан-1-ол (A) — *n*-алкан (B) (а) и бутан-1-ол (A) — метилциклогексан (B) (б) при  $T = 298,15$  К

В табл. 3 представлены расчетные и экспериментальные [14] значения растворимости  $x_s$  антрацена (S) в системах бутан-1-ол (A) — *n*-алкан (*n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан) (B) при  $T = 298,15$  К. Как показывают данные таблицы, метод обеспечивает хорошее согласие с экспериментом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен метод расчета растворимости твердых веществ в смешанных неводных растворителях, основанный на использовании положений теории молекулярной ассоциации и простой решеточной модели ASL. Достоинством метода является то, что он позволяет проводить расчеты растворимости твердых тел в смешанных неводных растворителях, используя лишь параметры молекулярной ассоциации и величину энергии взаимнообмена  $\omega_{AB}$ , определяемую из данных по фазовому равновесию в смешанном растворителе.

Т а б л и ц а 3

Растворимость антрацена в системах бутан-1-ол (A) — *n*-алкан (B) при  $T = 298,15$  К

$x_A$ , м.д.	$x_s \cdot 10^3$ (эксп.) [14]	$x_s \cdot 10^3$ (расч.)	$x_A$ , м.д.	$x_s \cdot 10^3$ (эксп.) [14]	$x_s \cdot 10^3$ (расч.)
Бутан-1-ол (A) — <i>n</i> -гептан (B) — антрацен (S)			Бутан-1-ол (A) — <i>n</i> -октан (B) — антрацен (S)		
0,0000	1,571	1,571	0,0000	1,838	1,838
0,1562	1,576	1,552	0,1645	1,828	1,778
0,2876	1,511	1,489	0,3070	1,725	1,672
0,5171	1,333	1,328	0,5368	1,467	1,446
0,6174	1,230	1,238	0,6384	1,346	1,324
0,7033	1,142	1,152	0,7313	1,207	1,203
0,8622	0,972	0,973	0,8738	0,998	0,998
0,9315	0,886	0,888	0,9325	0,892	0,901

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Дуров В.А. и др. Растворы неэлектролитов в жидкостях. – М.: Наука, 1989.
2. Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Лукьянчикова И.А., Альпер Г.А. // Журн. физ. химии. – 2000. – **74**, № 2. – С. 247 – 250.
3. Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А. // Журн. прикл. химии. – 2006. – **79**, Вып. 1. – С. 35 – 38.
4. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. – М.: Металлургия, 1990.
5. Nagata I. // Thermochim. Acta. – 1987. – **119**. – P. 357 – 368.
6. Brandani V., Evangelista F. // Fluid Phase Equilibria. – 1984. – **17**. – P. 281 – 302.
7. Heintz A. // Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. – 1985. – **89**, N 2. – S. 172 – 181.
8. Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Богомольный А.М. Равновесие жидкость—пар. – Л.: Химия, 1987.
9. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. Т. 1, 2. – М. – Л.: Наука, 1966.
10. Rodriquez V., Pardo J. // J. Chem. Eng. Data. – 1993. – **38**, N 3. – P. 350 – 352.
11. Hiaki T., Takahashi K., Kojima K. // Ibid. – 1995. – **40**, N 1. – P. 274 – 276.
12. Sipowska J., Wieczorek S. // J. Chem. Thermodyn. – 1980. – **12**. – P. 459 – 464.
13. Bondi A. // J. Phys. Chem. – 1964. – **68**, N 3. – P. 441 – 451.
14. Zvaigzne A.I., Teng I.-L., Acree W.E. // J. Chem. Eng. Data. – 1993. – **38**, N 3. – P. 389 – 392.