

Ю. Я. Фиалков, В. Ю. Горбачев

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ИХ СОСТАВЛЯЮЩИХ АДДАТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМАХ *

Предложен подход, позволяющий по политермам экстенсивных и интенсивных свойств двойных жидких систем, а также диэлектрической проницаемости, рассчитывать энтальпию и энтропию процесса аддакативного взаимодействия, а также составляющие этих термодинамических характеристик: ковалентную, электростатическую и температурную.

В двойной жидкой системе А—В, в которой образуется эквимолекулярный аддукт



с конечной константой равновесия

$$K = N_{AB}/(N_A N_B), \quad (2)$$

где N_i — истинная (не аналитическая) молярная доля соответствующего участника равновесия (1), количество молей p аддукта АВ, образовавшегося из одного моля исходной смеси, связано с константой равновесия и аналитической молярной долей x соотношением [1]:

$$p = 0.5 \left\{ 1 - \left[1 - 4 K x (1-x) / (K+1) \right]^{0.5} \right\}; \quad (3)$$

В уравнении (2):

$$N_{AB} = \frac{p}{1-p}; \quad N_A = \frac{x-p}{1-p}; \quad N_B = \frac{1-x-p}{1-p}. \quad (4)$$

Общая теория влияния растворителя на химическое равновесие [2] показывает, что константа равновесия помимо энергии специфической сольватации, в данном случае ковалентной составляющей энергии взаимодействия процесса (1), определяется также и электростатической составляющей, то есть зависит от диэлектрической проницаемости среды. Таким образом, в общем случае $p = f(x, K, \epsilon)$ и, соответственно,

$$K = \varphi(x, p, \epsilon, T). \quad (5)$$

Величина отклонения от молярно-долевой аддитивности экстенсивного свойства (например, молярного объема, θ) связана с величиной выхода продукта реакции и, следовательно, в соответствии с (3) — константой равновесия уравнением [1]:

$$\Delta y = p L, \quad (6)$$

где $L = u_{AB} - u_A - u_B$.

Связь величины отклонения от молярно-долевой аддитивности интенсивного свойства (например, логарифма динамической вязкости, $\ln \eta$) с величиной выхода передается уравнением

$$\Delta y = p \frac{(u_A - u_B)x + u_{AB} - u_A}{1-p}. \quad (7)$$

В уравнениях (6) и (7) для каждого данного состава x содержится по два неизвестных: константа равновесия, входящая в выражение для выхода продукта реакции (3), и величина свойства аддукта u_{AB} . Поскольку в соответствии с (5) константа равновесия изменяется с изменением диэлек-

* Работа финансирована Международной Соросовской программой поддержки образования в области точных наук ISSEP.

трической проницаемости, то есть с изменением состава x , невозможно составить систему уравнений, позволяющих определять величину u_{AB} и величину константы равновесия в бинарной смеси каждого состава.

Эта задача может быть решена следующим образом. Поскольку бинарный растворитель А—В, в котором устанавливается равновесие (1), может считаться по отношению к участникам равновесия условно-универсальной средой [2], для таких процессов соблюдается экспоненциальная зависимость константы равновесия от обратной диэлектрической проницаемости:

$$\ln K = \frac{\alpha}{\varepsilon} + \beta. \quad (8)$$

С учетом этого выражения уравнения (6) и (7) содержат три неизвестных параметра: u_{AB} , α и β . Нахождение этих параметров может быть осуществлено методом минимизации функции:

$$F(u_{AB}, \alpha, \beta) = \sum_{i=1}^n \left[\Delta y_{\text{экс},i} - \Delta y(u_{AB}, \alpha, \beta)_{\text{рас},i} \right]^2, \quad (9)$$

где n — число экспериментальных точек; $\Delta y(u_{AB}, \alpha, \beta)_{\text{рас},i}$ — рассчитанная по уравнению (6) или (7) величина отклонения свойства для i -го значения ε и заданных значений параметров u_{AB} , α и β . Параметр u_{AB} является линейным для уравнений (6) и (7) и может быть легко рассчитан по серии экспериментальных значений методом наименьших квадратов при фиксированных значениях остальных параметров. Таким образом, задача сводится к минимизации функции (9) по двум переменным. Параметры, соответствующие минимальному значению функции (9), являются искомыми значениями величин u_{AB} , α и β . Для минимизации функции (9) был применен метод симплексов [3]. Программа нахождения значений u_{AB} , α и β была реализована на языке ANSI C.

Обработка экспериментального материала по плотности, вязкости и диэлектрической проницаемости для систем, образованных неассоциированными компонентами, данные по которым была взяты в основном из справочных изданий [4, 5], показала, что зависимость (5) с удовлетворительной точностью передается уравнением [2, с. 62]

$$\ln K = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{b_0}{\varepsilon} + \frac{b_1}{\varepsilon T}. \quad (10)$$

Коэффициенты уравнения (10) для некоторых двойных жидких систем приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1
Коэффициенты уравнения (10)

Система	a_0	$-a_1$	$-b_0$	$b_1 \cdot 10^{-4}$
Этилендиамин—анилин *	2.98	1502	52.57	2.166
Хлороформ—диметилсульфоксид *	5.52	2377	325.5	12.24
Диметоксизтан—пропиленкарбонат [6]**	-0.78	-112	163.2	6.496

* Рассчитано по $\Delta \ln \eta$; ** по $\Delta \theta$.

Как показано в [2, с. 190–191], величины ковалентных и электростатической составляющих термодинамических характеристик химического равновесия в растворе связаны с коэффициентами уравнения (10) следующим образом:

$$\Delta H_{\text{ков}} = -R a_1; \quad \Delta H_{\text{елст}} = -\frac{R b_1}{\varepsilon}; \quad \Delta S_{\text{ков}} = R a_0; \quad \Delta S_{\text{елст}} = \frac{R b_0}{\varepsilon}. \quad (11)$$

При этом истинные, то есть не зависящие от температурного изменения диэлектрической проницаемости, так называемые температурные составляющие термодинамических характеристик процессов в растворах [2], равны:

$$\Delta H_T = \Delta H_{kov} + \Delta H_{elst} ; \quad \Delta S_T = \Delta S_{kov} + \Delta S_{elst} . \quad (12)$$

Поскольку задачей работы является обоснование принципиальной возможности определения термодинамических характеристик по изотермам и политермам свойств двойных жидких систем, мы не будем останавливаться на особенностях термодинамики равновесия в конкретных системах. Отметим только, что приводимые в табл. 2 термодинамические величины и характер их изменения с варьированием состава растворителя, а также величины характеристической температуры θ находятся в полном согласии с общими закономерностями влияния растворителя на термодинамику образования аддуктов [7].

Т а б л и ц а 2

Термодинамические характеристики процесса образования аддуктов в двойных жидких системах (ΔH , кДж/моль; ΔS , Дж/(моль·К))

Система	Диапазон ϵ	Составляющие термодинамических характеристик						θ , К
		ΔH_{kov}	ΔS_{kov}	$-\Delta H_{elst}$	$-\Delta S_{elst}$	$-\Delta H_T$	$-\Delta S_T$	
ЭДА—АН	7—13	12.5	24.8	26—13	62—34	13—1.3	38—9	412
ХЛ—ДМСО	10—40	19.8	45.9	101—25	270—68	82—5.6	224—22	376
ДМЭ—ПК	10—60	-0.9	-6.5	90—54	136—23	55—10	142—29	398

РЕЗЮМЕ. Запропоновано підхід, що дозволяє по політермах екстенсивних та інтенсивних властивостей подвійних рідких систем, а також діелектричної проникливості, розрахувати ентальпію та ентропію процесу адаптаційної взаємодії, а також складових цих термодинамічних характеристик: ковалентну, електростатичну та температуру.

SUMMARY. An approach, that permits by using of polyterms of extensive and intensive properties of binary liquid systems and permittivity calculating of entropy and enthalpy of addition interaction, has ben proposed. The approach allows calculating of the parts of the thermodynamics characteristics: covalent, electrostatic and temperature.

1. Филалков Ю. Я. Физико-химический анализ жидких систем и растворов. -Киев: Наук. думка, 1992.
2. Филалков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990.
3. Melder J. A., Mead R. // Computer Journal. -1965. -7. -P. 308.
4. Крестов Г. А., Афанасьев В. Н., Ефремова Л. С. Физико-химические свойства бинарных растворителей: Справочник. -Л.: Химия, 1988.
5. Ахладов Я. Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. -М.: Наука, 1977.
6. Горбачев В. Ю. Деп. В ГНТБ Украины 05.12.94 № 2299-Ук94. -Киев, 1984.
7. Филалков Ю. Я. // Журн. хим. физики. -1992. -11, № 5. -С. 599—607.

Национальный технический университет Украины
"Киевский политехнический институт"

Поступила 07.08.97