

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ АССОЦИАЦИЯ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ И Н-СПИРТОВ

Рудаков А. М., Глаголева М. А., Липанова Н. В., Хмелевская Н. Д.,  
Скоробогатко Д. С.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва (115409, г. Москва, Каширское ш., 31), e-mail: amrudakov@rambler.ru*

В рамках кластерной модели молекулярной ассоциации и с использованием теории идеальных ассоциированных растворов обоснованы уравнения зависимостей от концентрации термодинамических свойств (коэффициенты активности компонентов, избыточные термодинамические функции, давление пара) для бинарных смесей неэлектролитов, проявляющих положительные отклонения от закона Рауля. Основными параметрами уравнений модели является число ассоциации  $A_1$  и дисперсия распределения кластеров по стехиометрическим числам, которые рассчитываются по данным об общем давлении пара над растворами. Уравнение модели использовано для описания термодинамических свойств бинарных смесей алифатических эфиров со спиртами. Сделан вывод, что неидеальность исследованных бинарных смесей обусловлена, главным образом, молекулярной ассоциацией спиртов. Установлено, что в диметилефире значения  $A_1$  и  $D$  закономерно уменьшаются с ростом молекулярной массы спирта, что согласуется с общими закономерностями ассоциации спиртов.

Ключевые слова: давление пара, алифатический эфир, н-спирт, молекулярная ассоциация, термодинамические функции.

## MOLECULAR ASSOCIATION IN BINARY MIXES OF ALIPHATIC ETHERS AND 1-ALCOHOLS

Rudakov A. M., Glagoleva M. A., Lipanova N. V., Khmelevskaya N. D., Skorobogatko D. S.

*National Research Nuclear University "Moscow Engineering Physics Institute" Moscow, 115409, Kashirskoe sh, 31, e-mail: vsereg@mail333.com*

In frameworks the cluster model of molecular association and the ideal associated solutions theory are proved the equations of the dependences on concentration of the thermodynamic properties (a component coefficient activities, the excess thermodynamic functions, vapour pressure) for binary mixes nonelectrolytes, showing positive deviations from the Raoult's law). The key parameters of the model equations are the association number  $A_1$  and  $D$  dispersion of cluster distributions on stoichiometrical numbers which the pair above solutions pays off on the data on the general(common) pressure. The equations of model it is used for the description of the thermodynamic properties binary mixes aliphatic ethers with alcohols. The conclusion is made, that nonideality the investigated binary mixes is caused, mainly, by molecular association of alcohols. It is established, that in a dimethyl ether the values  $A_1$  and  $D$  decrease with growth of molecular weight of alcohol.

Key words: thermodynamic function, aliphatic ether, 1-alcohols, molecular association.

### Введение

Добавки эфиров и спиртов к моторному топливу широко используются для повышения октанового числа. Поэтому значительное внимание в литературе уделяется изучению равновесного давления пара тройных систем спирт – эфир - алкан и соответствующих бинарных подсистем [1,4–9]. Смеси низкомолекулярных спиртов и эфиров неограниченно смешиваются друг с другом и проявляют положительные отклонения от закона Рауля. Можно полагать, что неидеальность этих смесей определяется ассоциацией спирта.

В предыдущих работах [2,3] была обоснована кластерная модель водных растворов гидрофильных неэлектролитов. В ее основу было положено предположение об образовании при

взаимодействии между молекулами неэлектролита и воды кластеров, состав которых зависит от концентрации раствора. Получены уравнения, учитывающие зависимость чисел гидратации от концентрации и адекватно описывающие различные термодинамические свойства растворов. Целью настоящей работы явилось обоснование уравнений для описания термодинамических свойств бинарных смесей органических растворителей с одним ассоциированным компонентом. Проверку адекватности полученных уравнений экспериментальным данным различных авторов [6,7] проводили на примере описания свойств бинарных смесей эфиров со спиртами.

### Теоретическая часть

Рассмотрим раствор двух полностью смешивающихся неэлектролитов с положительными отклонениями от закона Рауля. В ряде случаев подобное поведение смесей обусловлено молекулярной ассоциацией одного из компонентов, который определим как растворенное вещество. В общем случае ассоциация приводит к образованию химически нестойких стехиометрических кластеров растворенного вещества, содержащих различное число ассоциированных молекул ( $i$ ). Соответствующий процесс отвечает реакции



Число молекул, присоединившееся к произвольно выбранной молекуле в кластере, определим выражением:

$$A_i = i - 1, \quad (2)$$

где  $A_i$  – число стехиометрической ассоциации. Присутствие в растворе кластеров с различным стехиометрическим составом равносильно утверждению о существовании распределения кластеров по стехиометрическим числам ассоциации. Математическое ожидание этого распределения по определению определяется соотношением:

$$A = \frac{\sum_i A_i n_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i A_i x_i}{\sum_i x_i}, \quad x_i = \frac{n_i}{n_s^0 + n}, \quad (3)$$

где  $x_i$  и  $n_i$  – мольная доля и количество растворенного вещества, содержащего  $i$  молекул в кластере,  $n = \sum_i n_i$  – суммарное количество растворенного вещества,  $n_s^0$  – количество чистого растворителя в одном килограмме, моль.

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

$$k_i = \frac{x_i}{x_0^i}. \quad (4)$$

Из (3) и (4) следует, что:

$$A = \frac{\sum A_i k_i x_0^{A_i}}{\sum k_i x_0^{A_i}}, \quad (5)$$

где  $x_0$  – мольная доля мономеров растворенного вещества.

После логарифмирования и дифференцирования (5) получим:

$$\frac{d \ln A}{d \ln x_0} = \frac{D}{A}, \quad (6)$$

где  $D$  – дисперсия распределения кластеров по числам ассоциации. Разложение правой части (6) в ряд по степеням  $x_0$  при ограничении нулевым приближением дает:

$$\frac{d \ln A}{d \ln x_0} = r, \quad r = \frac{D_1}{A_1}, \quad (7)$$

где  $D_1 = D(x = 1)$  и  $A_1 = A(x = 1)$  – дисперсия и среднее распределение кластеров по числам ассоциации в стандартном состоянии при  $x = 1$ . Интегрирование (7) в интервале  $(x_0^0, x_0)$ , где  $x_0^0$  – мольная доля мономеров растворенного вещества при  $x = 1$ , приводит к

$$A = A_1 \left( \frac{x_0}{x_0^0} \right)^r. \quad (8)$$

Для мольной доли растворенного вещества справедливо  $x = \sum_{i=0}^{\infty} k_i x_0^{i+1}$ . Если предполо-

жить, что присоединение любой молекулы растворенного вещества к кластеру характеризуется одной и той же константой равновесия  $k$ , то путем простых преобразований получим:

$$x_0 = \frac{x}{1 + kx} \quad \text{и} \quad x_0^0 = \frac{1}{1 + k}. \quad (9)$$

Из (9) следует, что при  $x \approx 1$   $(x_0/x_0^0) \approx x$ . Тогда из (8) имеем:

$$A = A_1 x^r. \quad (10)$$

Пусть для приготовления раствора было взято  $n_s$  моль растворителя и такое количество  $N$ , моль, мономерных молекул растворенного вещества, что после наступления равновесия в растворе оказалось  $n$  моль различных кластеров растворенного неэлектролита. Очевидно, что  $N = n(1+A)$ . В этом случае для коэффициента активности растворителя  $f_s$  будет справедливо:

$$\ln\left(f_s \cdot \frac{n_s}{n_s + n}\right) = \ln\left(\frac{n_s}{n_s + n(1 + A)}\right). \quad (11)$$

После простых преобразований имеем:

$$\ln(f_s) = \ln(1 + Ax), \quad (12)$$

или, учитывая (10) и малую по сравнению с 1 величину  $Ax$ , находим:

$$\ln(f_s) = A_1 x^{r+1}. \quad (13)$$

Принимая во внимание связь между коэффициентами активности уравнением Гиббса – Дюгема, после простых преобразований для коэффициента активности растворенного вещества  $f$  находим:

$$\ln(f) = \frac{A_1}{r} (1 + rx_s) x^r. \quad (14)$$

В свою очередь определение избыточной мольной энергии Гиббса и соотношения (13) и (14) позволяют записать:

$$G_m^E = RT \frac{A_1}{r} x (1 - x^r) \quad (15)$$

Подставляя (15) в уравнение Гиббса – Гельмгольца, для избыточной мольной энтальпии находим:

$$H_m^E = -RT^2 x \left( \frac{1 - x^r}{r} \frac{\partial A_1}{\partial T} - A_1 \frac{1 + x^r (\ln(x^r) - 1)}{r^2} \frac{\partial r}{\partial T} \right). \quad (16)$$

В случае, когда  $D_1$  зависит от  $T$ , с использованием определения дисперсии дискретного распределения получим:

$$H_m^E = -A_1 \Delta H_{st}^o x \left( 2(1 - x^r) + x^r \ln(x^r) - \frac{\xi_1}{A_1 r^2} (1 + x^r (\ln(x^r) - 1)) \right), \quad (17)$$

где  $\Delta H_{st}^o$  – изменение стандартной мольной энтальпии при присоединении молекулы неэлектролита к кластеру,  $\xi_1$  – величина третьего центрального момента распределения кластеров по стехиометрическим числам ассоциации в стандартном состоянии.

Для избыточного мольного объема в соответствии с его определением получено следующее выражение:

$$V_m^E = -A_1 \Delta V_{st}^o x \left( 2(1 - x^r) + x^r \ln(x^r) - \frac{\xi_1}{A_1 r^2} (1 + x^r (\ln(x^r) - 1)) \right), \quad (18)$$

$\Delta V_{st}^0$  – изменение стандартного мольного объема, сопровождающее присоединение молекулы неэлектролита к кластеру. В предположении об идеальности паровой фазы с использованием (13) и (14) можно записать следующее выражение для давления пара над раствором:

$$P = P_s^0 x_s \exp(A_1(1 - x_s)^{r+1}) + P^0 x \exp\left(\frac{A_1}{r}(1 + rx_s) \cdot x^r\right), \quad (19)$$

где  $P_s^0$  и  $P^0$  – давление насыщенного пара над чистыми – растворителем и растворенным веществом, соответственно. Полученные уравнения использованы для описания литературных экспериментальных данных [6,7,10] по общему давлению пара и избыточным свойствам бинарных смесей спирт – эфир. При описании этих данных минимизацию проводили с использованием стандартных отклонений  $\sigma$ :

$$\sigma = \sum_{v=1}^n \left( (Y_{i,\text{exp}}^E - Y_{i,\text{calc}}^E)^2 / (v - b - 1) \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (20)$$

где  $Y^E$  – избыточное термодинамическое свойство или давление пара,  $v$  – количество экспериментальных точек,  $b$  – число эмпирических параметров в уравнении.

### Результаты и обсуждение

Описание концентрационных зависимостей различных свойств проведено при выборе в качестве растворителя любого из компонентов смесей. Установлено, что минимальные значения  $\sigma$  во всех случаях меньше при выборе в качестве растворителя эфира. Это предполагает, что неидеальность исследованных бинарных смесей обусловлена, главным образом, молекулярной ассоциацией спиртов.

**Давление пара.** Основным параметром уравнений модели является число ассоциации  $A_1$ , которое рассчитывается по данным об общем давлении пара над растворами. Результаты, представленные в табл. 1, свидетельствуют, что уравнение (19) адекватно описывает экспериментальные данные. В диметиловом эфире значения  $A_1$  и  $D_1$  закономерно уменьшаются с ростом молекулярной массы спирта, что согласуется с общими закономерностями ассоциации спиртов.

Таблица 1

Описание экспериментальных данных по равновесию жидкость – пар уравнением (19) (растворитель эфир)

Т, К	v	Источник	Параметры уравнения		
			$A_1$	$D_1$	$\sigma$ , кПа
Диметиловый эфир – метанол					
323.15	34	[5]	0.71	0.55	7.66

Диметиловый эфир – этанол					
323.15	37	[5]	0.55	0.46	7.98
Диметиловый эфир – пропан-1-ол					
323.15	37	[5]	0.37	0.36	9.37
Диметиловый эфир – бутан-1-ол					
323.15	39	[5]	0.27	0.27	9.96
Дипропиловый эфир – пропан-1-ол					
298.15	15	[2]	1.14	0.82	0.06
Дипропиловый эфир – пропан-2-ол					
298.15	14	[2]	1.18	0.90	0.05

**Избыточные энтальпия и энтропия.** В литературе имеются сведения об энтальпиях смешения при различных составах рассматриваемых систем [7,10]. Результаты, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Описание экспериментальных данных по энтальпии уравнением (17) (растворитель эфир)

Источник	$\nu$	T, К	$\Delta H_{st}^0$ , кДж/моль	$\xi_1$	$\sigma$ , Дж/моль
Диметиловый эфир – метанол					
[5]	20	323.15	-1.75	-0.88	5.3 (6.3%)
Диметиловый эфир – этанол					
[5]	21	323.15	-4.59	-0.04	4.1 (0.9%)
Диметиловый эфир – пропан-1-ол					
[5]	21	323.15	-7.44	0.10	5.9 (1.3%)
Диметиловый эфир – бутан-1-ол					
[5]	21	323.15	-10.63	0.11	5.1 (1.1%)
Дипропиловый эфир – пропан-1-ол					
[2]	13	298.15	-2.46	-0.41	13.2 (2.1%)
Дипропиловый эфир – пропан-2-ол					
[2]	15	298.15	-3.45	$2.71 \cdot 10^{-3}$	16.5 (2.5%)

Можно видеть, что уравнение (17) кластерной модели удовлетворительно описывает экспериментальные данные при выборе в качестве растворителя эфира.

Наличие данных по  $G^E$  и  $H^E$  позволяет провести расчет  $TS^E$  по определению  $TS^E = H^E - G^E$  в двух вариантах. В первом варианте  $TS^E$  рассчитывали с использованием значений  $G^E$  и  $H^E$ , вычисленных по уравнениям (15) и (17). Эти результаты на рис. 1 и 2 представлены сплошными линиями. Во втором варианте использовали экспериментальные данные по  $H^E$ , а значения  $G^E$  рассчитывали по уравнению (15). Результаты на рис. 1,2 представлены точками.

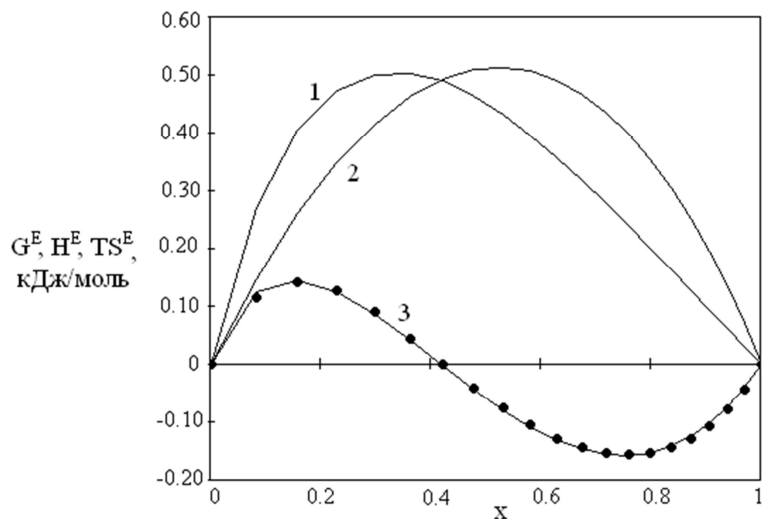


Рис. 1. Зависимости от мольной доли спирта избыточных термодинамических функций для системы диметиловый эфир – метанол при 323.15 К: 1 –  $H^E$ , 2 -  $G^E$ , 3 –  $TS^E$

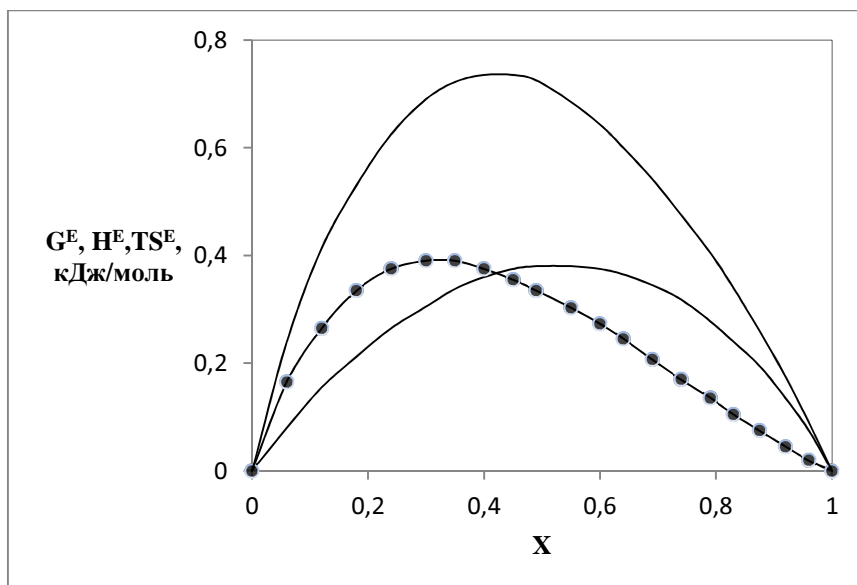


Рис. 2. Зависимости от мольной доли спирта избыточных термодинамических функций для системы диметиловый эфир – этанол при 323.15 К: 1 –  $H^E$ , 2 -  $G^E$ , 3 –  $TS^E$

Результаты различных оценок  $TS^E$  практически совпадают. При этом уравнения модели хорошо описывают как обычные, так и знакопеременные зависимости значений  $TS^E$  от состава. Рост молекулярной массы спиртов приводит к уменьшению энергий Гиббса, их смесей с диметиловым эфиром.

Таким образом, уравнения кластерной модели адекватно описывают экспериментальные данные по давлению пара и энтальпии смешения. По данным табл. 1 можно отметить, что параметр ассоциации спирта в стандартном состоянии  $A_1$  убывает от наибольшего значения для системы диметиловый эфир – метанол до минимального значения для системы диметиловый эфир – бутанол, то есть с ростом длины алифатического радикала спирта.

Из данных табл. 2 по значениям  $\Delta H_{st}^0$  (энергия, высвобождающаяся при распаде 1 моля ассоциатов спиртов), учитывая значение  $RT$ , можно сделать вывод об энергетике ассоциатов. Величина  $\Delta H_{st}^0$  для большинства систем находится в пределах от 1.7 до 10.6 кДж/моль (табл. 2). Принято считать, что энергия водородной связи находится в пределах от 5 до 30 кДж/моль. Следовательно, ассоциаты спиртов в рассмотренных эфирах образуются за счет водородных связей и ван-дер-ваальсовских взаимодействий.

### Список литературы

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Изд-во «Наука». Сибирское отделение, 1966.
2. Рудаков А. М. // Инженерная физика. – 2006. – № 4. – С. 40.
3. Рудаков А. М., Сергиевский В. В. // Ж. физической химии. – 2006. – Т. 80, №11. – С. 2026.
4. Alonso C. // Fluid Phase Equilibria. – 2003. – V. 212. – P. 81-95.
5. Garriga R., Martinez S., Perez P., Gracia M. // Fluid Phase Equilibria. – 1998. – V. 147. – P. 195-206.
6. Carriga R., Sanchez F., Perez P., Gracia M. // Fluid Phase Equilibria. – 1997. – V.138. – P. 131-144.
7. Park S. J., Han K. J., Gmehling J. // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – V. 52. – P. 230-234.
8. Park S. J., Hana K. J., Gmehling J. // Fluid Phase Equilibria. – 2002. – V. 200. – P. 99-109.
9. Rarey J., Horstmann S., Gmehling J. // J. Chem. Eng. Data. – 1999. – V. 44. – P. 532-538.
10. Villamanan R. M., Martin M. C., Chamorro C. R., Segovia J. // J. Chem. Eng. Data. – 2006. – V. 51. – P. 148-152.

### Рецензенты:

Соловьев Сергей Николаевич, д.х.н., профессор, зав. каф. общей и неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», г. Москва.

Аллахвердов Грант Рантович, д.х.н., профессор, Институт фармацевтических реактивов РЕФАРМ, г. Москва.