

УДК 532.61:532.74:541.64

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ АССОЦИИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

Е.Ф. Новиков, А.Р. Новоселов, И.Е. Новиков

Кафедра общей физики

Предпринята попытка получить уравнение для расчета поверхностного натяжения σ ассоциированных растворов, в которых имеют место специфические, относительно сильные направленные взаимодействия типа межмолекулярных водородных связей наряду с более слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями молекул. Предложен подход, в котором для расчета поверхностного натяжения бинарных и многокомпонентных растворов неэлектролитов используется уравнение Батлера в сочетании с методом групповых вкладов UNIFAC.

Поверхностное (или в более общем случае межфазное) натяжение может играть определяющую роль в явлениях межфазного тепло- и массопереноса, а потому относится к числу важнейших физических свойств, учет которых необходим при разработке многих важных технологических процессов. К числу такого рода процессов можно отнести, например, ректификацию, экстракцию или абсорбцию.

Следуя работе [1], уравнение Батлера [2] для расчета поверхностного натяжения σ N -компонентного раствора может быть записано в виде

$$\sigma^m = \sigma_i + \frac{RT}{A_i} \ln \frac{\gamma_i^S x_i^S}{\gamma_i^B x_i^B}, \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

где σ_i – поверхностное натяжение чистого компонента i ; A_i – удельная (отнесенная к молю вещества) площадь разделяющей поверхности, занимаемая молекулами компонента i ; x_i^B – мольная доля компонента i в объеме раствора; x_i^S – та же величина, но относящиеся к разделяющей поверхности; γ_i^B – коэффициент активности компонента i в объемной жидкой фазе ($\gamma_i^B \rightarrow 1$, когда $x_i^B \rightarrow 1$); γ_i^S – коэффициент активности компонента i на межфазной поверхности ($\gamma_i^S \rightarrow 1$ по мере того, как межфазная поверхность становится тождественной поверхности чистого компонента i); R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; N – число компонентов раствора. Следует отметить, что в уравнениях, аналогичных уравнению Батлера [2], величина A_i , как правило, аппроксимируется выражением

$$A_i = V_i^{2/3} N_A^{1/3}, \quad (2)$$

в котором V_i – мольный объем чистой жидкости i , а N_A – число Авогадро. Однако в данной работе для оценки значения удельной площади поверхности A_i будем использовать иное выражение, а именно

$$A_i = \pi \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} N_A^{1/3} V_{iC}^{2/5} V_i^{4/15}, \quad (3)$$

где V_{iC} – критический мольный объем чистого компонента i . Значения коэффициентов активности γ_i^B могут быть получены по экспериментальным

данным о равновесии жидкость-пар или легко найдены исходя из какой-либо принятой модели, описывающей жидкую фазу. В данном случае коэффициенты активности $\gamma_i^B = \gamma_i^B(x_i^B)$ компонентов раствора по известным значениям мольной доли x_i^B легко могут быть вычислены с помощью модели UNIFAC. Вычислить подобным образом значения коэффициентов активности $\gamma_i^S = \gamma_i^S(x_i^S)$ оказывается более трудной задачей. Затруднения обусловлены прежде всего тем, что состав (или концентрация компонентов смеси) на межфазной поверхности отличается от состава в объемах жидкости и пара, обычно известна концентрация, относящаяся ко всему объему жидкости, но не концентрация на поверхности. К тому же величина x_i^S не может быть непосредственно измерена, и для оценки ее значения приходится применять специальные приемы, предварительно приняв соответствующую модель для описания жидкой фазы. В частности, в работе [1] мольная доля x_i^S оценивалась по алгоритму, реализующему широко распространенный итеративный метод Ньютона - Рафсона с привлечением стандартной версии модели UNIFAC [3]. Поскольку указанный алгоритм достаточно подробно описан авторами этой работы, мы не останавливаемся на обсуждении всей последовательности его шагов. Заметим лишь, что в качестве начальных приближений величин σ^m и

x_i^S были заданы $\sigma^m(\text{оцен}) = \sum_{i=1}^N x_i^B \sigma_i$ и $x_i^S(\text{оцен}) = x_i^B \exp\left(\frac{A_i[\sigma^m(\text{оцен}) - \sigma_i]}{RT}\right)$, а

критерием достижения сходимости являлось выполнение неравенства

$$\left| \sum_{i=1}^N x_i^S(\text{оцен}) - 1 \right| \leq 10^{-5}.$$

Как уже отмечалось, в настоящей работе рассматриваются неидеальные жидкие растворы, компоненты которых состоят из склонных к ассоциации молекул. Для того чтобы корректно учесть влияние эффектов ассоциации молекул на поверхностные свойства, необходимо принять такую модель ассоциированного раствора, в которой оба основных фактора его неидеальности (различия размеров ассоциатов и различия энергетических характеристик короткодействующих межмолекулярных взаимодействий) учитывались бы одновременно. Этому требованию отвечает модификация UNIFAC-A метода групповых вкладов UNIFAC, в которой выражение для логарифма коэффициента активности имеет вид

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^{\text{assoc}}, \quad (4)$$

причем выражения для комбинаторной ($\ln \gamma_i^C$) и остаточной ($\ln \gamma_i^R$) составляющих остаются такими же, как и в оригинальной версии метода UNIFAC. Что касается составляющей коэффициента активности $\ln \gamma_i^{\text{assoc}}$, с помощью которой осуществляется учет влияния ассоциации и самоассоциации молекул, то она в соответствии с концепцией «раствора групп» может быть получена из выражения составляющей $\ln \gamma_i^{\text{Assoc}}$ уравнения UNIQUAC-A, развитого в работе [4]. Учитывая, что вывод уравнения для вычисления

$\ln \gamma_i^{Assoc}$ (UNIQUAC-A) достаточно подробно описан в [4], мы не приводим здесь выражение для $\ln \gamma_i^{assoc}$ (UNIFAC-A) из-за его громоздкости. Энергетические групповые параметры UNIFAC-A, необходимые для расчета коэффициентов активности ассоциированных компонентов водно-спиртовых смесей, были заново переопределены поскольку при получении соответствующих энергетических параметров групп стандартного метода UNIFAC эффекты ассоциации не учитывались явно. Для оценки новых энергетических параметров были использованы экспериментальные данные по паро-жидкостному равновесию, заимствованные из работ [5-7]. Одновременный поиск оптимальных значений энергетических параметров взаимодействия и параметров самоассоциации проводился по стандартной методике с привлечением метода Нелдера - Мида для минимизации функции четырех переменных (двух энергетических параметров и двух величин A_α и B_α , входящих в выражение, передающее температурную зависимость параметра самоассоциации α). Топологическая структура образующихся в растворе ассоциатов, определяемая числом так называемых контактных участков молекул, или, что то же самое, числом специфических межмолекулярных H -связей, принималась такой, как рекомендовано в работе [4]. Значения параметров ассоциации определялись как средние геометрические величин параметров самоассоциации. Результаты оценки параметров группового взаимодействия и параметров ассоциации представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Параметры группового взаимодействия для уравнения UNIFAC-A

	CH ₂	OH	CH ₂ OH
CH ₂	0.0	986.5	288.1
OH	156.4	0.0	-66.3
CH ₂ OH	241.4	327.4	0.0

Таблица 2. Параметры ассоциации $\ln \alpha = A_\alpha + B_\alpha/T$ модели UNIFAC-A

Группа 1	Группа 2	A_α	B_α
CH ₂ OH	CH ₂ OH	-5.4	2991.3
OH	OH	-14.8	3501.5
CH ₂ OH	OH	-8.4	3123.6

Используя полученные параметры для нахождения коэффициентов активности, с помощью алгоритма, описанного в [1], были рассчитаны концентрационные зависимости коэффициентов поверхностного натяжения σ^m систем тетрагидрофуран+n-гексан, тетрагидрофуран+n-гептан, тетрагидрофуран+n-октан, тетрагидрофуран+n-нонан, тетрагидрофуран+n-декан, а также бинарных систем тетрагидрофуран+n-гексанол, тетрагидрофуран+n-гептанол, тетрагидрофуран+n-октанол, тетрагидрофуран+n-нонанол и тетрагидрофуран+n-деканол.

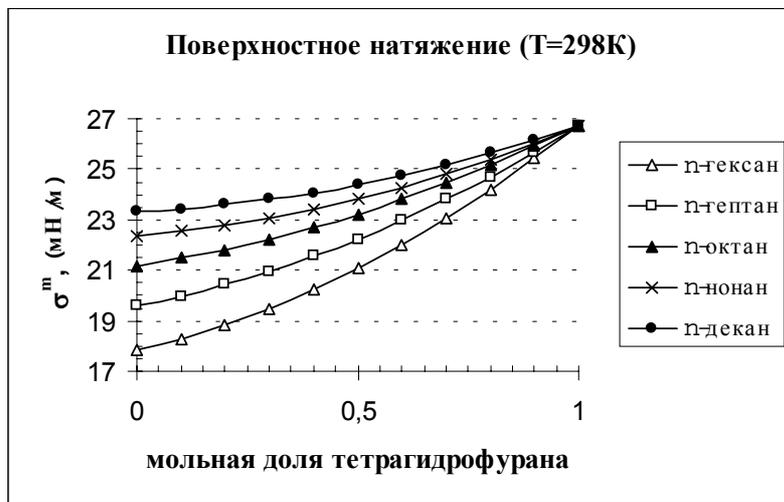


Рис. 1. Зависимости σ^m от состава систем тетрагидрофурана с нормальными углеводородами при $T = 298$ К.

По виду графиков этих зависимостей можно судить о том, что в отличие от неполярных смесей неэлектролитов, для которых поверхностное натяжение часто аппроксимируется линейной зависимостью от мольной доли, полярные растворы обладают ярко выраженными нелинейными характеристиками. Это явно указывает на то, что данные растворы являются сильно неидеальными системами.

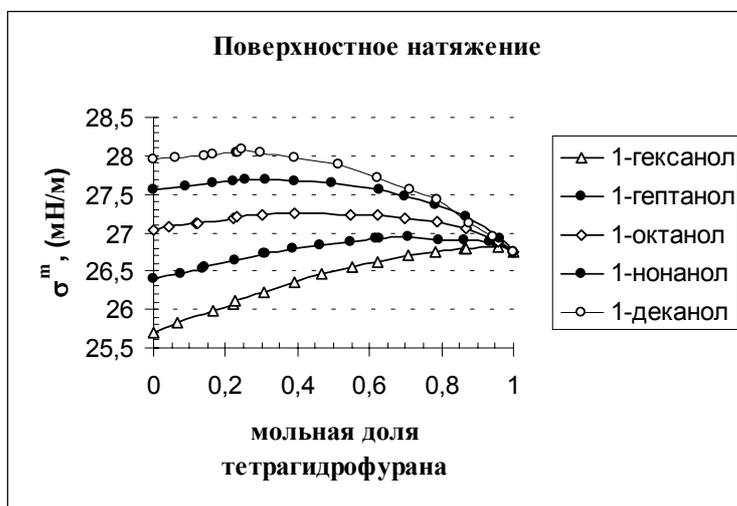


Рис. 2. Зависимости σ^m от состава систем тетрагидрофурана со спиртами при $T = 298$ К

Отклонение от идеального поведения, как известно, может быть охарактеризовано количественно с помощью избыточного поверхностного натяжения σ^E , определяемого соотношением

$$\sigma^E = \sigma^m - (\sigma_1 x_1 + \sigma_2 x_2),$$

в котором величины, снабженные нижними индексами "1" и "2", относятся к тетрагидрофурану и спирту (либо нормальному углеводороду) соответственно.

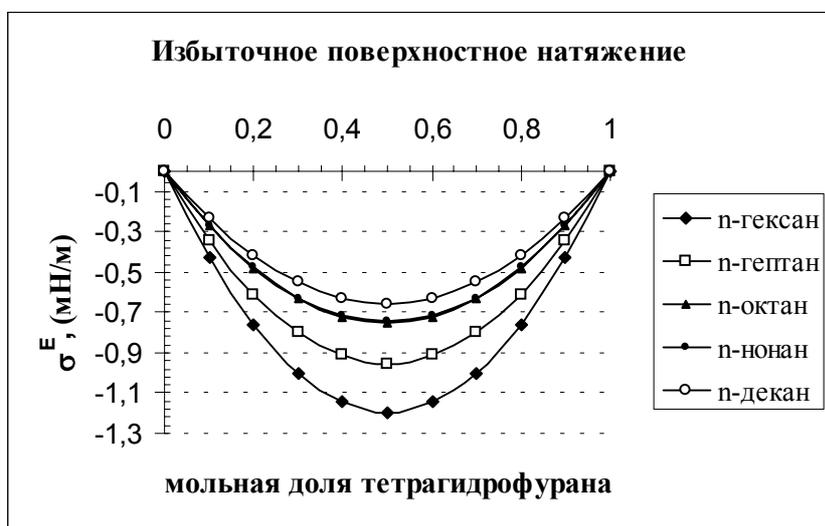


Рис. 3. Избыточное поверхностное натяжение σ^E бинарных систем "тетрагидрофуран+нормальный углеводород" при $T = 298$ К

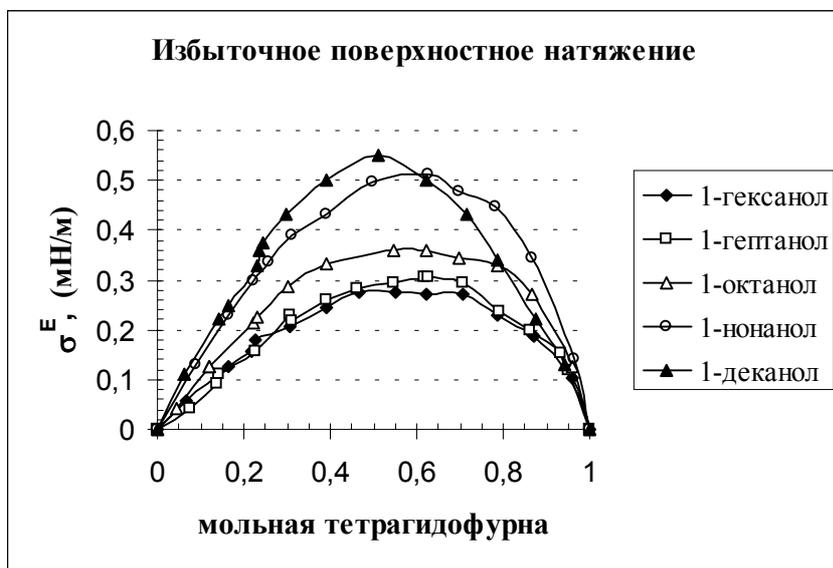


Рис. 4. Избыточное поверхностное натяжение σ^E бинарных систем "тетрагидрофуран+спирт" при $T = 298$ К

Как следует из приведенных на рис. 3 и 4 зависимостей σ^E от мольной доли x_1 тетрагидрофурана для систем "тетрагидрофуран+нормальный

углеводород” и “тетрагидрофуран+спирт”, избыточное поверхностное натяжение наиболее чувствительно к изменениям концентрации тетрагидрофурана в области среднего содержания органического компонента ($0.45 < x_1 < 0.62$). При этом легко заметить, что отклонение от идеальности увеличивается с ростом длины органической молекулы. В связи с тем что положение экстремума на зависимостях приходится на область состава раствора, при которой наблюдаются отклонения от аддитивности других его физико-химических свойств (плотности, вязкости и др.), вид графиков на рис. 3 и 4 может косвенно указывать на структурные изменения, происходящие в растворе и, по-видимому, связанные с процессами ассоциации молекул (структурный фактор). Такое поведение обычно объясняется различием в распределении ассоциатов различной стехиометрии на межфазной поверхности и в объеме жидкости.

Литература

1. Li Zh., Shen Sh., Shi M., Shi J. //J. Chem. Eng. (China). 1991. V. 42, № 1. P. 17.
2. Butler T.A.V. //Proc. Roy Soc. 1934. V. A135. P. 348.
3. Fredenslund Aa., Jones R.L., Prausnitz J.M. //AIChE J. 1975. V. 21. P. 1086.
4. Fu Y.-H., Sandler S., Orbey H. //Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 4351.
5. Lark B.S. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1984. V. 29. P. 277.
6. Vasquez G., Alvares E., Navaza J. //J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. P. 611.
7. Pineiro A. et al.//J. Chem. Thermodyn. 1999. V. 31. P. 931.