

0-769287

На правах рукописи

НИКОЛАЕВ ИЛЬЯ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ



**НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПИСАНИЯ
ИЗОТЕРМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ**

02.00.04 – Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Казань-2008

Работа выполнена в Институте органической и физической химии им. А.Е.Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук
Катаев Владимир Евгеньевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Сальников Юрий Иванович

доктор химических наук
Губайдуллин Айдар Тимергалиевич

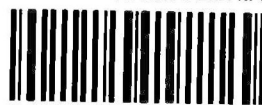
Ведущая организация: ГОУ ВПО «Воронежская государственная
технологическая академия»

Защита диссертации состоится « 22 » апреля 2008 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.03 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «13» марта 2008 года.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000431524

Ученый секретарь
диссертационного совета

Третьякова А.Я.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Прогнозирование физико-химических свойств бинарных систем является важной задачей физикохимии растворов, решение которой является шагом к пониманию свойств многокомпонентных систем. Существующие теории растворов предоставляют ряд моделей описания концентрационного хода изотерм, среди которых выделяются квазихимические модели, наделяющие универсальные (ван-дер-ваальсовы) взаимодействия стехиометрией, несвойственной их природе. Многие модели в значительной мере запараметризованы и имеют в своей основе неоспорные положения, связанные с описанием различных свойств веществ (или молекул) на основе принципа скалярной аддитивности этих свойств по образующим молекулу фрагментам. Широкое распространение в интерпретации свойств жидкостей и эффектов универсальной сольватации получил континуальный подход. Однако, использование этого подхода все больше убеждает исследователей в ограниченности его возможностей. Количественное объяснение на основе континуальной модели (включая ее различные модификации) такой фундаментальной характеристики вещества как температура кипения, приводимой в справочной литературе среди 3–5 самых основных его характеристик, также встречает трудности.

Таким образом, анализ современного состояния теории физикохимии растворов указывает на необходимость поиска новых моделей, которые бы связали энергию межмолекулярного взаимодействия с макро - и микрохарактеристиками среды. Поэтому диссертационная работа, посвященная разработке новой нестехиометрической модели описания изотерм физико-химических свойств бинарных смесей неэлектролитов, представляется **актуальной**.

Целью работы является разработка нестехиометрической модели описания изотерм физико-химических свойств бинарных смесей неэлектролитов.

Научная новизна и практическая значимость работы. Разработана и апробирована новая нестехиометрическая модель описания изотерм физико-химических свойств бинарных смесей неэлектролитов.

На основе этой модели дано количественное объяснение неидеальности изотерм физико-химических свойств бинарных конденсированных систем и крайней степени проявления этой неидеальности – синергетическим эффектам.

В отличие от известных моделей Редлиха-Кистера и Хванга (Hwang), являющихся, своего рода, полиномиальными лекалами для описания экспериментальных изотерм, разработанная модель позволяет разложить изотерму на составляющие, идентифицируемые как вклады процессов структурирования и взаимного деструктурирования компонентов.

Впервые для объяснения эффекта синергизма в свойствах бинарных смесей введено понятие "гипотетического гомоморфа" вещества и предложен способ расчета его физико-химического свойства.

Заложенный в основу разработанной модели подход к количественному выделению структурирующей, гомоморфной и деструктурирующей составляющих изотерм

свойств бинарных систем может быть использован для обоснования выбора исходных компонентов при создании бинарных систем с заданными свойствами.

Предложенная модель может быть использована также для предсказания температурных зависимостей физико-химических свойств бинарных систем.

Разработанная модель и полученные при ее использовании результаты могут найти применение как в теоретических областях физической химии (теория растворов), химической синергетики, наук о материалах, так и в решении широкого круга прикладных задач, связанных с разработкой стратегии поиска и создания новых композиционных материалов, каталитических систем, используемых в различных отраслях промышленности.

Предложен фракционно-межфазнотензиометрический метод анализа углеводородных техногенных смесей, позволяющий определять групповой углеводородный состав и содержание оксигенатных добавок.

Личное участие автора. Автор лично проанализировал и обобщил литературные данные по рассматриваемой проблеме. Он принимал активное участие в разработке нестехиометрической модели и ее апробации. Им получена основная часть экспериментальных данных, проведено обсуждение и обобщение результатов и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

На защиту выносятся:

1. Нестехиометрическая модель описания изотерм физико-химических свойств бинарных смесей неэлектролитов.

2. Установленная взаимосвязь коэффициентов модели с молекулярными характеристиками компонентов бинарных смесей ван-дер-вальсовых жидкостей.

3. Использование нестехиометрической модели в градуировке межфазнотензиометрического метода определения содержания метил-трет-бутилового эфира в многокомпонентных углеводородных системах.

4. Межфазнотензиометрический метод определения группового углеводородного состава светлых нефтепродуктов.

5. Обоснование введения понятия «гипотетического гомоморфа» и характеристик неидеальности гомоморфной составляющей изотерм.

6. Способ интерпретации синергетических эффектов в изотермах физико-химических свойств бинарных систем и отклонений от закона Рауля.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на VII Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов (Нижекамск, 2005 г.), Всероссийском симпозиуме "Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах" (Красноярск, 2006 г.), III Международной научной конференции "Теоретическая и экспериментальная химия" (Караганда, 2006 г.), I Региональной конференции молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения) (Иваново, 2006 г.), III Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (ФАГРАН-2006) (Воронеж, 2006 г.), XVI Международной конференции по химической термодинамике в России (RCST 2007) (Суздаль, 2007 г.),

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
И. И. М. ЛЮБАЧЕВСКОГО
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

совмещенной с X Международной конференцией по проблемам сольватации и комплексообразования в растворах, а также на сайте электронной конференции "Информационно-вычислительные технологии в решении фундаментальных научных проблем и прикладных задач химии, биологии, фармацевтики, медицины" (ИВТН-2006. Ярославль. 2006 г.) и на Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2007 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 2 статьи в российских рецензируемых журналах, 13 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 164 страницах и состоит из введения, трех глав, выводов и списка используемой литературы из 120 наименований. Работа иллюстрирована 75 рисунками и 22 таблицами. Первая глава представляет собой обзор по межмолекулярным взаимодействиям в растворах, молекулярной теории растворов, а также модельным подходам, используемым при описании свойств жидких бинарных смесей (квазихимический, континуальный, квазикристаллический, нестехиометрический). Во второй главе обсуждаются положения, использованные при разработке нестехиометрической модели, приводится ее аналитический вид, устанавливается связь коэффициентов модели с молекулярными характеристиками компонентов, на основе предложенной модели проводится анализ экспериментальных изотерм динамической вязкости, поверхностного и межфазного натяжения бинарных смесей, а также изотерм растворимости и зависимостей температур кипения бинарных смесей от состава. Завершается глава рассмотрением синергетических эффектов (на примере анализа давления паров бинарных систем). В третьей главе приводится описание методик определения физико-химических свойств бинарных смесей, характеристик веществ, использованных для приготовления бинарных смесей, а также описание способа статистической обработки экспериментальных изотерм на основе нестехиометрической модели и выбора первого приближения для коэффициентов модели.

Работа выполнена в соответствии с приоритетными направлениями фундаментальных исследований РАН в частях: 1.2.1 «Развитие теории конденсированных сред»; 1.2.2 «Структурные исследования конденсированных сред»; 4.11 «Химия и физикохимия твердого тела, расплавов и растворов», а также в рамках научного направления ИОФХ им. А.Е.Арбузова КНЦ РАН 4.10 «Супрамолекулярные и наноразмерные самоорганизующиеся системы для использования в современных высоких технологиях».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Нестехиометрическая модель описания изотерм свойств бинарных систем

При выводе аналитического вида нестехиометрической модели и при интерпретации коэффициентов модели были использованы следующие положения:

- нестехиометричность межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий в жидкостях;

- неcontinuity среды (электростатические взаимодействия представляются как взаимодействия диполь - диполь);
- конкурентный механизм взаимодействия "свободно вращающихся" и "стесненных" диполей, сопровождающийся эффектом энергетической самокомпенсации (на макроуровне) диполь-дипольных взаимодействий (электростатический вклад $A \cdot f_p \cdot \exp(B \cdot f_p)$), согласующийся с гипотезой Стюарта-Дебая-Френкеля о квазикристаллической структуре полярных жидкостей;
- конкуренция между деструктурирующим действием "дефекта" от внедрения молекулы неполярного компонента и процессом ответной реорганизации структуры полярного компонента;
- использование в первом приближении модели (структурирующий вклад электростатической природы) мольной доли полярного компонента (точнее обратной ее величины) в качестве меры расстояния между взаимодействующими в растворе диполями;
- использование принципа аналогии в аналитическом описании структурирующего и деструктурирующего вкладов, с той лишь разницей, что вместо мольной доли полярного компонента в деструктурирующем вкладе $D \cdot f_N \cdot \exp(E \cdot f_N)$ использована мольная доля неполярного компонента $f_N = 1 - f_p$.

Анализ величин избыточных физико-химических свойств бинарных систем состава "неполярный/полярный компонент" показывает, что асимметрия соответствующих зависимостей характеризуется выраженным смещением экстремума в сторону малых концентраций полярного компонента. Область состава бинарной смеси с мольной долей полярного компонента до $f_p < 0,2$ примечательна тем, что диполи еще достаточно разделены молекулами неполярного компонента и имеют определенную свободу ориентаций относительно друг друга. Рост концентрации молекул полярного компонента приводит к тому, что возникают значительные корреляции ориентаций соседних диполей относительно друг друга и при $f_p > 0,2$ реализуются диполь-дипольные взаимодействия квазификсированных диполей, согласно которому возможны как энергетически выгодные антипараллельные и цуговые ориентации, так и противоположные им энергетически проигрышные параллельные и антицуговые. В качестве меры, характеризующей меняющееся расстояние между взаимодействующими диполями в бинарном растворителе, в первом приближении модели (1) использована (согласно соотношениям пропорциональности $u^{\delta-\delta} \approx \mu_p^2 / r^3 \approx \mu_p^2 \cdot f_p$) мольная доля полярного компонента f_p . Для учета эффекта самокомпенсации электростатических взаимодействий использовано экспоненциальное взвешивание энергии взаимодействия свободно вращающихся диполей $u^{\delta-\delta}$, обратное каноническому, смысл которого сводится к тому, что с достижением в аргументе экспоненты энергии диполь-дипольного взаимодействия величины, сопоставимой с больцмановским фактором kT , экспонента начинает уменьшаться (рис. 1, кривая 1):

$$u^{СТРУКТ}(f_p) \approx u^{\delta-\delta} \exp(u^{\delta-\delta} / kT) \approx \mu_p^2 \cdot f_p \cdot \exp(\mu_p^2 \cdot f_p) \approx A \cdot f_p \cdot \exp(B \cdot f_p)$$

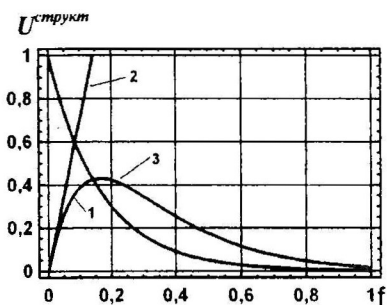


Рис. 1. Графическое представление структурирующего вклада $U^{структ}$ в изотерму свойства бинарной смеси состава "неполярный/полярный компонент" от диполь-дипольного взаимодействия между молекулами полярного компонента. Обозначения: 1-структурирующий вклад $Af_p \cdot \exp(Bf_p)$, 2 - нескомпенсированные диполь-дипольные взаимодействия Af_p , 3 - компенсирующая экспонента $\exp(Bf_p)$.

В качестве первого приближения нестехиометрической модели нами предложено выражение:

$$F^E = Af_p \exp(Bf_p) + Cf_p f_N + Df_N \exp(Ef_N) \quad (1)$$

где F^E - избыточное физико-химическое свойство бинарной системы, представляющее собой разницу между экспериментально определенным свойством бинарной смеси и величиной, рассчитанной из предположения аддитивности данного свойства смеси, обычно, по мольным долям компонентов $F^E = F_{EXP} - F_{ADD} = F_{EXP} - (F_N f_N + F_P f_P)$, $Af_p \exp(Bf_p)$ - структурирующий (электростатический) вклад (имеющий экстремум в точке $f_p = -1/B$), $Cf_p f_N$ - объемно-дисперсионный член, $Df_N \exp(Ef_N)$ - деструктурирующий вклад, связанный с действием неполярного компонента бинарной смеси на электростатически структурированный полярный компонент.

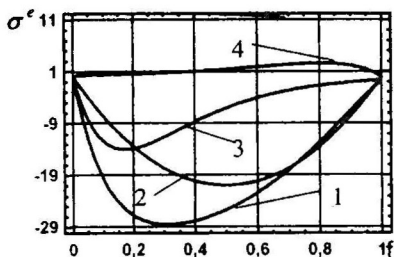


Рис. 2. Разложение изотермы избыточного межфазного натяжения ($\sigma^E_{МФИ}$, мН/м) бинарной смеси гексан - ацетон на составляющие. Обозначения: 1-экспериментальная изотерма 2 - объемно-дисперсионный вклад, 3 - структурирующий вклад, 4 - деструктурирующий вклад. $\sigma^E_{МФИ} = 220,8 \cdot f_{ac} \cdot \exp(-5,8 \cdot f_{ac}) - 83,9 \cdot f_{ac} \cdot (1 - f_{ac}) + 35,7 \cdot (1 - f_{ac}) \cdot \exp(-5,1 \cdot (1 - f_{ac}))$ ($\tau = 0,985$; $s = 1,758$)

Деструктурирующий характер этого вклада часто подтверждается разнознаковостью коэффициентов A и D . Коэффициенты A , B , C , D и E индивидуальны для каждого свойства конкретной бинарной системы.

Для физико-химического свойства смеси модель записывается в виде:

$$F = F_N \cdot (1 - f_p) + F_P f_p + Af_p \exp(Bf_p) + Cf_p (1 - f_p) + D(1 - f_p) \exp(E(1 - f_p)) \quad (2)$$

где F - физико-химическое свойство бинарной смеси, F_N , F_P - свойства индивидуальных компонентов N и P , соответственно.

Взаимосвязь коэффициентов модели с молекулярными характеристиками компонентов бинарной смеси. Связь коэффициентов модели с молекулярными характеристиками компонентов оценивалась на основе анализа свойств систем "непо-

лярный/полярный компонент". Были проанализированы энтальпии смешения систем "циклогексан/варьируемый полярный компонент" и установлены корреляция коэффициента A с квадратом дипольного момента полярного компонента (рис.3) и коэффициентов A и B между собой.

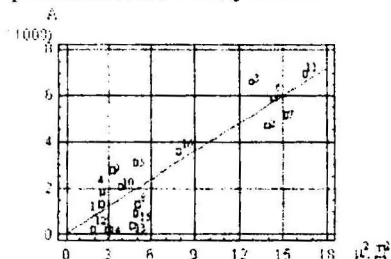


Рис. 3. Связь коэффициента A модели с квадратом дипольного момента полярного компонента бинарной смеси "циклогексан/полярный компонент" (энтальпии смешения). Обозначения: 1 - хлорбензол, 2 - 2-нитропропан, 3 - 2-нитроэтан, 4 - дихлорметан, 5 - пиридин, 6 - N,N-диметилацетамид, 7 - бензонитрил, 8 - *o*-дихлорбензол, 9 - этилацетат, 10 - α -этилпиридин, 11 - N-метилпирролидон,

12 - циклогексиламин, 13 - 2-хлорпропан, 14 - 1,2-дихлорэтан, 15 - хлорциклогексан, 16 - пропанон

Наличие взаимосвязи коэффициентов структурирующего вклада модели A и B указывает на то, что с ростом дипольного момента полярного компонента происходит рост абсолютной величины экстремума структурирующего вклада и одновременное смещение его в область меньших концентраций полярного компонента. При равенстве $\mu = 0$, структурирующий вклад также обращается в нуль (рис.3).

Анализ коэффициентов объемно-дисперсионного и деструктурирующего членов модели. На основе анализа изотерм избыточной вязкости для систем "варьируемый алкан / бензонитрил" установлено наличие связи коэффициента C модели (рис. 4, рис. 5) от характеристик мольного объема и поляризуемости (молекулярной рефракции) алкана, что подтверждает название члена C_{pfn} модели как объемно-дисперсионного. Подобные зависимости установлены также для изотерм избыточной вязкости систем "варьируемый алкан / нитробензол".

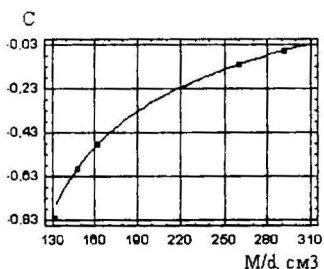


Рис. 4. Связь коэффициента C модели для изотерм избыточной динамической вязкости систем алкан - бензонитрил с мольным объемом алкана

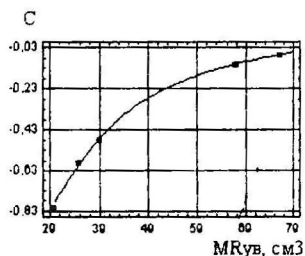
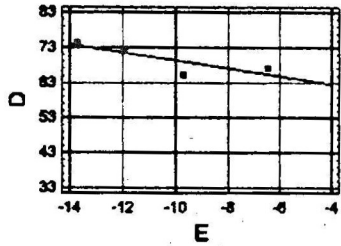


Рис. 5. Связь коэффициента C модели для изотерм избыточной динамической вязкости систем алкан-бензонитрил с молекулярной рефракцией алкана

Коэффициенты D и E деструктурирующего члена модели при анализе избыточного поверхностного натяжения не проявляют явной зависимости от числа атомов углерода. в то же время установлена их взаимная корреляция (рис. 6).

Рис. 6. Связь коэффициентов D и E деструктурирующего члена модели (по данным поверхностного натяжения систем варьируемый алкан - бензонитрил)



Изотермы аналогичных свойств бинарной смеси нитробензол - бензонитрил не проявляют столь существенных отклонений от аддитивности как в случае их смесей с углеводородами, что указывает на то, что абсолютные величины коэффициентов модели тем больше, чем больше разница в свойствах молекул компонентов, в частности, в мольных объемах и в распределении электронной плотности, характеризующейся дипольным моментом, средней и анизотропной поляризуемостью.

Нестехиометрическая модель использована в описании зависимостей температур кипения смесей "гексан/метилэтилкетон" (рис. 7) и изотермы растворимости дифениленоксида в бинарном растворителе "гексан/метилэтилкетон" (рис. 9).

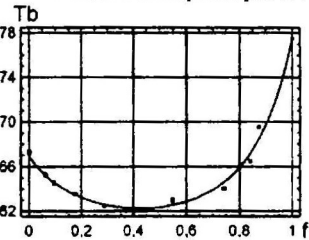


Рис. 7. Температура начала кипения (T_b , °C) бинарной смеси "гексан/метилэтилкетон" от мольной доли метилэтилкетона ($r = 0,988$; $s=0,648$)

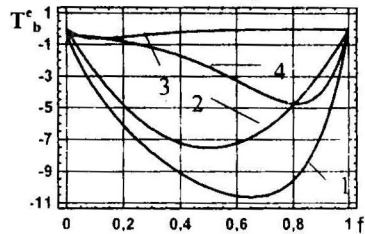


Рис. 8. Избыточная температура кипения (T_b^e , °C) бинарной смеси "гексан - метилэтилкетон" от мольной доли последнего. Обозначения: 1- экспериментальная изотерма, 2 - объемно-дисперсионный вклад, 3 - структурирующий вклад, 4 - деструктурирующий вклад

Растворимость дифениленоксида в бинарном растворителе гексан-метилэтилкетон. Возможность выделения и идентификации вкладов в растворимость веществ различных типов универсальных взаимодействий предоставляется рассматриваемой моделью при вариациях либо растворенного вещества, либо одного из компонентов бинарного растворителя.

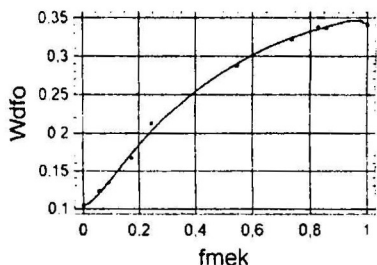


Рис. 9. Зависимость растворимости дифениленоксида (w_{dfo} - массовая доля дифениленоксида) от мольной доли метилэтилкетона в бинарной смеси гексан – метилэтилкетон ($r = 0,998$; $s=0,006$)

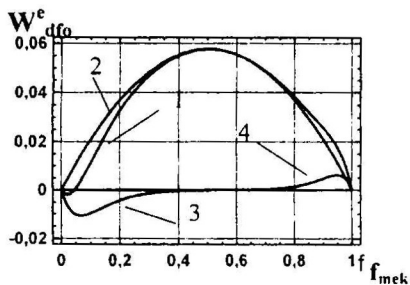


Рис. 10. Разложение изотермы избыточной растворимости дифениленоксида в бинарной смеси гексан - метилэтилкетон на составляющие. Обозначения: 1- экспериментальная изотерма, 2 - объемно-дисперсионный вклад, 3 - структурирующий вклад, 4 - деструктурирующий вклад

Из рис. 10 видно, что электростатические взаимодействия между молекулами метилэтилкетона приводят к некоторому снижению растворимости дифениленоксида от растворимости, рассчитанной из предположения аддитивности. В то же время, деструктурирующее действие гексана на электростатически структурированный метилэтилкетон приводит к положительным отклонениям от аддитивности. Вклады эффектов структурирования и деструктурирования в данном эксперименте имеют также противоположные знаки.

Нестехиометрическая модель в градуировке межфазнотензиометрического метода определения содержания метил-трет-бутилового эфира. Разработка метода определения группового углеводородного состава.

Особенностью межфазного натяжения углеводородных систем на границе с водой является то, что оно исключительно чувствительно к содержанию в многокомпонентной системе ароматических соединений, в частности, бензола, его алкилзамещенных производных и полярных компонентов. Это обстоятельство делает межфазную тензиометрию превосходным физико-химическим методом для разработки способа анализа нефтяных фракций и экспресс-контроля качества товарных бензинов, в которых основным октанообразующим компонентом являются алкилзамещенные бензолы, а в качестве октановышающих добавок использованы такие полярные соединения как метил-третбутиловый эфир (МТБЭ), метанол, этанол, N-метилзамещенные анилины и др. В этой части работы нестехиометрическая модель была использована нами в прикладном назначении, а именно, в градуировке межфазнотензиометрического метода определения МТБЭ.

Количественное содержание ароматических углеводородов определяет такие эксплуатационные свойства бензинов как октановое число и склонность их к нагарообразованию. На примере модельной смеси углеводородов различных групп (парафин.

нафтен, арен) с числом атомов углерода $n = 6$ показана возможность использования для аналогичных целей величин межфазного натяжения (на границе углеводород/вода) $\sigma_{МФН}$.

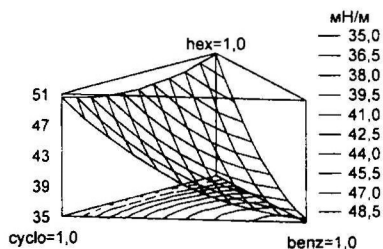


Рис. 11. 3D-диаграмма межфазного натяжения системы гексан - циклогексан - бензол от объемных долей компонентов

и молекулярная масса компонента i , соответственно, величины межфазного натяжения изученной системы описываются простым линейным по компонентам соотношением:

$$\sigma_{МФН} = -110,4 \cdot S_{hex} - 105,7 \cdot S_{cyclo} - 392,5 \cdot S_{benz} + 55,2. \quad (r = 0,997).$$

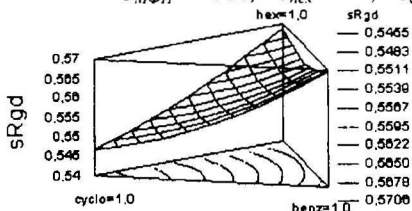


Рис. 12. 3D-диаграмма удельной рефракции Гладстона - Дая для системы гексан - циклогексан - бензол.

Применение удельной рефракции Гладстона-Дая, вычисляемой по соотношению $sRgd = (n_{CM} - 1)/d_{CM}$, позволяет получить контурную диаграмму с практически ортогональным расположением изорефрак и изолиний межфазного натяжения, что, в свою очередь, позволяет использовать эти две диаграммы в групповом анализе углеводородных смесей.

С целью установления аналитического вида градуировочной кривой, по которой можно определять содержание МТБЭ, были приготовлены модельные системы МТБЭ /гексан. Результаты градуировки представлены на рис. 13.

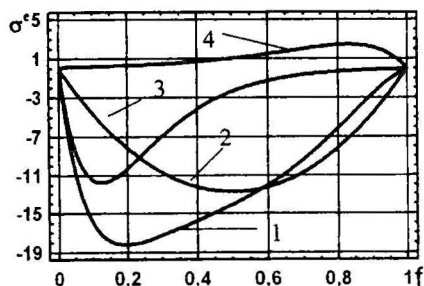


Рис. 13 Разложение избыточного межфазного натяжения смеси гексан/МТБЭ на составляющие. Обозначения: 1 - экспериментальная изотерма, 2 - объемно-дисперсионный вклад, 3 - структурирующий вклад, 4 - деструктурирующий вклад

$$\sigma^E_{МФН} = -255,8 \cdot f_{МТБЭ} \cdot \exp(-8,0 \cdot f_{МТБЭ}) - 51,0 \cdot f_{МТБЭ} \cdot (1 - f_{МТБЭ}) + 38,8 \cdot (1 - f_{МТБЭ}) \cdot \exp(-5,9 \cdot (1 - f_{МТБЭ}))$$

2. Синергетические эффекты в изотермах физико-химических свойств бинарных систем. Гипотетический гомоморф и характеристики неидеальности гомоморфной составляющей изотерм. Описание отклонений от закона Рауля

Ограничиваясь индивидуальными растворителями, не всегда удается подобрать оптимальный растворитель, одновременно удовлетворяющий всем требованиям по целому набору физико-химических показателей. Такие многопараметровые оптимизационные задачи решаются варьированием как собственно исходных компонентов, так и варьированием их соотношения. Упрощение поиска синергетических композиций растворителей, компоненты которых взаимоусиливают их целевые (эксплуатационные) свойства - важная задача физикохимии растворов.

Анализ изотерм избыточных свойств, рассчитываемых как разность F_{EXP} и F_{THEOR} ($F_{THEOR} = F_{ADD} = F_1 f_1 + F_2 f_2$), приводит к потере или исключению из последующего анализа электростатических и специфических вкладов, изначально присутствующих в свойствах F_1 и F_2 . Свойства индивидуальных компонентов F_1 и F_2 могут быть представлены в виде сумм двух составляющих:

$$F_1 = F_1^{hhm} + F_1^{struct}; F_2 = F_2^{hhm} + F_2^{struct} \quad (3)$$

где F_i^{struct} - структурная (электростатическая и специфическая) составляющая физико-химического свойства полярного компонента, F_i^{hhm} - физико-химическое свойство гипотетического гомоморфа полярного компонента i , рассчитываемое из корреляционного соотношения (4), получаемого на основе статистической обработки данных по соединениям, близким по мольному объему и структуре к рассматриваемому, но различающимся по полярности и поляризуемости:

$$F = k_0 + k_1 \cdot MR^2 d/M + k_2 \mu^2 d/M \quad (4)$$

где k_0, k_1, k_2 - постоянные неkontинуальной модели, MR - молекулярная рефракция, μ - дипольный момент, d - плотность, напр. при 20°C, M - молекулярная масса. При этом под свойством гипотетического гомоморфа подразумеваем свойство, определенное по (4) при $\mu = 0$, т.е. свойство рассматриваемого соединения с «отключенным» дипольным моментом. На основании такого разбиения изотерма свойства бинарной смеси может быть записана в виде системы уравнений:

$$F_{mix} = F_{\Sigma}^{hhm} + F_{\Sigma}^{struct} \quad (5)$$

$$F_{\Sigma}^{hhm} = F_1^{hhm} \cdot f_1 + F_2^{hhm} \cdot f_2 + 4L^{hhm} \cdot (F_2^{hhm} - F_1^{hhm}) \cdot f_1 \cdot f_2 \quad (6)$$

$$F_{\Sigma}^{struct} = A \cdot f_2 \cdot \exp(B \cdot f_2) + D \cdot f_1 \cdot \exp(E \cdot f_1) + (F_1 - F_1^{hhm}) \cdot f_1 + (F_2 - F_2^{hhm}) \cdot f_2 \quad (7)$$

где F_{Σ}^{hhm} - гомоморфная составляющая изотермы, F_{Σ}^{struct} - структурная составляющая, F_1^{hhm}, F_2^{hhm} - свойства гипотетических гомоморфов компонентов 1 и 2, соответственно, $L^{hhm} = \Delta F_{f_1=f_2=0.5}^{hhm} / (F_2^{hhm} - F_1^{hhm})$ - нормированный параметр неидеальности гомоморфной составляющей изотермы, $\Delta F_{f_1=f_2=0.5}^{hhm}$ - отклонение от линейности гомоморфной составляющей изотермы в эквимольной области состава бинарной системы.

Как показал анализ экспериментальных данных с использованием объемно-дисперсионного вклада в виде $C \cdot f_1 \cdot f_2$, он не описывает встречающейся иногда асимметрии изотерм систем с неполярными компонентами, связанной с упаковочными эффектами. Определенный выход может быть найден в использовании эмпирического описания свойств систем с "неструктурированными" компонентами на основе соотношения Коржениовского, применяющегося в тензиометрии. Особенностью этого уравнения является то, что описываемое экспериментальное свойство всегда находится в интервале, задаваемом свойствами исходных компонентов $F_1 < F_{mix} < F_2$:

$$\frac{F_1 - F_{mix}}{F_{mix} - F_2} = K \cdot \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^n \quad (8)$$

где K и n - постоянные для конкретной бинарной системы величины. Преимуществом этого соотношения является возможность описания (путем вариации показателя степени n) некоторой асимметрии изотерм. После преобразований получаем

$$F_{\Sigma}^{hhm} = \frac{F_1^{hhm} + F_2^{hhm} \cdot K \cdot \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^n}{1 + K \cdot \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^n} \quad (9)$$

и используя (9) взамен $F_1^{hhm} \cdot f_1 + F_2^{hhm} \cdot f_2 + 4 \cdot L^{hhm} \cdot (F_2^{hhm} - F_1^{hhm}) \cdot f_1 \cdot f_2$ в (6), можно записать модифицированное аналитическое выражение для описания изотерм:

$$F_{mix} = A \cdot f_2 \cdot \exp(B \cdot f_2) + \frac{F_1^{hhm} + F_2^{hhm} \cdot K \cdot \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^n}{1 + K \cdot \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^n} + D \cdot f_1 \cdot \exp(E \cdot f_1) + (F_1 - F_1^{hhm}) \cdot f_1 + (F_2 - F_2^{hhm}) \cdot f_2 \quad (10)$$

Оптимизируемыми параметрами в (10) при обработке эксперимента являются шесть коэффициентов A , B , K , n , D и E . Можно видеть, что при $K=1$ и $n=1$, соотношение Коржениовского (9), выполняющее в (10) функцию базовой линии, превращается в $F_1^{hhm} \cdot f_1 + F_2^{hhm} \cdot f_2$. При $K > 1$ базовая линия имеет положительные отклонения от линейного закона, при $K < 1$ - отрицательные. Между параметром L^{hhm} в соотношении (6) и параметром K соотношения (10) (при $n=1$) существует связь:

$L^{hhm} = (K-1)/(8 \cdot (K+1))$ или $K = (1 + 8 \cdot L^{hhm}) / (1 - 8 \cdot L^{hhm})$. Отклонение величины n от 1 указывает на то, что в гомоморфной составляющей изотермы асимметрична.

Соотношение (10) было использовано в обработке литературных данных (McClure Jan A., 1997) по давлению пара бинарных систем "н-алкан/пропионитрил". Традиционно неидеальность бинарной системы связывается с отклонением давления паров смеси P_{mix} от закона Рауля: $P_{mix} = P_1 \cdot f_1 + P_2 \cdot f_2$, где P_{mix} - давление паров смеси, P_1 и P_2 - давление паров чистых компонентов 1 и 2, соответственно.

Изотермы давления пара рассматриваемых систем с универсально взаимодействующими компонентами характеризуются значительными отклонениями от закона

Рауля и являются превосходным материалом для описания механизма возникновения синергетического эффекта в рамках предлагаемой модели (10). Для численной обработки данных необходимо знание величины давления паров гипотетического гомоморфа пропионитрила P_2^{hhm} . Поскольку *n*-алканы неполярны, то принималось $P_i = P_i^{hhm}$. Для оценки величины P_2^{hhm} использовались соотношения (11) и (12):

$$\ln P = k_0 + k_1 \frac{\mu^2 d}{M} + k_2 \frac{MR^2 d}{M} \quad (11)$$

$$\ln P^{hhm} = k_0 + k_2 \frac{MR^2 d}{M} \quad (12)$$

Используя данные по давлению паров пентана, гексана, гептана, октана и пропионитрила (при 313,15K), а также данные по давлению паров бутана, бутина-1 и пропанона, а также данные по характеристикам полярности (μ , Д), поляризуемости (MR , см³), плотности (d , г/см³) и молекулярной (молярной) массе (M , г) этих соединений, было получено корреляционное соотношение (13) (рис. 14), позволившее оценить давление паров гомоморфа пропионитрила P_2^{hhm} (313,15K), которое составило ~ 711 кПа.

$$\ln P[\text{кПа}] = 9,69 - 21,88 \frac{\mu^2 d}{M} - 0,8776 \frac{MR^2 d}{M} \quad (13)$$

($r=0,994$; $s=0,098$, $n=7$),

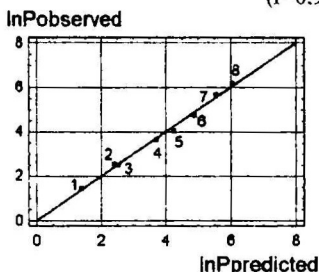


Рис. 14. Соответствие экспериментальных и рассчитанных величин логарифмов давления паров: 1 - октан, 2 - пропионитрил, 3 - гептан, 4 - гексан, 5 - пропанон, 6 - пентан, 7 - бутин - 1. 8 - бутан.

Данные по давлению паров смесей *n*-алкан - пропионитрил были обработаны по соотношению (10). Коэффициенты полученных зависимостей приведены в таблице.

Таблица. Коэффициенты модели (10) для давления паров смесей *n*-алкан / пропионитрил

№	Бинарная смесь	A	B	D	E	K	n	r/s*
№	компонент 1/ компонент 2							
1	пентан/пропионитрил	234,0	-23,61	657,5	-5,53	1,19	1,029	0,999/0,098
2	гексан/пропионитрил	153,1	-9,29	290,2	-9,09	1,05	1,028	0,999/0,035
3	гептан/пропионитрил	120,9	-11,37	118,7	-8,29	1,05	0,994	0,998/0,040
4	октан/пропионитрил	95,15	-10,19	56,8	-8,43	1,03	0,989	0,999/0,034

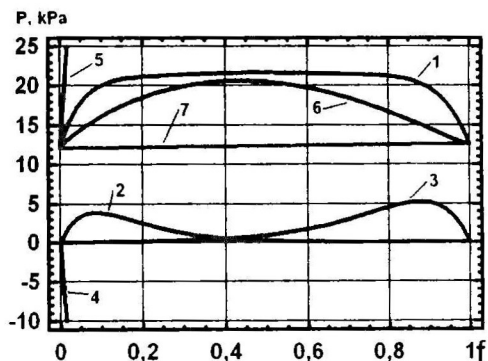
*Примечание: *r*, *s* - коэффициент множественной корреляции и средневзвешенное отклонение соответственно.

Коэффициенты *A* и *D*, определяющие экстремумы структурирующего и деструктурирующего вкладов, с ростом числа атомов углерода и объема молекулы *n*-алкана убывают. Снижение максимума электростатического вклада *A* связано с тем, что при

одинаковом по мольным долям составе бинарной смеси расстояние между взаимодействующими диполями пропионитрила с ростом размера молекулы *n*-алкана увеличивается, а энергия этого взаимодействия снижается. Поскольку в рассмотренных смесях полярный компонент остается постоянным, то дипольный момент пропионитрила в неявном виде присутствует в величинах коэффициентов *A*. Эффект, связанный с неравенством мольных (молекулярных) объемов *n*-алкана и пропионитрила, проявляется и в гомоморфной составляющей изотермы - максимальное отклонение коэффициента *K* от идеального значения *K*=1 наблюдается для смеси "пентан / пропионитрил" (*K*=1,19). В целом коэффициенты *K* и *n* (табл.), характеризующие неидеальность систем "н-алкан - гипотетический гомоморф пропионитрила", оказываются близки к единице, что равносильно близости гомоморфной (неполярной) составляющей изотермы давления пара к соответствию закону Рауля. При обработке данных для смеси «гептан / пропионитрил» по соотношению (6) получены следующие: коэффициенты: *A*=131,7; *B*=-10,06; *C*=33,15; *D*=107,1; *E*= - 9,34 (*r*=0,999; *s*=0,047). Параметр неидеальности *L*, рассчитанный с использованием давления паров исходных компонентов (гептан, пропионитрил), равен *L*=23,7, что соответствует крайней неидеальности объемно-дисперсионного вклада, в то же время величина параметра неидеальности L^{hnm} , рассчитанная с использованием давления пара гептана и гипотетического гомоморфа пропионитрила, составляет $L^{hnm}=0,012$, что близко к идеальному значению $L_{ид}=0$. Рассчитанный из величины L^{hnm} параметр *K* (при *n*=1) составил *K*=1,21. На рис. 15 показана экспериментальная изотерма давления паров смеси гептан - пропионитрил и ее составляющие.

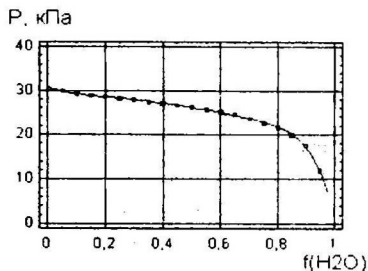
Можно видеть, что составляющими неидеальности и синергизма в системе гептан - пропионитрил являются упаковочные эффекты (кривая 6), при относительной идеальности кривой 5 (*K*=1,05; *n*=0,994), деструктурирующий вклад (кривая 3), максимально проявляющийся в области избытка полярного компонента, и структурирующий вклад (кривая 2) от диполь-дипольных взаимодействий между молекулами полярного компонента - пропионитрила, разделенных неполярными молекулами алкана (область избытка алкана).

Рис. 15. Разложение экспериментальной изотермы (1) давления пара бинарной смеси "гептан - пропионитрил" на вклады: 2 - структурирующий, 3 - деструктурирующий, 4 - линейный электростатический (показан фрагмент), 5 - вклад системы "гептан - гипотетический гомоморф пропионитрила" (показан фрагмент), 6 - сумма 4 и 5 вкладов, 7 - идеальная изотерма, соответствующая закону Рауля.



Как показала обработка эксперимента (рис. 16) по давлению паров бинарной системы "пропанон - вода" (Равдель А.А., 1983) с помощью соотношения (10), составляющие изотермы давления пара этой системы уверенно идентифицируются: $A = -17,58$; $B = -3,17$; $D = 175,7$; $E = -7,83$, $K = 1,013$, $n = 1,0016$ ($r = 0,999$, $s = 0,178$).

Рис. 16. Изотерма давления пара бинарной смеси пропанон / вода (точки) и аппроксимирующая модельная кривая от мольной доли воды.



В расчете использовались значения давления паров гипотетических гомоморфов пропанона ($P^{hhm} \approx 570$ кПа) и воды ($P^{hhm} \approx 3300$ кПа), определенные при $\mu = 0$ из соотношения:

$$\ln P(\text{кПа}) = 8,588 - 19,84 \frac{\mu^2 d}{M} - 0,6273 \frac{MR^2 d}{M} \quad r = 0,999, s = 0,178. \quad (14)$$

полученного на основе обработки данных по давлению паров при $T = 298,15\text{K}$ для цианистого водорода, ацетальдегида, сероуглерода, йодистого метила, бутана и пропина. При обработке данных по (5)-(7) получены следующие коэффициенты: $A = -28,55$; $B = -4,99$; $D = 177,3$; $E = -7,16$, $L^{hhm} = 0,0029$ ($r = 0,999$, $s = 0,180$). Можно видеть, что в обоих вариантах расчета гомоморфная составляющая изотермы близка к идеальности. В данном случае каждый из экспоненциальных членов модели описывает сумму эффектов структурирования и деструктурирования. Варианты записи модели (5) - (7) и (10) могут быть использованы в анализе изменения свойств вещества, растворенного в бинарном растворителе меняющегося состава, и в анализе кинетических характеристик химических процессов, проводимых в нем, при условии, что раствор (по растворенному веществу) остается разбавленным.

Можно заключить, что выделение из изотермы структурной (электростатической или специфической) составляющей F_{Σ}^{struct} позволяет на порядки снизить формальную неидеальность изотерм (коэффициенты K и n во всех изотермах близки к идеальному значению, равному 1, а L^{hhm} к значению 0), подтверждая тем самым, что причиной отклонения от закона Рауля и возникновения значительного синергетического эффекта являются процессы взаимного деструктурирования компонентов, структурообразования и упаковочные эффекты. Использование в обработке эксперимента данных по свойствам гипотетических гомоморфов полярных (или ассоциированных) компонентов F_i^{hhm} позволяет расширить интервал возможной вариации свойства бинарной системы от $F_1 \div F_2$ до $F_1^{hhm} \div F_2^{hhm}$, что позволяет, в свою очередь, реализоваться синергетическому эффекту.

Предложенная модель может служить основой для разработки принципиально нового подхода к метрике физико-химического анализа бинарных и многокомпонентных систем. В отличие от полиномиальных моделей Редлиха-Кистера и Хванга параметры рассмотренной модели обладают функциональной значимостью, что позволяет использовать ее в теории ассоциативных равновесий и в оценке характеристик спе-

цифического взаимодействия для выделения из избыточных функций растворенного вещества "фона" его универсальных взаимодействий с компонентами бинарного растворителя. Как показал анализ экспериментальных данных, область применения нестехиометрической модели оказалась значительно шире, чем предполагалось в начале наших исследований.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана новая нестехиометрическая модель описания изотерм физико-химических свойств бинарных смесей неэлектролитов и веществ, растворенных в них, позволяющая количественно идентифицировать объемно-дисперсионный вклад, вклады структурообразования, взаимного деструктурирования компонентов и интерпретировать температурные зависимости свойств бинарных систем.
2. Работоспособность модели подтверждена на примере анализа изотерм физико-химических свойств бинарных систем «неполярный компонент / полярный компонент», «полярный компонент 1 / полярный компонент 2», «полярный компонент / ассоциированный компонент».
3. Предложен способ оценки области перехода бинарной системы «неполярный компонент / полярный компонент» от газоподобного характера диполь-дипольных взаимодействий к квазикристаллическому.
4. Модель описания изотерм использована в разработанном фракционно-межфазнотензиометрическом методе анализа углеводородных многокомпонентных систем, позволяющем определять групповой углеводородный состав и содержание оксигенатных добавок.
5. Разработанная модель может быть использована для прогнозирования физико-химических свойств и классификации изотерм свойств бинарных систем с универсально взаимодействующими компонентами.
6. Введено понятие "гипотетический гомоморф", на основе которого на порядки снижена формальная неидеальность изотерм реальных бинарных смесей и дано объяснение синергетическим эффектам в бинарных системах.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

Статьи:

1. Nikolaev, V. F. A Model of Competing van der Waals Interactions for Describing the Physicochemical Properties of Binary Solutions of Nonelectrolytes/. V. F. Nikolaev. I. V Nikolaev, V. E. Kataev // Russ. J. Phys. Chem.,- ISSN Print: 0036-0244 (engl.). - 2006, - v. 80, No. 1, PP. S26–S30.
2. Николаев, В.Ф. Квазикристаллическая модель конкурирующих ван-дер-ваальсовых взаимодействий для описании физико-химических свойств и синергетических эффектов бинарных растворов неэлектролитов / В.Ф. Николаев, И.В. Николаев, В.Е. Катаев // Вестн. Казанск. технол. ун-та. - Казань: КГТУ - ISBN 5-89347-094-х, - 2006. - №6. - С. 98-105.

Тезисы докладов:

1. Николаев, И.В. Неидеальность изотерм физико-химических свойств бинарных смесей ван-дер-ваальсовых жидкостей и межмолекулярные электростатические взаимодействия. / И.В. Николаев // I Рег. конф. молодых ученых. Теор. и эксп. химия жидкофазных систем (Крестовские чтения) г. Иваново, 14-16 ноября 2006 г.. - Иваново, 2006, - С. 54 - 55.
2. Николаев, И.В. Модель конкурирующих ван-дер-ваальсовых взаимодействий в описании сольватационных эффектов в бинарных системах. / И.В. Николаев, В.Ф. Николаев, В.Е. Катаев // Всеросс. симп. "Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах", Красноярск, 29 мая-2 июня 2006 г. - Тез. докл. - Красноярск, 2006. - С.191-192.
3. Николаев, И.В. Нестехиометрическая модель конкурирующих взаимодействий в описании избыточных свойств бинарных систем. / И.В. Николаев, В.Ф. Николаев, Р.Б. Султанова, В.Е. Катаев // III Всеросс. конф. "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах". Мат. конф. "ФАГРАН-2006". - Воронеж, 2006, т. II, - С. 579-582.
4. Николаев, В.Ф. Квазикристаллическая модель описания физико-химических свойств индивидуальных неэлектролитов и их гипотетических гомоморфов. / В.Ф. Николаев, И.В. Николаев, Г.И. Исмагилова, Р.Б. Султанова, В.Е. Катаев // XVI Intern. conf. on chem. thermodynamics in Russia (RCCT 2007)/ X Intern. conf. on the problems of solvation and complex formation in solutions. Abstr., v. 1, Suzdal, July 1 - 6, 2007. - Суздаль, - С. 2/S 187.
5. Николаев, И.В. Физико-химические свойства бинарных жидких смесей и модель конкурирующих ван-дер-ваальсовых взаимодействий / И.В. Николаев, В.Ф. Николаев, В.Е. Катаев // Материалы III Межд. конф. по теор. и эксп. химии. Караганда, 2006, - С. 142 - 145.
6. Николаев, В.Ф. Модель взаимодействия двух структурно организованных сред в единой системе переменного состава / В.Ф. Николаев, И.В. Николаев, В.Е. Катаев // Электронная конференция ИВТН. Ярославль, 2006. IVTN-2006: / 15.03.06 db06_63.pdf #6. – http://www.ivtn.ru/2006/biomedchem/enter/r_pdf/db06_63.pdf.
7. Николаев, И.В. Межфазное натяжение углеводородных смесей гексан-циклогексан-бензол на границе с водой / И.В. Николаев, Е.В. Ильина, В.Ф. Николаев, Р.Б. Султанова, В.Е. Катаев // Материалы конф. VII Межд. конф. по интенсификации нефтехим. процессов "Нефтехимия-2005", Нижнекамск, 2005, - С. 149-151.
8. Николаев, И.В. Фракционно-тензиометрический метод анализа углеводородных систем и товарных бензинов / И.В. Николаев, Р.Б. Султанова, В.Ф. Николаев, В.Е. Катаев // Мат. конф. VII Межд. конф. по интенсификации нефтехим. процессов "Нефтехимия-2005", Нижнекамск, 2005, - С. 148-149.
9. Николаев, В.Ф. Магнитооптический метод определения содержания ароматических углеводородов в хиреагентах для нефтяной промышленности / В.Ф. Николаев, И.Н. Дияров, Р.Б. Султанова, И.В. Николаев, В.Е. Катаев // В сб. "Разработка, производство

и применение химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности". Мат. Всеросс. научн. - практ. конф. - М., 2002. - С. 254.

10. Николаев, В.Ф. Физико-химические методы контроля идентичности партий производимых дезэмульгаторов / В.Ф. Николаев, А.М. Зотова, И.И. Мальцева, И.В. Николаев, В.Е. Катаев // В сб. "Разработка, производство и применение химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности". Мат. Всеросс. научн. - практ. конф. - М., 2002. - С. 200.

11. Николаев, В.Ф. Подбор компонентов растворителей-удалителей асфальто-смоло-парафиновых отложений методом линейного магнитного двулучепреломления (эффект Коттона-Мутона) / В.Ф. Николаев, И.Н. Дияров, А.М. Зотова, А.А. Усольцева, И.В. Николаев, В.Е. Катаев // В сб. "Разработка, производство и применение химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности". Мат. Всеросс. научн. - практ. конф. - М., 2002. - С. 112

12. Николаев, В.Ф. Математическая модель описания изотерм физико-химических свойств и синергетических эффектов в бинарных растворах неэлектролитов / В.Ф. Николаев, И.В. Николаев, Г.И. Исмагилова, Р.Б. Султанова, В.Е. Катаев // XVI Inter. conf. on chem. thermodynamics in Russia (RCCT 2007)/ X Inter. conf. on the problems of solvation and complex formation in solutions. Abstr., v. 2, Suzdal, July 1 - 6, 2007.- Суздаль, 2007. - С. 5S 658 - 659.

13. Махмутова, А.Р. Описание растворяющей способности и температур кипения бинарных смесей неэлектролитов на основе модели конкурирующих ван-дер-ваальсовых взаимодействий / А.Р. Махмутова, И.В. Николаев // Мат. Всеросс. науч. конф. молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» г. Новосибирск, 2007 г., - Новосибирск: Изд. НГТУ, 2007. Ч. 1 – С. 175-177.

*Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф.207
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 12.03.2008г. Усл. п.л 1,2
Заказ № К-6508. Тираж 100 экз. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.*