

Rozważania o ciekłych mieszaninach nieelektrolitów

Lech Dąbrowski, Warszawa, Polska, www.mixtures.pl, email: admin@mixtures.pl

1. Wprowadzenie

Zamieszczam tutaj wyniki obliczeń i rozważań, przeprowadzonych przeze mnie kilka lat temu i będących kontynuacją propozycji opisu współczynników aktywności mieszanin ciekłych nieelektrolitów, zamieszczonej w mojej pracy doktorskiej (*Lech Dąbrowski, Równowagi ciecz-ciecz w układach wieloskładnikowych zawierających kwas akrylowy i jego estry, alkohole, węglowodory aromatyczne i wodę, Praca doktorska wykonana w Zakładzie Fizykochemii Podstawowych Surowców Organicznych Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Promotor Profesor dr Andrzej Bylicki, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 1984*). Nie należy tego traktować jako publikacji, choćby z tego powodu, że nie znam literatury po roku 2002, mam tylko nadzieję, że może się to komuś przyda.

2. Z mojej pracy doktorskiej

Celem zamieszczonej w mojej pracy doktorskiej propozycji opisu współczynników aktywności mieszanin ciekłych nieelektrolitów była próba korelacji otrzymanych wyników trójskładnikowej równowagi ciecz-ciecz w powiązaniu ze składowymi układami dwuskładnikowymi. Za punkt wyjścia przyjęto dwuskładnikowy roztwór substancji rozpuszczonej (B) w rozpuszczalniku (A). Dla roztworów bardzo rozcieńczonych obowiązuje prawo Henry'ego, stanowiące, że aktywność substancji rozpuszczonej (przy przyjęciu za stan standardowy czystej substancji w stanie ciekłym w warunkach temperatury i ciśnienia mieszaniny) jest wprost proporcjonalna do jej ułamka molowego w roztworze, a więc jej współczynnik aktywności jest stały. Po zamianie stężenia substancji rozpuszczonej na jej stężenie "lokalne" (pojęcie wprowadzone przy wyprowadzaniu równania Wilsona (*G. M. Wilson, J. Am. Chem. Soc 86 (2), 127,*

1964)), otrzymałem następujące wyrażenie na aktywność substancji rozpuszczonej:

$$a_{BA} = \frac{Q_{BA} \cdot x_B}{x_B + R_{BA} \cdot x_A}$$

gdzie:

a_{BA} = aktywność substancji rozpuszczonej B w rozpuszczalniku A,

x_B = ułamek molowy substancji rozpuszczonej,

x_A = ułamek molowy rozpuszczalnika,

Q_{BA} , R_{BA} = stałe w danych warunkach temperatury i ciśnienia (parametry aktywności),

które dają linię prostą na wykresie odwrotności współczynnika aktywności substancji rozpuszczonej od stężenia (ułamka molowego). Po wykorzystaniu równania Gibbsa-Duhema otrzymano następujące równanie na aktywność rozpuszczalnika:

$$a_{AA} = K_A \left(\frac{R_{BA} \cdot x_A}{x_B + R_{BA} \cdot x_A} \right)^{R_{BA}}$$

gdzie:

a_{AA} = aktywność rozpuszczalnika,

K_A = stała w danych warunkach temperatury i ciśnienia, w dobrym przybliżeniu = 1,

które w dobrym przybliżeniu jest równaniem jednoparametrowym. Powyższe równania nazwałem równaniami EHL (Extended Henry Law).

3. Sens fizyczny

Nadmiarowy potencjał termodynamiczny (nadmiarowa entalpia swobodna, nadmiarowa energia swobodna Gibbsa) 1 mola roztworu wynosi:

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_B \ln \gamma_{BA} + x_A \ln \gamma_{AA}$$

gdzie:

G_m^E = nadmiarowy potencjał termodynamiczny 1 mola roztworu B w A,

R = stała gazowa,

T = temperatura (K),

$\gamma_{BA} = a_{BA}/x_B$ = współczynnik aktywności substancji rozpuszczonej,

$\gamma_{AA} = a_{AA}/x_A$ = współczynnik aktywności rozpuszczalnika,

a po podstawieniu wyrażeń na współczynniki aktywności zgodnie z równaniami EHL i przekształceniu otrzymujemy wzór na potencjał termodynamiczny mieszania 1 mola roztworu B w A:

$$\frac{G_m}{RT} = \frac{G_m^E}{RT} + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B =$$

$$x_B \ln \left(\frac{x_B}{x_B + R_{BA} x_A} \right) + R_{BA} x_A \ln \left(\frac{R_{BA} x_A}{x_B + R_{BA} x_A} \right) + (1 - R_{BA}) x_A \ln 1 + \ln Q_{BA} x_B + \frac{\ln K_A}{R_{BA}} R_{BA} x_A$$

gdzie:

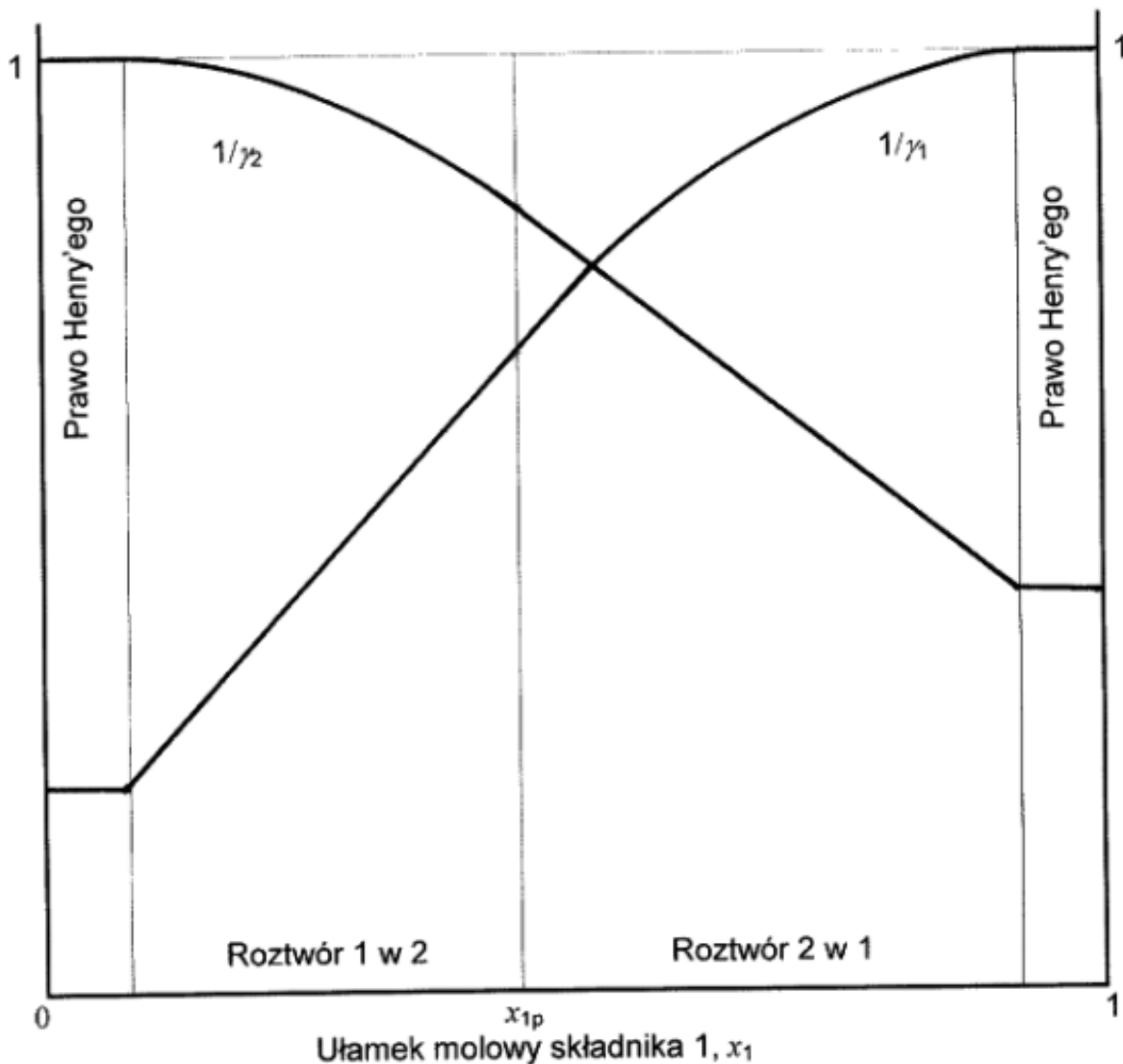
G_m = potencjał termodynamiczny mieszania 1 mola roztworu B w A.

Powyższy wzór można otrzymać przy założeniu układu złożonego:
 - z mieszaniny substancji rozpuszczonej i ustalonej części rozpuszczalnika oraz

- z pozostałej ilości rozpuszczalnika w stanie czystym (niezmienionym).

Dwa ostatnie składniki powyższego równania wynikają ze zmiany wartości molowych potencjałów termodynamicznych składników w takim stanie, w jakim są w roztworze, w porównaniu z wartościami dla czystych składników (konsekwencja przyjęcia czystej substancji za stan standardowy). Przyjmuję, że zmiany strukturalne (a więc i potencjału termodynamicznego) dotyczą tylko rozpuszczalnika związanego z substancją rozpuszczoną. Te zmiany związane są ściśle z zachowaniem się w zakresie dużego rozcieńczenia, w którym obowiązuje prawo Henry'ego. W tym zakresie substancji rozpuszczonej jest zbyt mało i nie jest ona w stanie wpływać na strukturę rozpuszczalnika, którego współczynnik aktywności jest w związku z tym równy 1 (współczynnik aktywności substancji rozpuszczonej jest stały). Przykładami mogą być układy metanol-woda i etanol-woda, które przy 760 mm Hg spełniają prawo Henry'ego do ułamka molowego alkoholu równego około 0,005 (*Per Dalager, J. Chem. Eng. Data 14 (3), 298, 1969*).

Poniżej przedstawiam schematyczny wykres zależności odwrotności współczynników aktywności od ułamka molowego w układzie dwuskładnikowym, zgodny z równaniami EHL (zakresy odpowiadające prawu Henry'ego są oczywiście zbyt duże).



Konsekwencją powyższych rozważań jest ogólny wniosek, że niezależnie od stosowanego równania do dokładnego opisu współczynników aktywności w układzie dwuskładnikowym trzeba co najmniej czterech parametrów - co najmniej dwa do opisu niesymetrycznej krzywej (w zakresie nie odpowiadającym prawu Henry'ego) i dokładnie dwa do uwzględnienia zmian strukturalnych składników mieszaniny.

4. Próba opisu

Przeprowadziłem próbę opisu współczynników aktywności w układzie dwuskładnikowym, w całym zakresie stężeń, z wykorzystaniem równań EHL, a więc przy założeniu występowania dwóch rodzajów

roztworów (substancji "2" w substancji "1" i substancji "1" w substancji "2"). W punkcie przejścia jednego roztworu w drugi:

$$Q_{21} = \frac{x_{2p} + R_{21}x_{1p}}{x_{2p}} \left(\frac{R_{12}x_{2p}}{x_{1p} + R_{12}x_{2p}} \right)^{R_{12}}$$

$$Q_{12} = \frac{x_{1p} + R_{12}x_{2p}}{x_{1p}} \left(\frac{R_{21}x_{1p}}{x_{2p} + R_{21}x_{1p}} \right)^{R_{21}}$$

gdzie:

x_{1p} = ułamek molowy składnika "1" w punkcie przejścia,

x_{2p} = ułamek molowy składnika "2" w punkcie przejścia.

Założono, że $K_1 = 1$ i $K_2 = 1$.

Przy założeniu ciągłości przebiegu pochodnych obu współczynników aktywności, po przekształceniach otrzymujemy:

$$x_{1p} = \frac{R_{12}(1-R_{21})}{R_{12} + R_{21} - 2R_{12}R_{21}}$$

$$x_{2p} = 1 - x_{1p}$$

co prowadzi do opisu dwuparametrowego. Na podstawie 18 literaturowych zbiorów danych współczynników aktywności (obliczonych z pełnych danych równowagi ciecz-para) w układach dwuskładnikowych nieelektrolitów (w których nie występują reakcje chemiczne i/lub asocjacje albo dysocjacje składników), zawierających co najmniej 20 danych w całym zakresie stężeń i sprawiających

wrażenie dostatecznie dokładnych, przeprowadziłem porównanie powyższych równań z dwuparametrowym równaniem Wilsona (uważanym za bardzo dobrze opisujące mieszaniny nieelektrolitów z całkowitą mieszalnością składników). Obliczenia przeprowadziłem metodą najmniejszych kwadratów, minimalizując sumę kwadratów odchyłeń aktywności obu składników.

Wyniki wykazały wyraźną przewagę równania Wilsona, a mianowicie odchylenia standardowe wynosiły:

- dla trzech mieszanin węglowodorów średnio 0,0010 dla równania Wilsona i 0,0018 dla równań EHL ,
- dla sześciu mieszanin fluorowcopochodnych węglowodorów średnio 0,0022 dla równania Wilsona i 0,0034 dla równań EHL ,
- dla dziewięciu pozostałych układów średnio 0,0018 dla równania Wilsona i 0,0029 dla równań EHL .

Wyniki dla równań EHL nie wydają się jednak na tyle złe, aby nie można było wykorzystać ich właściwości (prostoliniowość w przypadku substancji rozpuszczonej i praktyczna jednoparametrowość dla rozpuszczalnika), szczególnie w ograniczonym zakresie stężeń.

5. Alkohol + węglowódor alifatyczny

Alkohole alifatyczne w stanie czystym są zasocjowane, przy dodawaniu węglowodoru alifatycznego następuje ich stopniowa dysocjacja, w związku z tym niemożliwy jest dokładny opis współczynników aktywności w takiej mieszaninie np za pomocą równania Wilsona. Wykorzystując 9 literaturowych zbiorów danych współczynników aktywności (wybranych analogicznie jak w PRÓBIE OPISU) sprawdziłem, jak zmienia się odchylenie standardowe aktywności, przy opisie równaniem Wilsona, wraz ze zwiększeniem liczby punktów pomiarowych począwszy od czystego alkoholu. Okazało się, że odchylenie standardowe zmniejszało się aż do ułamka molowego alkoholu równego około 0,4-0,6. Mogłoby to świadczyć o tym, że w tym zakresie nie następuje dysocjacja alkoholu, a zatem właściwości mieszaniny w badanym zakresie są inne, niż w pozostałym zakresie stężeń, ponieważ odpowiada on roztworowi

węglowodoru w alkoholu. Czyżby opis przy pomocy dwóch roztworów był lepszy od ciągłego opisu mieszaniny?