



На правах рукописи

Скоробогатько Дмитрий Сергеевич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ С ПОЛНЫМ
СМЕШЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ
ПРЕДСТАВЛЕНИЙ**

02.00.04 Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

24 ИЮН 2010

Москва – 2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» на кафедре «Общая химия»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сергиевский Валерий Владимирович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Щербаков Владимир Васильевич

доктор химических наук, профессор
Ершов Юрий Алексеевич

Ведущая организация: ФГУП НИИ химических реактивов и
особо чистых химических веществ
(ИРЕА)

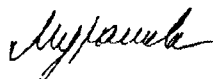
Защита состоится 9 июня 2010 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д.212.204.11 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в Малом актовом зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан

2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.212.204.11



Мурашова Н. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Растворы неэлектролитов широко используются при решении различных практических задач. Модели растворов необходимы для оптимизации многих химико-технологических процессов (нефтехимия, экстракция). Поэтому актуальным является развитие моделей реальных растворов, позволяющих проводить расчет ряда физико-химических свойств бинарных и многокомпонентных растворов.

Известные модели растворов основаны на различных представлениях о состоянии компонентов в растворе (электролит, неэлектролит, расплав). Они содержат эмпирические параметры, физический смысл которых часто выявлен в недостаточной мере, описывают экспериментальные данные не во всей области изменения концентрации компонентов. Также в моделях группового вклада (UNIFAC, DISQUAC, ASOG), наиболее часто используемых в настоящее время, необходимо знание таблиц параметров.

Значительное развитие получили модели, учитывающие процессы сольватации и ассоциации, протекающие в растворах на молекулярном уровне. В уравнениях таких моделей эти процессы обычно характеризуют числами сольватации и ассоциации, которые определяют по экспериментальным данным, полученным различными физико-химическими методами. Часто используемое допущение о постоянстве этих характеристик равновесий не позволяет описать термодинамические свойства систем с неограниченным смешением компонентов во всей области составов. В последние годы предложены модели, учитывающие тем или иным способом зависимости чисел сольватации и ассоциации от состава растворов.

Настоящая работа является частью систематических исследований, проводимых на кафедре химии НИЯУ МИФИ по исследованию и описанию свойств растворов на основе кластерных представлений.

Цель и задачи исследования. Целью данного исследования явилась разработка математической модели реальных растворов неэлектролитов с полным

смешением компонентов на основе кластерных представлений, учитывающей определяющие вклады сольватации и ассоциации в неидеальность растворов.

В соответствии с этой целью в работе решались следующие задачи:

- обоснование в аналитическом виде зависимостей термодинамических свойств (давление пара, коэффициенты активности, энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, плотность) бинарных растворов неэлектролитов с полным смешением компонентов;
- нахождение оценок параметров модели для предельных случаев систем с определяющим вкладом в неидеальность сольватации и ассоциации компонентов;
- сопоставление качества описания физико-химических свойств растворов с достигнутым при использовании широко известных моделей растворов.

Научная новизна работы.

1. Впервые обоснована кластерная модель реальных растворов неограниченно растворимых неэлектролитов, уравнения которой содержат в качестве эмпирических параметров числа нестехиометрической сольватации и ассоциации растворенного вещества, а также дисперсии распределений чисел сольватации и ассоциации по стехиометрическим числам.
2. Проведено математическое моделирование данных по равновесиям жидкость-пар для водных и неводных растворов неэлектролитов (свыше 200 систем 80 с отрицательным отклонением и 150 систем с положительным отклонением от закона Рауля).
3. Установлено, что зависимости параметров уравнений модели от природы неэлектролитов согласуются с данными, полученными различными физико-химическими методами о состоянии компонентов в бинарных растворах.
4. Показано, что качество описания экспериментальных данных уравнениями кластерной модели при использовании меньшего числа эмпирических параметров соответствует качеству описания уравнениями широко распространенных моделей (ван Лаара, Вильсона, NRTL, DISQUAC).

Практическая значимость работы состоит в том, что в ней систематизирован обширный экспериментальный материал по термодинамическим свойствам растворов. Выделены системы, для которых вклады сольватации или ассоциации в неидеальность являются определяющими. Уравнения модели могут быть использованы для описания термодинамических свойств неограниченно смешивающихся растворов неэлектролитов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Обоснование кластерной модели реальных растворов неограниченно растворимых неэлектролитов.
2. Методика определения параметров модели по экспериментальным данным.
3. Уравнения связи ряда термодинамических свойств растворов с концентрацией компонентов.

Личный вклад автора. Анализ литературных источников, выбор методов и объектов исследований с учетом их специфики. Планирование и проведение математического моделирования для более 200 бинарных растворов с различными типами межмолекулярных взаимодействий. Анализ полученных результатов для установления границ применимости кластерной модели.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на 9-ой Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Плес 2004), Научных сессиях МИФИ (2004 -2009 г.г.). По результатам работы опубликованы четыре статьи в рецензируемых журналах, (Инженерная физика, Конденсированные среды и межфазные границы, Журнал физической химии, Химическая технология).

Достоверность результатов работы подтверждается согласованием выводов о состоянии компонентов растворов с литературными данными, полученными различными физико-химическими методами исследования.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из 5 глав, выводов, библиографического списка, одного приложения. Работа изложена на 167 страницах, со-

держит 62 таблиц , 45 рисунков. Библиографический список включает 174 наименования научно-технической литературы.

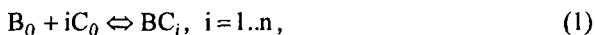
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность, цель и задачи диссертации, излагается новизна и практическая значимость полученных результатов.

В литературном обзоре приведены положения термодинамики растворов, рассмотрены различные модели, описывающие зависимости термодинамических функций от концентрации, температуры, давления. Эти модели отличаются принятыми допущениями о характере взаимодействий между компонентами, а также методами их учета. Отмечено, что в ряде случаев для описания термодинамических свойств некоторые модели используют эмпирические параметры с не всегда ясным физическим смыслом.

На основе кластерных представлений обоснование математических моделей сводится к учету изменения концентрации компонентов в результате образования кластеров за счет специфического взаимодействия растворенного вещества с молекулами растворителя (сольватация) и за счет молекулярной ассоциации. Эти взаимодействия приводят к изменению равновесия жидкость-пар. При доминировании эффектов сольватации наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля, а при доминировании ассоциации - положительные отклонения. При обосновании уравнений кластерной модели использовали допущение о том, что растворы образующихся при смешении компонентов кластеров являются идеальными ассоциированными. Рассматриваются предельные случаи доминирующих вкладов в неидеальность сольватации одного из компонентов при отрицательных отклонениях от закона Рауля, и ассоциации при положительных отклонениях. Предполагается произвольное распределение сольватов (ассоциатов) по стехиометрическим коэффициентам. Основные параметры модели - числа сольватации и ассоциации рассматриваются как математические ожидания дискретных распределений.

В общем случае процесс сольватации можно описать уравнением:



где «B», «C», - растворенное вещество и растворитель, i – количество молекул растворителя сольватирующих молекулу растворенного вещества, подстрочный индекс «0» обозначает мономер компонента бинарного раствора.

Среднее текущее число сольватации h определяется уравнением:

$$h = \frac{\sum_i i n_{B,i}}{\sum_i n_{B,i}}, \quad (2)$$

где $n_{B,i}$ количество вещества сольватов, h – математическое ожидание распределения сольватов по i . С использованием граничных условий для дискретного распределения сольватов установлено, что:

$$h = h_1 x_C^r, \quad (3)$$

где h_1 – число сольватации растворенного вещества при мольной доле $x_C = 1$, $r = D/h_1$, D – дисперсия распределения. С учетом соотношения Гиббса-Дюгема, в аналитическом виде получены следующие уравнения для коэффициентов активности компонентов, параметрами которых являются h_1 и D :

$$\ln f_B = \frac{h_1}{r} x_C^r (r(1-x_C) - 1) \quad (4)$$

$$\ln f_C = -h_1 x_C^{r-1} (1-x_C)^2 \quad (5)$$

Особенностью уравнений кластерной модели является возможность выбора в качестве растворителя любого из компонентов бинарного раствора. Так, при выборе компонента с индексом «C» в качестве растворителя описание экспериментальных данных проводили уравнениями:

$$P = P_C^0 \cdot x_C \cdot \exp(-h_1 \cdot x_C^{r-1} \cdot (1-x_C)^2) + P^0 \cdot x \cdot \exp\left(\frac{h_1}{r} \cdot x_C^r \cdot (r \cdot (1-x_C) - 1)\right) \quad (6)$$

$$G^E / RT = -h_1 \frac{x_C^r x_B}{r_1} \quad (7)$$

$$H^E = \Delta H_{st}^0 h_1 x_C^r \cdot (1-x_C) \quad (8)$$

$$S^E = R \frac{x_C^r x_B}{r_1} \left(h_1 + D_1 \frac{\Delta H_{st}^0}{RT} \right) \quad (9)$$

$$V^E = \Delta V_{st}^0 h_1 x_C^r (1 - x_C) \quad , \quad (10)$$

а при выборе компонента «С» в качестве растворенного вещества, уравнениями

$$P = P_C^0 \cdot x_C \cdot \exp\left(\frac{h_1}{r} \cdot (1 - x_C)^r \cdot (r \cdot x_C - 1)\right) + P^0 \cdot x \cdot \exp\left(-h_1 \cdot (1 - x_C)^{r+1} \cdot x_C^2\right) \quad (11)$$

$$G^E / RT = -h_1 \frac{x_B^r x_C}{r_1} \quad (12)$$

$$H^E = \Delta H_{st}^0 h_1 x^r x_C \quad (13)$$

$$S^E = R \frac{x_C x_B^r}{r_1} \left(h_1 + D_1 \frac{\Delta H_{st}^0}{RT} \right) \quad (14)$$

$$V^E = \Delta V_{st}^0 h_1 x^r x_C \quad , \quad (15)$$

где P – суммарное давление пара над раствором, G^E – энергия Гиббса, H^E – энтальпия смешения, V^E – избыточный объем, ΔH_{st}^0 , ΔV_{st}^0 изменение энтальпии и объема при протекании реакции (1), то есть при присоединении молекулы растворителя к сольвату.

Критериями, определяющими выбор растворителя, являются стандартные отклонения при описании экспериментальных данных уравнениями:

$$\sigma = \sqrt{\sum_{j=1}^v \left(Y_j^{\text{эксп}} - Y_j^{\text{мод}} \right)^2 / (v - b - 1)} \quad (16)$$

$$\sigma = \sqrt{\sum_{j=1}^v \left(\left(\frac{Y_j^{\text{эксп}} - Y_j^{\text{мод}}}{Y_j^{\text{эксп}}} \right) 100 \right)^2 / (v - b - 1)} \quad , \quad (17)$$

где v – количество экспериментальных точек, b – число эмпирических параметров в уравнении модели, $Y_j^{\text{эксп}} = P_j^{\text{эксп}}$, $G_j^{\text{эксп}}$, $H_j^{\text{эксп}}$, $V_j^{\text{эксп}}$.

Уравнения модели использованы для анализа состояния компонентов в бинарных системах с отрицательными отклонениями от закона Рауля (свыше

80 систем) по литературным экспериментальным данным. Полученные результаты в автореферате иллюстрируются при примере некоторых из них.

Диметилсульфоксид (ДМСО) – вода. Уравнения модели адекватно описывают зависимости от концентрации давления пара над растворами (рис. 1). Стандартные отклонения меньше при выборе в качестве растворителя воды. Числа гидратации с ростом температуры (диапазон 283.15K – 363.15K) убывают, что характерно при образовании компонентами водородной связи. С использованием найденных значений h_1 уравнения модели адекватно описывают зависимости избыточных термодинамических функций от концентрации (рис. 2,3). И в этом случае значения σ меньше при выборе в качестве растворителя воды. Разница в расчетах TS_1^E по уравнению кластерной модели и определению $TS_2^E = H^E - G^E - TS^E$ (где H^E и G^E – экспериментальные данные) составила 5% при выборе в качестве растворителя воды, и 30% для ДМСО (Рис. 2).

Этаноламины – вода. Этианоламины различного строения используются для абсорбции диоксида углерода и сероводорода из газовой фазы. Результаты анализа (рис. 4) свидетельствуют о том, что молекулярные кластеры в рассматриваемых смесях образуются за счет водородных связей. В пользу этого свидетельствует уменьшение значений чисел гидратации и дисперсий с ростом температуры. В ряду первичный, вторичный, третичный этаноламины наблюдается рост энтропийного вклада в энергетику гидратации. Значения ΔV_{st}^0 и ΔH_{st}^0 по абсолютной величине также возрастают с ростом степени замещения на атоме азота оснований. Таким образом, уравнения модели удовлетворительно описывают данные по термодинамическим свойствам смесей этаноламинов с водой во всей области составов. Меньшие расхождения между результатами расчета и экспериментальными данными получены при выборе в качестве растворителя воды.

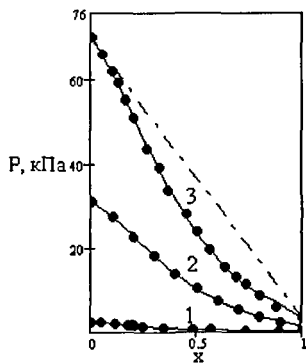


Рис. 1. Зависимости давления пара в системе ДМСО (x) – вода при 293.15 К (1), 343.15 К (2), 363.15 К (3). Сплошная линия – описание по уравнению кластерной модели (растворитель – вода)

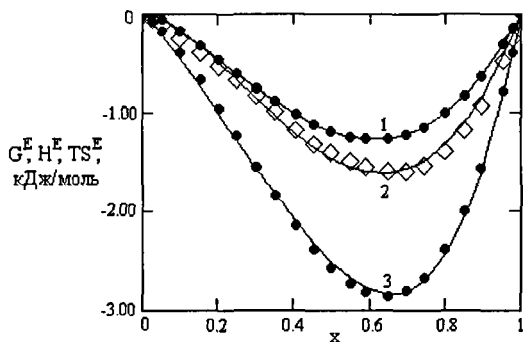


Рис. 2. Зависимости избыточных термодинамических функций от состава системы ДМСО – вода (x) при 298.15 К: 1 – G^E ; 2 – TS^E ; 3 – H^E . Линии – описание по уравнению кластерной модели (растворитель вода)

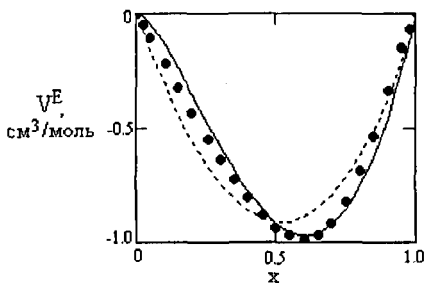


Рис.3. Зависимости избыточного объема от состава системы ДМСО – вода (x) при 298.15 К при описании уравнениями кластерной модели. Сплошная линия – растворитель вода, прерывистая – растворитель ДМСО. Точки - экспериментальные данные

Ди-п-пропиламин – 1-пропанол. Для этой системы уравнения модели адекватно описывают зависимость давления пара от концентрации (Рис. 5,6). Минимальные дисперсии (0.5-1.0%) получены при выборе в качестве растворителя

1-пропанола. Число сольватации закономерно уменьшается с ростом температуры, что характерно для систем с водородной связью. По температурной зависимости числа сольватации значение энтальпии найдено равным $-2,26$ кДж/моль. Это значение близко к литературным данным.

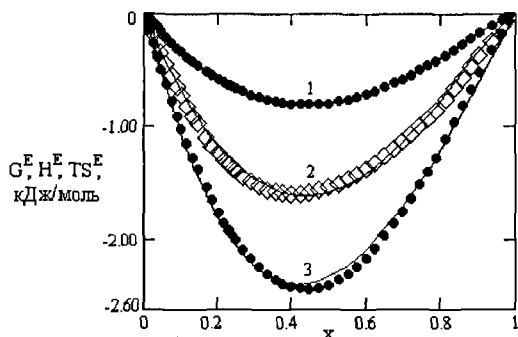


Рис. 4. Зависимости избыточных термодинамических функций от состава системы 2-аминоэтанол– вода при 298.15 К: 1 – G^E ; 2 – TS^E ; 3– H^E . Линии – описание по уравнениям кластерной модели

По данным описания равновесия сделан вывод, что молекулы амина сольватированы молекулами спирта за счет образования водородных связей. Установлено, что зависимости энергии Гиббса от концентрации лучше описываются уравнениями кластерной модели, чем уравнениями группового вклада (UNIFAC, DISQUAC, ERAS) и локального состава (NRTL). Рассчитаны составы азеотропов, отклонение от экспериментальных данных составляет 10%.

Пиридины – спирт. Проанализированы термодинамические свойства 12 систем: метанол – пиридин, метанол – 2-метилпиридин, метанол – 2,6-диметилпиридин, метанол – пиперидин, бутанол-2 - 3-метилпиридин, бутанол-2 – 2,6-диметилпиридин, пропанол-2 - 2-метилпиридин, пропанол-2 - 3-метилпиридин, 2-метилпропанол-1 - 2-метилпиридин, 2-метилпропанол-1 - 3-метилпиридин, 2-метилпропанол-2 - 2-метилпиридин, 2-метилпропанол-2 - 3-метилпиридин.

На примере системы метанол-пиридин (рис. 7), установлено, что погрешности описания при выборе в качестве растворителей оснований больше, чем

спиртов. Эта же тенденция подтверждается при описании зависимостей от состава энтальпий смешения и избыточных объемов.

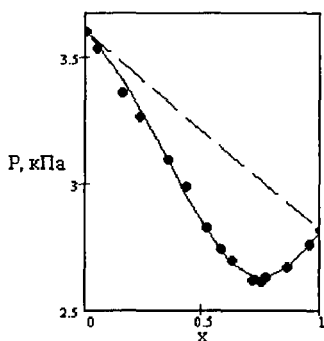


Рис. 5. Концентрационная зависимость от состава давления пара для системы дипропиламин – 1-пропанол (x) при 298.15 К

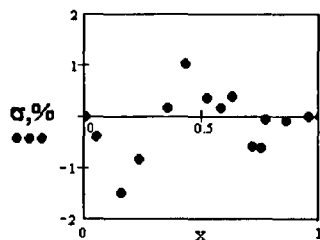


Рис. 6. Относительные отклонения результатов моделирования при различных составах системы дипропиламин – 1-пропанол (x) при 298.15 К

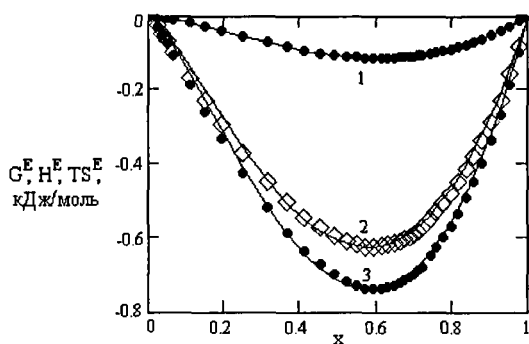


Рис. 7. Зависимости от состава избыточных термодинамических функций при 298.15 К для системы метанол – пиридин: 1 – G^E , 2 – TS^E , 3 – H^E . Линии – описание уравнениями кластерной модели, растворитель метанол.

В работе рассмотрен и ряд других бинарных систем. Сделан вывод, что в системах с отрицательными отклонениями от закона Рауля при выборе в качестве растворителя более ассоциированного компонента погрешности описания термодинамических свойств минимальны.

Эффекты доминирующего вклада ассоциации в неидеальность проанализированы с использованием тех же допущений. Процесс ассоциации можно описать уравнением:

$$B_0 + (i-1) \Leftrightarrow B_i \quad (18)$$

В рамках кластерной модели предполагается, что ассоциаты образуются за счет ассоциации растворенного вещества, растворитель присутствует в основном в виде мономеров. Среднее текущее число нестехиометрической ассоциации A определено уравнением:

$$A = \frac{\sum_i (i-1)n_{B,i}}{\sum_i n_{B,i}} \quad (19)$$

где $n_{B,i}$ количество вещества ассоциатов с числом частиц i . С использованием граничных условий для распределения ассоциатов, установлено, что $A = A_1 x_B^r$, где A_1 - предельное значение числа нестехиометрической ассоциации при $x_B = 1$, $r = D/A_1$.

Обоснованы следующие уравнения для коэффициентов активностей компонентов

$$\ln(f_C) = \ln(1 + Ax_B) \quad (20)$$

$$\ln(f_B) = \frac{A_1}{r} (1 + rx_C) x_B^r \quad (21)$$

Особенностью уравнений кластерной модели является возможность выбора в качестве растворителя любого из компонентов бинарной раствора. Так, при выборе компонента с индексом «С» в качестве растворителя описание экспериментальных данных проводили уравнениями:

$$P = P_C^0 \cdot x_C \cdot \exp\left(A_1 \cdot (1 - x_C)^{r+1}\right) + P^0 \cdot x \cdot \exp\left(\frac{A_1}{r} \cdot (1 + r \cdot x_C) \cdot (1 - x_C)^r\right) \quad (22)$$

$$H^E = -A_1 \Delta H_{st}^0 x \left(2(1 - x^r) + x^r \ln(x^r) - \frac{\mu}{A_1 r^2} (1 + x^r (\ln(x^r) - 1)) \right) \quad (23)$$

$$V^E = -A_1 \Delta V_{st}^0 x \left(2(1 - x^r) + x^r \ln(x^r) - \frac{\mu}{A_1 r^2} (1 + x^r (\ln(x^r) - 1)) \right) \quad (24)$$

а при выборе компонента «С» в качестве растворенного вещества, уравнениями

$$P = P_C^0 \cdot x_C \cdot \exp\left(\frac{A_1}{r} \cdot (1 + r \cdot (1 - x_C)) \cdot (x_C)^r\right) + P^0 \cdot x \cdot \exp(A_1 \cdot x_C^{r+1}) \quad (25)$$

$$H^E = -A_1 \Delta H_{st}^0 x \left(2(1 - x_C^r) + x_C^r \ln(x_C^r) - \frac{\mu}{A_1 r^2} (1 + x_C^r (\ln(x_C^r) - 1)) \right) \quad (26)$$

$$V^E = -A_1 \Delta V_{st}^0 x \left(2(1 - x_C^r) + x_C^r \ln(x_C^r) - \frac{\mu}{A_1 r^2} (1 + x_C^r (\ln(x_C^r) - 1)) \right) \quad (27)$$

где μ - третий центральный момент распределения, ΔH_{st}^0 , ΔV_{st}^0 изменение энтальпии и объема при протекании реакции (18), то есть при присоединении молекулы растворенного вещества к ассоциату.

Рассмотрены следующие системы с доминирующим вкладом ассоциации в неидеальность: спирт+алкан, алкен, галоидалкан, простой или сложный эфир.

Спирт – алкан. Термодинамические свойства проанализированы для 50 систем данного класса. Минимальные стандартные отклонения при описании и давления пара и избыточных свойств (энтальпия, плотность, энтропия) получены при выборе в качестве растворителя менее ассоциированного компонента. Числа ассоциации A_1 убывают с ростом температуры, увеличением размеров спирта и алкана. Проведен расчет термодинамических функций (энтальпия смешения, энтропия) для системы бутанол – гексан при $T = 298.15$ К (см. рис. 8). Отклонение от экспериментальных данных при расчете энтропии составляет 5%, при выборе в качестве растворителя гексана, что согласуется с результатами описания концентрационных зависимостей давления пара.

Подобные результаты получены и для других бинарных систем данного класса, а также для бинарных смесей спиртов с ароматическими углеводородами. Любопытно, что уравнения модели адекватно описывают знакопеременные зависимости избыточной энтропии (рис. 9).

Для сравнения проведено описание данных уравнениями модели ван Лаара, содержащими один эмпирический параметр. Установлено, что значения σ в 2-7 раз меньше, чем при использовании уравнения ван Лаара при выборе в качестве растворителя менее ассоциированного компонента.

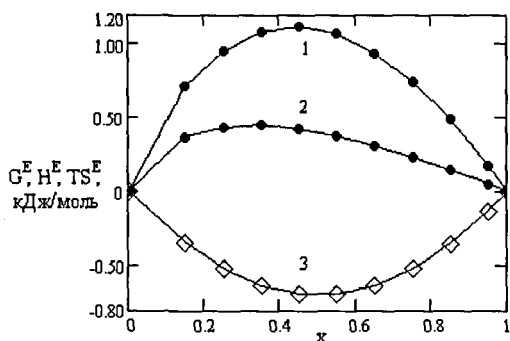


Рис. 8. Зависимости от состава избыточных термодинамических функций при 298.11 К для системы 1-бутанол (x) - гексан: 1 - G^E , 2 - H^E , 3 - TS^E Линии - описание уравнениями кластерной модели (растворитель гексан)

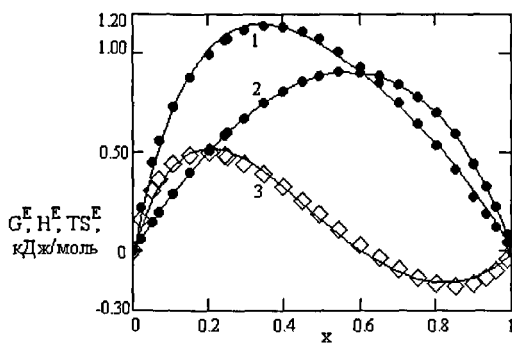


Рис. 9. Зависимости от состава избыточных термодинамических функций при 298.11 К для системы бутан-1-ол (x) - бензол: 1 - H^E , 2 - G^E , 3 - TS^E Линии - описание уравнениями кластерной модели (растворитель бензол)

Спирт – простой или сложный эфир. Для этих систем результаты описания термодинамических свойств также показывают, что минимальные значения σ имеют место при выборе в качестве растворителя менее ассоциированного компонента (эфира). Это иллюстрируется данными, приведенными в табл. 1.

Установлено, что для систем с ассоциацией одного из компонентов уравнения модели описывают равновесие жидкость – пар лучше моделей групповых

вкладов UNIFAC, DISQUAC и примерно на уровне моделей локального состава NRTL, UNIQUAC.

В общем случае неидеальность бинарных смесей неэлектролитов может быть обусловлена и сольватацией, и ассоциацией. Для таких систем, рассмотренных в работе, главным образом, на примере смесей воды с сульфоланом и ацетонитрилом, значения σ при описании зависимости от концентрации давления пара невелики. В то же время, качество описания избыточных термодинамических функций неудовлетворительно (табл. 1).

Таблица 1. Значения относительных стандартных отклонения при $T=298.15$ К

Растворитель	$\sigma_P, \%$	$\sigma_H, \%$	$\sigma_S, \%$
гексан – 1-бутанол			
гексан	3.6	4.8	2.5
бутан-1-ол	6.4	14.9	12.7
бензол – 1-бутанол			
бензол	1.0	9.2	7.8
бутан-1-ол	3.1	15.7	14.8
диметилвый эфир (ДМЭ) - метанол			
ДМЭ	1.7	6.3	5.2
метанол	1.1	12.9	10.2
диметилвый эфир - этанол			
ДМЭ	0.9	1.2	2.9
этанол	2.2	7.3	12.5
вода - сульфолан			
вода	1.8	10.8	17.1
сульфолан	2.6	11.6	24.2
вода - ацетонитрил			
ацетонитрил	2.6	21.2	24.7
вода	1.2	17.7	18.2

Для ряда систем, рассмотренных в диссертации, в исходных литературных источниках приведены результаты расчета избыточных энергий Гиббса, полученные с учетом неидеальности паровой фазы. Было установлено, что учет неидеальности паровой фазы с использованием поправочных коэффициентов Баркера мало сказывается на величине параметров модели и стандартных отклонений.

Выводы

1. Разработана модель растворов бинарных растворов неэлектролитов с полным смешением компонентов, основанная на предположении об образовании в смешанных растворителях стехиометрических кластеров переменного состава. Проведен анализ двух предельных случаев: доминирующего вклада сольватации в неидеальность бинарного раствора при отрицательных отклонениях от закона Рауля, и доминирующего вклада ассоциации при положительных отклонениях.

2. В рамках модели идеальных ассоциированных растворов, предполагающей существование термодинамического равновесия между кластерами и мономерами компонентов, найдены решения уравнения Гиббса-Дюгема. В аналитическом виде получены уравнения, описывающие зависимости активности компонентов, а также избыточных термодинамических функций (энергия Гиббса, энтальпия смешения, избыточный объем, энтропия) от концентрации компонентов.

3. Эмпирическими параметрами уравнений модели являются числа сольватации и ассоциации, а также их дисперсии. Их значения предложено оценивать по экспериментальным данным равновесия жидкость – пар. На примере большого количества систем установлено, что уравнения модели адекватно описывают экспериментальные данные. Показано, что качество описания данных близко к полученному при использовании популярных моделей растворов, как NRTL и UNIFAC при меньшем числе параметров.

4. Уравнения модели симметричны относительно выбора растворителя. Установлено, что погрешности описания равновесий жидкость – пар для систем с отрицательными отклонениями от закона Рауля уменьшаются при выборе в качестве растворителя более ассоциированного компонента, а для систем с положительными отклонениями от закона Рауля – менее ассоциированного компонента. При таком выборе растворителя достигается адекватное описание зави-

симостей от состава смесей энтальпий смещения, избыточных объемов и избыточной энтропии.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Рудаков А. М., Скоробогатько Д.С., Сергиевский В. В. Молекулярная ассоциация в бинарных смесях спирт – алифатический углеводород по данным равновесия жидкость – пар // Инженерная физика, — 2007. — № 2. — С. 32-35.
2. Рудаков А. М., Скоробогатько Д.С., Сергиевский В. В. Описание равновесий жидкость – пар для бинарных смесей спирт – органический растворитель // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2007. — Т. 9. — № 2 — С. 147-151.
3. Сергиевский В. В., Скоробогатько Д.С., Рудаков А. М. Моделирование термодинамических свойств системы диметилсульфоксид – вода на основе кластерных представлений // Журнал физической химии 2010, Т.84, № 3, С. 412-417.
4. Сергиевский В. В., Скоробогатько Д.С., Рудаков А. М. Моделирование термодинамических свойств бинарных смесей алканоламинов с водой // Журнал химической технологии 2010, №4.
5. Скоробогатько Д.С., Рудаков А. М., Сергиевский В. В. Термодинамика бинарных смесей ди-*n*-пропиламина с *n*-пропанолом // В кн.: Научная сессия МИФИ. Сб. научных трудов. — 2006. —Т.9. — С. 171-172.
6. Скоробогатько Д.С., Рудаков А. М., Сергиевский В. В. Исследование ассоциации алифатических спиртов в галоидбутанах по данным равновесия жидкость-пар // В кн.: Научная сессия МИФИ. Сб. научных трудов. М.: МИФИ. — 2006. —Т. 9. —С. 173-174.
7. Скоробогатько Д.С., Рудаков А. М., Сергиевский В. В. Моделирование концентрационных зависимостей давления пара над бинарными смесями ацетонитрила с донорами протонов // В кн.: Научная сессия МИФИ — 2006. — Т. 9. — С. 175-176.

8. Скоробогатько Д.С., Рудаков А. М. Термодинамика бинарных смесей 3,5-лутидина с алканами // Научная сессия МИФИ-2007. Сб. научных трудов. М.: МИФИ. —2007. — Т. 9. — С. 146-148.
9. Скоробогатько Д.С., Рудаков А. М. Моделирование концентрационных зависимостей давления пара и энтальпии смешения для бинарных смесей диметилсульфоксид - вода // В кн.: Научная сессия МИФИ-2009 (12 Московская международная телекоммуникационная конференция студентов и молодых ученых – Молодежь и Наука). М.: МИФИ. 2009. Т. 1. С. 100-101.
10. Скоробогатько Д.С., Рудаков А. М. Моделирование концентрационных зависимостей давления пара и энтальпии смешения для бинарных смесей диметилэфир – n-спирт // В кн.: Научная сессия МИФИ-2009 (12 Московская международная телекоммуникационная конференция студентов и молодых ученых – Молодежь и Наука). М.: МИФИ. 2009. Т. 1. С. 102-103.

Подписано в печать 05.05.2010 г.
Тираж 100 экз. Заказ № 1131
Отпечатано в типографии «Алла Принт»
Тел. (495) 621-86-07, факс (495) 621-70-09
www.allaprint.ru
