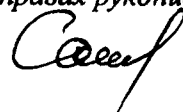


0-787896

*На правах рукописи*



**Сатгараев Адель Наилевич**

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ ТЕРНАРНЫХ СМЕСЕЙ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ  
ПО СВОЙСТВАМ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ**

**02.00.04 – физическая химия**

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

**КАЗАНЬ – 2011**

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук  
Николаев Вячеслав Федорович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Храпковский Григорий Менделевич  
кандидат химических наук  
Гринева Ольга Витальевна

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский)  
федеральный университет»

Защита состоится «31» мая 2011 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.03 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета).

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

Электронный вариант автореферата размещен на официальном сайте Казанского государственного технологического университета ([www.kstu.ru](http://www.kstu.ru)).

Автореферат разослан «29» сентября 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



А.Я. Третьякова

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000677031

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Основной целью физико-химических исследований растворов является установление взаимосвязи термодинамических и физических свойств индивидуальных веществ, их бинарных и многокомпонентных смесей с составом, структурой и характеристиками межмолекулярного взаимодействия. Изучение и разработка новых методов прогнозирования свойств жидких смесей диктуется необходимостью решения и ряда практических задач, связанных с подбором оптимального состава растворителя для реализации конкретного технологического процесса, с разработкой многокомпонентных составов различного назначения, с оптимизацией процессов разделения природных и промышленных смесей. Во многих случаях процессы смешения компонентов сопровождаются значительным экзотермическим эффектом, который должен определяться экспериментально или прогнозироваться и учитываться при проведении тепловых расчетов технологических процессов. С задачами прогнозирования физико-химических свойств бинарных, тернарных и многокомпонентных смесей постоянно сталкиваются разработчики рецептур, что также требует выработки определенной методологии поиска оптимальных компонентов и выбора их оптимального соотношения. В этой связи поиск новых эмпирических моделей взаимосвязи свойств бинарных и тернарных смесей является **актуальной задачей.**

**Цели и задачи работы** состояли в разработке метода прогнозирования физико-химических свойств тернарных смесей неэлектролитов по свойствам бинарных систем. Для достижения данной цели решались следующие задачи: 1) статистический анализ известных моделей взаимосвязи свойств бинарных и тернарных смесей неэлектролитов; 2) разработка симметричных и асимметричных нестехиометрических моделей для прогнозирования физико-химических свойств тернарных смесей; 3) разработка алгоритма выбора асимметричной вершины при прогнозировании свойств по асимметричным моделям; 4) разработка нестехиометрической модели изотерм бинарных смесей с модифицированным по Гильдебранду-Скетчарду объемно-

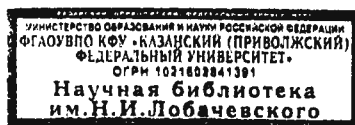
дисперсионным вкладом; 5) установление закономерностей изменения изотерм свойств бинарных смесей (в гомологических рядах и температурных сериях) и прогнозирование на их основе свойств тернарных смесей.

**Научная новизна** результатов работы заключается в том, что в ней

- предложены новые нестехиометрические модели для прогнозирования свойств тернарных смесей неэлектролитов;
- разработан алгоритм выбора асимметричной вершины, основанный на сопоставлении структурно чувствительных физико-химических свойств индивидуальных компонентов тернарной смеси;
- разработан метод интерполяционного прогнозирования свойств тернарных смесей на основе интегралов-инвариантов изотерм бинарных смесей и инвариантов модели баланса вкладов мнимых эндо- и экзотерм.

**Практическая значимость** работы состоит в том, что предложенные нестехиометрические модели позволяют существенно повысить точность прогнозирования свойств тернарных смесей, сократить объем тестового эксперимента, ограничив его проведение лишь в характеристических точках (точки экстремумов).

**Апробация работы.** Результаты диссертации докладывались и представлены в материалах Международного форума «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2008), VIII Республиканской школы студентов и аспирантов «Жить в XXI веке» (Казань, 2008), Международной юбилейной научно-практической конференции «Передовые технологии и перспективы развития ОАО «Казаньоргсинтез» (Казань, 2008), Городской студенческой конференции «Междисциплинарные исследования в области естественных наук» (Казань, 2008), II Международного студенческо-аспирантского форума «Актуализация социально-экономического и естественнонаучного образования в науке и предпринимательстве» (Казань, 2009), конференции "Материалы и технологии XXI века" (Казань, 2009), XVII Международной конференции по химической термодинамике в России (Казань, 2009), Итоговой научной конференции Казанского научного центра РАН за 2009 г., электронной конференции «Информационно-вычислительные технологии в решении фундаментальных и прикладных задач»



(Москва, 2009) и III Международного студенческо-аспирантского форума «Наука, образование и предпринимательство: информационные технологии, инновации» (Казань, 2010).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 14 работ, том числе 5 статей (4 - в журналах, входящих в Перечень ВАК РФ) и 9 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертация изложена на 183 стр и состоит из введения, 4 глав, списка литературы из 127 наименований.

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, научная новизна и практическая значимость. В **Главе 1** приведен обзор теорий растворов и межмолекулярных взаимодействий, рассмотрены модели описания и прогнозирования свойств. В **Главе 2** обсуждается метод интерполяционного прогнозирования физико-химических свойств тернарных смесей, предложена модифицированная нестехиометрическая модель изотерм бинарных смесей, рассмотрены новые симметричные и асимметричная нестехиометрические модели прогнозирования свойств и алгоритм выбора асимметричной вершины. В **Главе 3** проведено прогнозирование физико-химических свойств тернарных смесей по предложенным нестехиометрическим тернарным моделям и моделям, известным из литературы, проведено сопоставление их по точности прогноза. В **Главе 4** описаны подготовка компонентов тернарных смесей, использованные физико-химические методы исследования, приведены физико-химические свойства смесей.

Работа выполнена на кафедре технологии основного органического и нефтехимического синтеза КГТУ и в лаборатории оптической спектроскопии ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН в соответствии с «Основными направлениями фундаментальных исследований», утвержденными постановлением Президиума РАН от 1 июля 2003 г. № 233, в части «Химия и физикохимия твердого тела, расплавов и растворов», и с «Планом фундаментальных исследований Российской академии наук на период до 2025 года».

Автор выражает признательность к.х.н., доц. кафедры ТООНС КГТУ Султановой Р.Б. за советы при выполнении экспериментальной части работы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

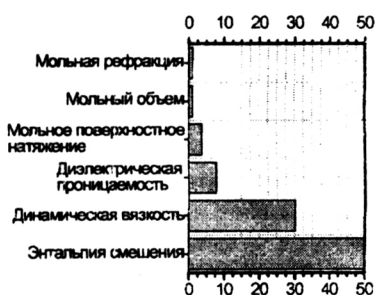
### Физико-эмпирические модели описания изотерм свойств бинарных смесей неэлектролитов и взаимосвязи бинарных и тернарных смесей

Апробирование предложенных нестехиометрических моделей проведено на примере анализа энтальпий смешения и избыточных физико-химических свойств  $Q^E$  смесей:

$$Q^E = Q_{EXP} - Q_1 \cdot x - Q_2 \cdot y, \quad (1)$$

где  $Q^E$  - избыточная термодинамическая функция или избыточное мольное физико-химическое свойство бинарной смеси,  $Q_1$ ,  $Q_2$  - мольные физико-химические свойства индивидуальных компонентов,

$x$ ,  $y$  - мольные доли компонентов 1 и 2 ( $x + y = 1$ ). Наиболее чувствительными к



Чувствительность физ.-хим. свойств к ММВ  
Рис. 1. Нормализованная гистограмма чувствительности различных физико-химических свойств к межмолекулярным взаимодействиям в растворах (на примере метанол-пропанон-2).

межмолекулярным взаимодействиям (ММВ) в растворах являются энтальпия смешения и динамическая вязкость (рис.1), диэлектрическая проницаемость и мольное поверхностное натяжение имеют среднюю чувствительность. Мольные рефракция и объем - физико-химические свойства смесей, наименее чувствительные к ММВ, что и определяет широкое

использование рефрактометрии и денсиметрии в качестве рутинных методов определения состава смесей. При прогнозировании свойств тернарных смесей в гомологических рядах и температурных сериях использована модель баланса вкладов мнимых эндо- и экзотерм. Модель условно имитирует совокупность десятков ступенчатых равновесий в растворе двумя равновесиями, сопровождающимися образованием комплексов различной стехиометрии ( $n$ ,  $m$ ) и ( $n_1$ ,  $m_1$ ) и различающимися знаками энтальпий процессов.

Избыточное мольное свойство смеси представляется в модели суммой двух вкладов, знаки которых задаются противоположными:

$$Q^E = C_{EXO} \cdot x^n \cdot (1-x)^m + C_{ENDO} \cdot x^{n_1} \cdot (1-x)^{m_1}, \quad (2)$$

где  $x$  – мольная доля одного из компонентов бинарной смеси,  $C_{EXO}$ ,  $C_{ENDO}$ ,  $n$ ,  $m$ ,  $n_1$ ,  $m_1$  – коэффициенты модели.

Для установления корреляций вида изотерм с варьируемыми параметрами (температура, число атомов углерода в варьируемом компоненте или его мольный объем) использованы такие инварианты модели как сумма экстремумов эндо- и экзотерм:

$$Q_{SUM} = C_{EXO} \cdot \left(\frac{n}{n+m}\right)^n \cdot \left(\frac{m}{n+m}\right)^m + C_{ENDO} \cdot \left(\frac{n_1}{n_1+m_1}\right)^{n_1} \cdot \left(\frac{m_1}{n_1+m_1}\right)^{m_1} \quad (3)$$

и среднее арифметическое их положений на оси мольных долей:

$$x_{MID} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{n}{n+m} + \frac{n_1}{n_1+m_1}\right). \quad (4)$$

При прогнозировании изотерм для температур, экспериментальные данные для которых отсутствуют, инварианты модели баланса  $Q_{SUM}$  и  $x_{MID}$  дополняются интегралами-инвариантами (моменты)<sup>1</sup> изотерм различных порядков  $J_0, J_1, J_2, J_3$ , вычисляемыми по соотношению (5), где  $n$  – порядок интеграла-инварианта изотермы ( $n = 0, 1, \dots, 3$ ).

$$J_n = \int_0^1 \left[ x^n \cdot (Q^E(x) + Q_1 \cdot x + Q_2 \cdot (1-x)) \right] dx, \quad (5)$$

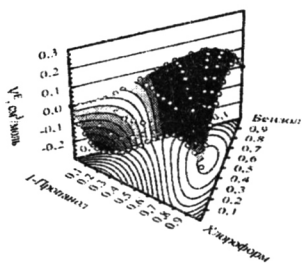


Рис. 2. Рассчитанная диаграмма  $V^E$  и экспериментальные точки.

На рис. 2 показана диаграмма избыточного мольного объема тернарной смеси для заданной температуры, спрогнозированная по данным для изотерм бинарных смесей при трех различных температурах (аналогично для трех членов гомологического ряда), тестовые экспериментальные данные показаны точками.

<sup>1</sup> Flusser J., Suk T., and Zitová B. Moments and Moment Invariants in Pattern Recognition, Wiley & Sons Ltd., 2009, 312 pp.

## Нестехиометрическая модель изотерм свойств бинарных смесей с модифицированным по Гильдебранду-Скетчарду объемно-дисперсионным вкладом

Для описания изотерм физико-химических свойств бинарных смесей с универсальными межмолекулярными взаимодействиями использовалась нестехиометрическая модель <sup>2</sup>:

$$Q^E = A_{21} \cdot x \cdot \exp(B_{21} \cdot x) + C \cdot x \cdot y + A_{12} \cdot y \cdot \exp(B_{12} \cdot y) \quad (6)$$

где  $A_{21} \cdot x \cdot \exp(B_{21} \cdot x)$ ,  $A_{12} \cdot y \cdot \exp(B_{12} \cdot y)$  -структурные экспоненциальные вклады с экстремумами  $-A_{12}/(B_{12} \cdot e)$  в точке  $y = (-B_{12})^{-1}$  и  $-A_{21}/(B_{21} \cdot e)$  в точке  $x = (-B_{21})^{-1}$ ; которые связаны с процессами структурирования и взаимного деструктурирования компонентов,  $C \cdot x \cdot y$  -объемно-дисперсионный вклад. Ранее разложение изотерм свойств бинарных смесей на три составляющие было предложено Хвангом с сотр. <sup>3</sup>. Нами предложена модификация (7) модели, отличающаяся объемно-дисперсионным вкладом

$\frac{x \cdot y}{C_{21} \cdot x + C_{12} \cdot y}$ , полученным по уравнению Гильдебранда-Скетчарда <sup>4</sup>:

$$Q^E = A_{21} \cdot x \cdot \exp(B_{21} \cdot x) + \frac{x \cdot y}{C_{21} \cdot x + C_{12} \cdot y} + A_{12} \cdot y \cdot \exp(B_{12} \cdot y) \quad (7)$$

Объемно-дисперсионный вклад аналитически выполняет также роль межкомпонентного специфического вклада, называемого в работе <sup>5</sup> ассоциативным. На рис. 3 показано разложение экспериментальной изотермы на составляющие. При обработке данных по изотермам свойств бинарных смесей с использованием нестехиометрической модели, коэффициенты  $B_{21}$  и  $B_{12}$  в аргументах экспонент иногда оказываются больше -7, что приводит к отклонениям от нуля величин

<sup>2</sup> Nikolaev V.F., Nikolaev I.V., Kataev V.E. // Russ. J. Phys Chem. - 2006. - 80. - Spl. 1. - P. S26 - 30

<sup>3</sup> Hwang C.-A., Holste J.C., Hall K.R., Mansoori G.A. // Fluid Phase Equil. - 1991. - 62. - P. 173-189.

<sup>4</sup> Hildebrand, J.H. Regular and Related Solutions. // J.H. Hildebrand, J.M. Prausnitz, R.L. Scott // N.Y.: Van Nostrand, - 1970. - R.L. 228 p.

<sup>5</sup> Дуров В.А. в кн. Концентрированные и насыщенные растворы / Под ред. Кутепова И.В. - М.: Наука, 2002. -с. 170.

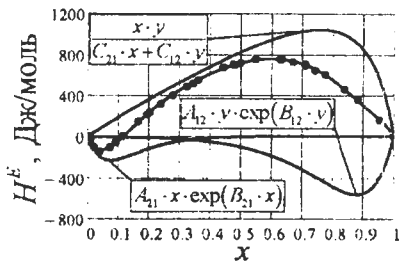


Рис. 3 Изотерма энтальпии смешения бинарной смеси: 2,2,2-трифторэтанол (1) + вода (2) (298 К) и её составляющие по модели (7).

$$Q^E = \left( \frac{x-1}{x-p} \right) \cdot A_{21} \cdot x \cdot \exp(B_{21} \cdot x) + C \cdot x \cdot y + \left( \frac{y-1}{y-p} \right) \cdot A_{12} \cdot y \cdot \exp(B_{12} \cdot y) \quad (8)$$

При этом величина  $p$  в знаменателе может варьироваться, но должна соответствовать неравенству  $p > 1$ . На рис. 4 изображен экспоненциальный вклад нестехиометрической модели и этот же вклад с 0-

избыточного свойства в крайних концентрационных точках изотерм. С целью обеспечения абсолютного соответствия нестехиометрических моделей (6) и (7) определению избыточного свойства перед экспоненциальными членами модели можно использовать 0-корректирующий множитель как в (8):

корректирующей поправкой.

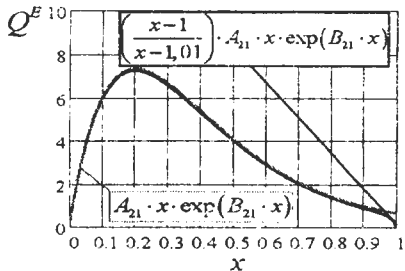


Рис. 4. Экспоненциальный вклад нестехиометрической модели и этот же вклад с 0-корректирующей поправкой ( $p = 1,01$ )

### Нестехиометрические симметричные модели описания свойств тернарных смесей

Для перехода от изотерм свойств бинарных смесей, представленных нестехиометрической моделью (6), к изотермам свойств тернарных смесей использовалось самостоятельное суммирование эквивалентных экспоненциальных вкладов, экстремумы которых расположены вблизи конкретной вершины или удалены от нее, что связано с особенностями экспоненциальных функций и с необходимостью выполнения граничных условий.

Суммирование объемно-дисперсионных вкладов сохранено как в известных моделях (напр. модель Радойкович <sup>6</sup>). Ниже представлено несколько вариантов симметричных моделей для прогнозирования физико-химических свойств тернарных смесей:

*симметричная модель 1*

$$Q_{123}^E = A_{12} \cdot y \cdot \exp(B_{12} \cdot (y+z)) + A_{13} \cdot z \cdot \exp(B_{13} \cdot (y+z)) + \\ + A_{23} \cdot z \cdot \exp(B_{23} \cdot (x+z)) + A_{21} \cdot x \cdot \exp(B_{21} \cdot (x+z)) + \\ + A_{31} \cdot x \cdot \exp(B_{31} \cdot (x+y)) + A_{32} \cdot y \cdot \exp(B_{32} \cdot (x+y)) + T, \quad (9)$$

*симметричная модель 2*

$$Q_{123}^E = \left( \frac{y}{y+z} \right) \cdot A_{21} \cdot x \cdot \exp(B_{21} \cdot x) + \left( \frac{z}{y+z} \right) \cdot A_{31} \cdot x \cdot \exp(B_{31} \cdot x) + \\ + \left( \frac{z}{z+x} \right) \cdot A_{32} \cdot y \cdot \exp(B_{32} \cdot y) + \left( \frac{x}{z+x} \right) \cdot A_{12} \cdot y \cdot \exp(B_{12} \cdot y) + \\ + \left( \frac{x}{x+y} \right) \cdot A_{13} \cdot z \cdot \exp(B_{13} \cdot z) + \left( \frac{y}{x+y} \right) \cdot A_{23} \cdot z \cdot \exp(B_{23} \cdot z) + T, \quad (10)$$

*симметричная модель 3*

$$Q_{123}^E = (A_{12} \cdot y + A_{13} \cdot z) \cdot \exp(B_{12} \cdot y + B_{13} \cdot z) + \\ + (A_{21} \cdot x + A_{23} \cdot z) \cdot \exp(B_{21} \cdot x + B_{23} \cdot z) + \\ + (A_{31} \cdot x + A_{32} \cdot y) \cdot \exp(B_{31} \cdot x + B_{32} \cdot y) + T, \quad (11)$$

где  $T = C_{12} \cdot x \cdot y + C_{13} \cdot x \cdot z + C_{23} \cdot y \cdot z$  сумма объемно-дисперсионных вкладов при использовании аналитического представления изотерм бинарных смесей через нестехиометрическую модель (6) и

$$T = \frac{x \cdot y}{C_{21} \cdot x + C_{12} \cdot y} + \frac{x \cdot z}{C_{31} \cdot x + C_{13} \cdot z} + \frac{y \cdot z}{C_{32} \cdot y + C_{23} \cdot z} \quad \text{через}$$

нестехиометрическую шестипараметровую модель (7).

Для иллюстрации различной зависимости структурных экспоненциальных и объемно-дисперсионного (совмещенного с

<sup>6</sup> Radojkovic, N. Tasić A., Grozdanić D., Djordjević B., Malić D. // J. Chem. Thermodyn – 1977. - Vol. 9. - №4. - P. 349-356.

межкомпонентным специфическим) вкладов на рис. 4 приведена диаграмма энтальпий смешения системы 1,4-диоксан (1) + этанол (2) + вода(3)<sup>7</sup> от состава. На диаграмме (рис. 5) отчетливо проявляются все три составляющие изотерм, представленные в используемой нами нестехиометрической модели в виде  $A_{21} \cdot x \cdot \exp(B_{21} \cdot x)$ ,  $C \cdot x \cdot y$ ,

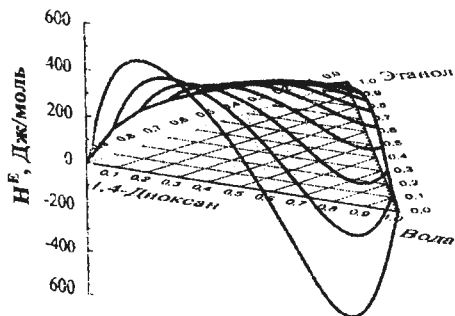


Рис. 5. Вертикальные сечения 3-D диаграммы энтальпии смешения тернарной смеси 1,4-диоксан (1) + этанол (2) + вода(3), параллельные ребру 12 (1,4-диоксан-вода).

количеств 1,4-диоксана, который обусловлен упрочнением сетки водородных связей 1,4-диоксан - 1,4-диоксан. По мере смещения вертикальных плоскостей сечений к вершине этанола происходит одновременно резкое снижение абсолютной величины этого экспоненциального вклада и снижение его относительного вклада в изотермы сечений. В левой части сечений наблюдаем наложение эндотермического структурного экспоненциального  $A_{12} \cdot y \cdot \exp(B_{12} \cdot y)$  и межкомпонентного специфического (объемно-дисперсионного)  $C \cdot x \cdot y$  вкладов. По мере продвижения к вершине 3 (этанол) структурный эндотермический вклад  $A_{12} \cdot y \cdot \exp(B_{12} \cdot y)$  снижается быстрее, чем межкомпонентный специфический (объемно-дисперсионный) и экстремум изотермы смещается от 0,17 мольных долей воды к 0,5. Проведенное рассмотрение диаграммы состав-свойство тернарной смеси является,

$A_{12} \cdot y \cdot \exp(B_{12} \cdot y)$ .

Наиболее четко структурные экспоненциальные вклады проявляются и в левой ( $A_{12} \cdot y \cdot \exp(B_{12} \cdot y)$ ) и в правой ( $A_{21} \cdot x \cdot \exp(B_{21} \cdot x)$ ) частях ребра 12 (1,4-диоксан-вода). В правой части этой изотермы наблюдается экзотермический экстремум вклада

$A_{21} \cdot x \cdot \exp(B_{21} \cdot x)$ ,

обусловленный упрочнением сетки водородных связей воды при введении небольших

перекрывает незначительные

разрыв взаимодействий

происходит одновременно

резкое снижение абсолютной величины этого экспоненциального

вклада и снижение его относительного вклада в изотермы сечений. В

левой части сечений наблюдаем наложение эндотермического

структурного экспоненциального  $A_{12} \cdot y \cdot \exp(B_{12} \cdot y)$  и межкомпонентного специфического (объемно-дисперсионного)  $C \cdot x \cdot y$  вкладов. По мере продвижения к вершине 3 (этанол) структурный эндотермический вклад  $A_{12} \cdot y \cdot \exp(B_{12} \cdot y)$  снижается быстрее, чем межкомпонентный специфический (объемно-дисперсионный) и экстремум изотермы смещается от 0,17 мольных долей воды к 0,5. Проведенное рассмотрение диаграммы состав-свойство тернарной смеси является,

<sup>7</sup> Белоусов, В.П. Теплоты смешения жидкостей. Справочник / В.П. Белоусов, А.Г. Морачевский // Л.: Химия, - 1970. - 256 с.

своего рода, дополнительным обоснованием известного в физико-химическом анализе бинарных смесей метода изомолярных серий, по которому определяется стехиометрия комплекса, образующегося между двумя компонентами. Приготовление разбавленных растворов в методе изомолярных серий имеет целью избавиться от деструктурирующего воздействия компонентов друг на друга и выделить в явном виде вклад межкомпонентного специфического взаимодействия.

При выборе способа суммирования составляющих трех исходных изотерм бинарных смесей, выраженных нестехиометрической моделью, для каждой из вершин треугольника состава Гиббса-Розебома должна выполняться аддитивность прилежащих к ним структурных экспоненциальных вкладов, реализующаяся отдельным суммированием предэкспонент и аргументов экспонент этих вкладов с весами, определяемыми мольными долями возмущающих данную вершину компонентов. При этом должно выполняться также граничное условие, заключающееся в том, что при идентичности двух компонентов тернарной смеси изолинии свойства должны быть параллельны противоположному данной вершине ребру (рис. 6).

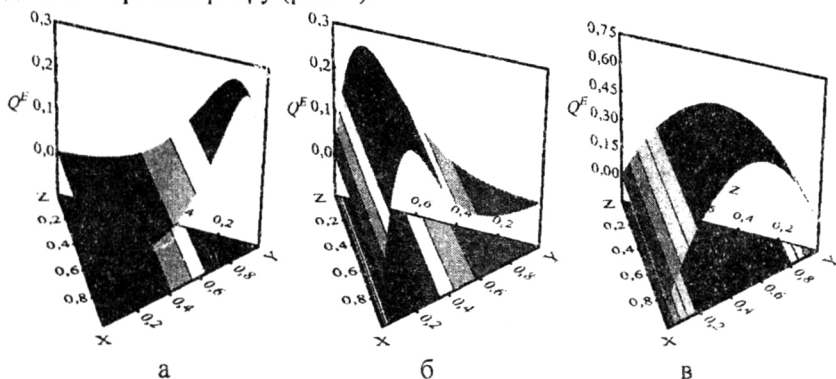


Рис. 6. Диаграммы суммирования двух экспоненциальных термов (а, б) и объемно-дисперсионных вкладов (в) при идентичности компонентов  $x$  и  $z$  для нестехиометрических симметричных моделей: а -  $5 \cdot x \cdot \exp(-7 \cdot (x + z)) + 5 \cdot z \cdot \exp(-7 \cdot (x + z))$  для модели 1 (9), а также  $(5 \cdot x + 5 \cdot z) \cdot \exp(-7 \cdot x - 7 \cdot z)$  для модели 3 (11); б -  $(z / (z + x)) \cdot 5 \cdot y \cdot \exp(-7 \cdot y) + (x / (z + x)) \cdot 5 \cdot y \cdot \exp(-7 \cdot y)$  для модели 2 (10); в -  $2 \cdot x \cdot y + 2 \cdot y \cdot z$ .

Если предположить, что X и Z (1 и 3) идентичны, то на 2D или 3D-диаграмме линии постоянного свойства (изолинии) для каждой суммы структурных вкладов должны быть параллельны стороне XZ (или 13). При этом для нестехиометрических симметричных моделей выполняются равенства  $A_{12} = A_{32}$ ,  $B_{12} = B_{32}$ ,  $C_{12} = C_{23}$ ,  $A_{21} = A_{23}$ ,  $B_{21} = B_{23}$ , а структурные вклады с индексами 13 и 31 обращаются в 0, так как компоненты X и Z (1 и 3) идентичны. Диаграммы суммирования двух экспоненциальных составляющих (рис. 6 б) для нестехиометрических симметричных моделей 1 и 3, в частном случае, оказались совпадающими.

### **Нестехиометрическая асимметричная тернарная модель. Алгоритм выбора асимметричной вершины**

Наиболее сложными оказываются поверхности физико-химических свойств в тернарных системах, компоненты которых могут образовывать водородные связи различных типов. Так, если в состав смеси входит один или два ассоциированных компонента, то одна из вершин треугольника (компонент) по свойствам будет значительно отличаться от двух других. Эффективной в этом случае может оказаться асимметричная нестехиометрическая модель, в которой используются одновременно три различных способа суммирования экспоненциальных вкладов (рис. 7). Уравнение нестехиометрической асимметричной модели для асимметричной вершины 1 (или X) имеет вид (12):

$$Q_{123}^k = (A_{12} \cdot y + A_{13} \cdot z) \cdot \exp(B_{12} \cdot y + B_{13} \cdot z) + \left(\frac{y}{y+z}\right) \cdot A_{21} \cdot x \cdot \exp(B_{21} \cdot x) + \left(\frac{z}{y+z}\right) \cdot A_{31} \cdot x \cdot \exp(B_{31} \cdot x) + (12) + A_{32} \cdot y \cdot \exp\left(B_{32} \cdot \left(\frac{y}{y+z}\right)\right) + A_{23} \cdot z \cdot \exp\left(B_{23} \cdot \left(\frac{z}{y+z}\right)\right) + T,$$

для других вершин уравнения находятся циклической подстановкой  $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$ , а в индексах коэффициентов  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ .

Первый экстремум находится вблизи вершины X и соответствует сумме структурных экспоненциальных вкладов от возмущающего

действия компонентов Y и Z на структуру X, второй экстремум удален от вершины X и представляет собой сумму экспоненциальных вкладов от возмущающего действия компонента X на структуру Y и Z. На ребре YZ показана корректирующая сумма структурных экспоненциальных вкладов от возмущающего действия компонента Y и Z на структуру друг друга при неполной идентичности Y и Z, которая затухает при увеличении мольной доли X.

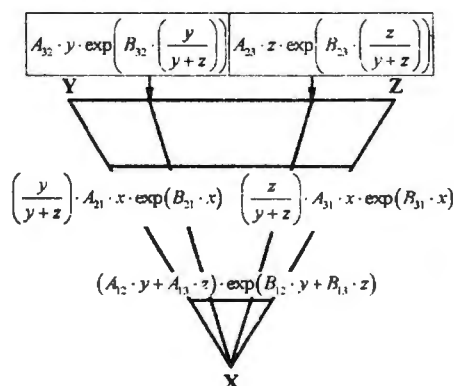


Рис. 7. Диаграмма суммирования экспоненциальных вкладов в асимметричной нестехиометрической тернарной модели при асимметричной вершине X.

Алгоритм выбора асимметричной вершины. Критерии структурированности индивидуальных компонентов. Поскольку в предложенной модели асимметричность заложена лишь в структурных экспоненциальных вкладах, то в качестве формального правила выбора асимметричной вершины можно использовать сравнение степеней структурированности компонентов. Основной вклад в структурирование жидкостей,

как известно, вносят специфические взаимодействия. Если молекулы не имеют функциональных групп, склонных к образованию водородных связей, то определяющий вклад в структурирование жидкости вносит вклад электростатический, обусловленный диполь-дипольными межмолекулярными взаимодействиями. Поскольку дисперсионные межмолекулярные взаимодействия близки к центральным и на порядок менее зависимы от взаимных ориентаций молекул, то при выборе физико-химических характеристик индивидуальных компонентов, пригодных к использованию в качестве меры структурированности, предпочтение отдавалось характеристикам, зависящим, в первую очередь, от полярности молекул и склонности их к специфическим взаимодействиям. Так, компоненты смесей с универсальными электростатическими (диполь-

дипольными) взаимодействиями могут быть охарактеризованы приведенным дипольным моментом  $\mu_i/V_i$  ( $\mu_i$  - дипольный момент молекулы компонента  $i$ ,  $V_i$  - мольный объем компонента  $i$ ), дипольной составляющей  $\delta_p$  параметра растворимости Хансена<sup>8</sup>, а компоненты смесей со специфическими взаимодействиями - функцией, рассчитываемой из составляющих параметра растворимости Хансена как  $\sqrt{\delta_p^2 + \delta_H^2}$  ( $\delta_H$  - специфическая (водородная) составляющая параметра Хансена), диэлектрической проницаемостью среды  $\epsilon$ , эмпирическим сольватохромным параметром полярности растворителей Димрота-Райхардта  $E_T^N$ <sup>9</sup>, донорным  $DN$  и акцепторным  $AN$  числами<sup>10</sup>. Последние два параметра характеризуют потенциальную способность компонента к проявлению специфических взаимодействий с другим компонентом смеси.

Предлагаемый алгоритм выбора асимметричной вершины заключается в следующем. Если структурно чувствительные физико-химические свойства (критерии структурированности) компонентов смеси обозначены как  $S_i$  и расположены в порядке возрастания  $S_{MIN} < S_{MID} < S_{MAX}$ , то может быть рассчитана безразмерная величина  $A$ :

$$A = \frac{S_{MID} - S_{MIN}}{S_{MAX} - S_{MIN}}, \quad (13)$$

Если  $A < 0,5$ , то асимметричной вершиной выбирается компонент, имеющий максимальный критерий структурированности  $S_{MAX}$ , если  $A > 0,5$ , то асимметричной вершиной выбирается компонент с минимальным критерием структурированности  $S_{MIN}$ . В табл. 1 приведены характеристики компонентов тернарной смеси метанол (1) + этанол (2) + 1,4-диоксан (3)<sup>11</sup> и определенная по предложенному алгоритму асимметричная вершина - 1,4-диоксан (3).

<sup>8</sup> Hansen, C M Hansen Solubility Parameters A User's Handbook, Second Edition. / C.M. Hansen // CRC Press, Boca Raton, FL, - 2007. - 554 p.

<sup>9</sup> Reichardt, C Solvents and solvent Effects in Organic Chemistry. / C Reichardt // VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, - 1988. - 408 p.

<sup>10</sup> Гутман, В. Химия координационных соединений в неводных растворах / В. Гутман // Под ред. акад. К Б Яцимирского, пер. с англ. В А. Бидзили - Изд-во: Мир, Москва. - 1971. - 224 с.

<sup>11</sup> Bhuiyan M M.H., Tamura K. // Thermochim. Acta - 2003. - Vol. 405. - № 1 - P 137-146.

Таблица 1. Структурно чувствительные физико-химические характеристики веществ и характеристики, отражающие склонность компонента к специфическим взаимодействиям с другим компонентом смеси

Компонент	$E_T^v$	$\epsilon$	$\sqrt{\delta_p^2 + \delta_H^2}$ , (ккал·см <sup>-3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$DN$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	$AN$
метанол	0,762	32,63	25,47	19,0	41,3
этанол	0,654	24,30	21,30	19,6	37,1
1,4-диоксан	0,164	2,21	7,62	14,8	10,8
Асимм. вершина	3	3	3	3	3

### Прогнозирование физико-химических свойств тернарных смесей

Для проверки работоспособности предложенных нестехиометрических моделей взаимосвязи свойств бинарных и тернарных смесей были проанализированы экспериментальные данные по свойствам 50 тернарных смесей и соответствующим им 150 бинарных смесей, включавшим компоненты различной природы. На рис. 8 и 9 для проанализированных тернарных смесей приведено распределение компонентов по классам и структура исследованных физико-химических свойств, соответственно.

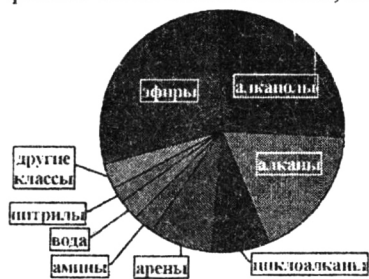


Рис. 8. Основные классы компонентов проанализированных тернарных смесей.

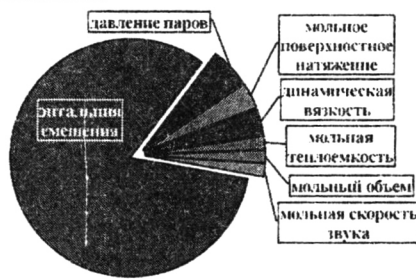
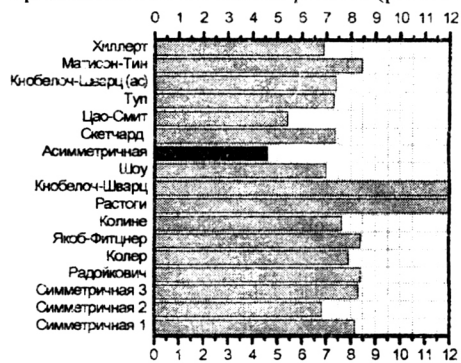


Рис. 9. Структура проанализированных физико-химических свойств тернарных смесей.

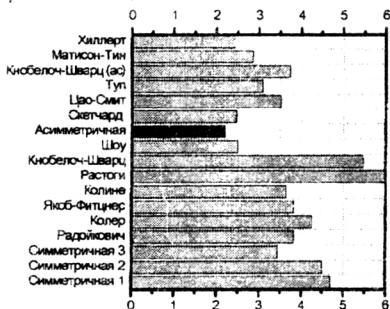
Анализ диаграмм экспериментальных данных по энтальпиям смешения  $H^E$  трехкомпонентных смесей неэлектролитов с неполярными компонентами показывает, что они довольно предсказуемы и визуально соответствуют трем изотермам двухкомпонентных смесей. Более сложны диаграммы энтальпий смешения смесей с ассоциированными

компонентами, в которых одновременно реализуются межкомпонентные водородные связи. Результаты сравнительного анализа моделей при прогнозировании энтальпий смешения смесей представлены на гистограмме (рис. 10).



Относит. отклонение для энтальпий смешения, %

Рис. 10. Гистограмма нормализованных среднеквадратичных отклонений расчета энтальпий смешения тернарных систем по различным моделям.



Относит. отклонение для физ.-хим. свойств, %

Рис. 11. Гистограмма относительных среднеквадратичных отклонений расчета физико-химических свойств тернарных систем по различным эмпирическим моделям.

взаимодействий, отсутствующих в исходных бинарных смесях. Результаты расчета других физико-химических свойств трехкомпонентных систем по тернарным моделям и соответствующие

Можно видеть, что подавляющее большинство эмпирических моделей обеспечивает прогноз термодинамических функций смешения с относительным отклонением около 8%. Основным выводом из проведенных сопоставлений прогноза и эксперимента является то, что, в подавляющем большинстве случаев, свойства тернарной смеси могут быть с большой степенью достоверности рассчитаны по изотермам свойств соответствующих бинарных смесей. При расчетах тройных систем с двумя или тремя ассоциированными компонентами относительные отклонения прогноза от эксперимента (особенно по симметричным моделям) несколько увеличиваются, что связано с появлением в тернарных смесях новых кооперативных

им относительные отклонения представлены на гистограмме (рис. 11). Можно видеть, что подавляющее большинство эмпирических моделей позволяет прогнозировать свойства с отклонением около 3-5%. Наименьшие относительные среднеквадратичные отклонения прогноза от эксперимента дают нестехиометрическая асимметричная модель (2,2%), затем - модели Хиллerta и Скетчарда.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан метод прогнозирования физико-химических свойств тернарных смесей неэлектролитов, основанный на нестехиометрической асимметричной модели, в которой использованы три способа суммирования экспоненциальных составляющих исходных изотерм свойств бинарных смесей.
2. Предложен простой алгоритм выбора асимметричной вершины при прогнозировании свойств тернарных смесей по асимметричным моделям, включающий сравнительный анализ величин структурно чувствительных физико-химических свойств индивидуальных компонентов.
3. Введены интегралы-инварианты изотерм с абсолютными величинами физико-химических свойств смесей, дополняющие инварианты модели баланса вкладов мнимых эндо- и экзотерм в задачах интерполяционного прогнозирования свойств бинарных и тернарных смесей в гомологических рядах и температурных сериях.
4. Предложена нестехиометрическая модель описания изотерм свойств бинарных смесей, отличающаяся модифицированным по Гильдебранду-Скетчарду видом объемно-дисперсионного (межкомпонентного специфического) вклада и большей точностью описания экспериментальных данных.
5. Наименьшие среднеквадратичные отклонения прогноза физико-химических свойств тернарных смесей от экспериментальных данных достигаются применением асимметричной нестехиометрической модели.

## Основное содержание диссертации опубликовано

*в журналах, рекомендованных ВАК:*

1. Николаев, В.Ф. Модели для описания физико-химических свойств трехкомпонентных смесей неэлектролитов на основе данных по двухкомпонентным смесям / В.Ф. Николаев, А.Н. Сатгараев, Р.Б. Султанова // Вестн. Казан. технол. ун-та, - 2008. - №5. - С. 178-187.
2. Николаев, В.Ф. Прогнозирование температурных зависимостей энтальпий бинарных смесей на основе модели баланса вкладов мнимых эндо- и экзотерм / В.Ф. Николаев, А.Н. Сатгараев, Г.И. Исмагилова, С.В. Перова, Ю.А. Железина, Р.Б. Султанова // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. - 2010. – Т. 53. - №8 - С. 26-29.
3. Сатгараев А.Н. Прогнозирование мольных физико-химических свойств тернарных смесей по данным для бинарных смесей, представленным моделью баланса вкладов мнимых эндо- и экзотерм / А.Н. Сатгараев, Р.Б. Султанова, В.Ф. Николаев // Бутлеровские сообщения, - 2010. - Т. 20. - №4. - С. 41-52.
4. Nikolaev V.F. Mixing enthalpies of molecular liquids: model of contribution balance of imaginary endo- and exotherms / V.F. Nikolaev, G.I. ismagilova, A.N. Satgaraev // Phys. Chem. Liq. - 2010. – Vol. 48. - №6. - P. 773–786.

*в других изданиях*

5. Николаев, В.Ф. Термодинамические модели для растворов трех- и многокомпонентных систем / В.Ф. Николаев, А.Н. Сатгараев, Р.Б. Султанова // Вестн. Казан. гос. энерг. ун-та, - 2009. - №3. - С. 26-33.
6. Сатгараев, А.Н. Модели нового поколения для прогнозирования свойств многокомпонентной системы по изотермам бинарных систем / А.Н. Сатгараев // «Актуальные проблемы соврем. науки» Труды 4-го Междунар. форума (9-й Междунар. конф.). Самара. - 2008. - С. 66-70.
7. Журавлева, А.Ю. Физико-химические свойства бинарных смесей изопропилбензола с бензальдегидом и ацетофеноном / А.Ю. Журавлева, А.Н. Сатгараев, Р.Б. Султанова, В.Ф. Николаев // Мат. VIII Респ. школы студ. и аспирантов «Жить в XXI в». Казань.-2008.-С.102-103.
8. Исмагилова, Г.И. Описание синергетических эффектов в бинарных смесях неэлектролитов / Г.И. Исмагилова, И.И. Табрисов, А.Н. Сатгараев, Р.Б. Султанова, В.Ф. Николаев // Мат. Межд. юбил.

научно-практ. конф. «Передовые технологии и перспективы развития ОАО «Казаньоргсинтез». Казань. - 2008. - С. 156-157.

9. Исмагилова, Г.И. Межфазная и поверхностная тензиометрия трехкомпонентных систем гептан-толуол-изобутанол и гептан-толуол-изопропанол / Г.И.Исмагилова, И.И.Табрисов, А.Н.Сатгараев, Р.Б.Султанова, В.Ф.Николаев // Гор. студ. междисципл. конф. «Междисципл. исслед-я. в области естеств. наук». КГУ. Казань. - 2008. - С. 66.

10. Николаев, В.Ф. Модели нового поколения для прогнозирования свойств многокомпонентной системы по изотермам бинарных систем / В.Ф. Николаев, А.Н. Сатгараев, Р.Б. Султанова // «Актуализация социально-экономического и естественнонаучного образования в науке и предпринимательстве» Мат. II Межд. студенческо-аспирантского. форума. Казань. - 2009. - С. 28-32.

11. Табрисов, И.И. Физико-химические свойства многокомпонентных смесей неэлектролитов / И.И. Табрисов, Г.И. Исмагилова, А.Н. Сатгараев, Р.Б. Султанова, В.Ф. Николаев // «Материалы и технологии XXI века» Казань. - 2009. - С. 83.

12. Nikolaev, V.F. Models for predicting properties of multicomponent system using of isotherms of binary system / V.F. Nikolaev, A.N. Satgaraev, R.B. Sultanova // XVII Intern. Conf. on Chem. Thermodyn. in Russia. Abstracts. - 2009. - Vol. 2. - 312 p.

13. Сатгараев, А.Н. Расчет термодинамических свойств тройных систем / А.Н. Сатгараев, В.Ф. Николаев, Р.Б. Султанова // Инф.-вычислит. технологии в решении фундаментальных и прикладных задач. Электрон. конференция ИВТН, Москва. - 2009. - <http://www.ivtn.ru/2009/confs/enter/paper.php?p=1202>

14. Сатгараев, А.Н. Прогнозирование температурных зависимостей энтальпии растворов / А.Н. Сатгараев, В.Ф. Николаев, Р.Б. Султанова // «Наука, образование и предпринимательство: инф. технологии, инновации» Мат. III Межд. студ.-аспирантского форума. Казань. - 2010. - С. 7-14.

Заказ 127

Тираж 110

---

Офсетная лаборатория Казанского государственного  
технологического университета  
420015, Казань, К.Маркса, 68





