

Л. МЕЛЬДЕР, Х. ТАМВЕЛИУС

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ, ОДИН КОМПОНЕНТ КОТОРЫХ СКЛОНЕН К САМОАССОЦИИ

(Представил О. Эйзен)

Как известно, физико-химический анализ в классической трактовке заключается в исследовании зависимости какого-нибудь свойства системы от ее состава. На основе анализа форм изотермы свойства Y или отклонения их от аддитивности ΔY можно получить информацию о процессах, протекающих в системе. Если в этой системе имеет место лишь какая-нибудь одна реакция, то для мольного свойства экстремум функции ΔY в диаграмме «состав—свойство» соответствует стехиометрическому соотношению взаимодействующих компонентов, что дает возможность установить состав образующихся соединений и рассчитать соответствующие константы равновесия [1–4]. При этом активности компонентов системы обычно считают пропорциональными их концентрациям, т. е. концентрационной зависимостью коэффициентов активности пренебрегают.

В настоящей работе показывается, что в системе, где один компонент склонен к самоассоциации (а тем более, оба), такая трактовка диаграмм «состав—свойство» может привести к ошибочным выводам, причем иногда можно «обнаружить» образование таких соединений, существование которых не поддается доказательству другими методами и противоречит общим представлениям химии.

В частности, к таким системам относятся смеси, содержащие карбоновые кислоты, фенолы, спирты, амины и другие соединения, склонные к образованию водородной связи.

Рассмотрим систему, состоящую из неассоциированного компонента A и ассоциированного B . Для простоты математической формулировки задачи примем, что вклад любой формы молекулярного агрегата в величину измеряемого свойства Y пропорционален концентрации этого агрегата в системе. Допустим также, что коэффициенты активности любого агрегата не зависят от состава системы и что A и B не взаимодействуют друг с другом. Тогда свойство Y при мольных долях компонентов, равных x_A и x_B , выражается

$$Y = Y_A x_A + Y_{B_1} x_{B_1} + Y_{B_2} x_{B_2} + \dots + Y_{B_L} x_{B_L} + \dots$$

или

$$Y = Y_A x_A + \sum_{L=1}^p Y_{B_L} x_{B_L}, \quad (1)$$

где $x_{B_1}, x_{B_2}, \dots, x_{B_L}$ — мольная доля агрегатов B_1, B_2, \dots, B_L , отнесенная к одному стехиометрическому молю системы; $Y_{B_1}, Y_{B_2}, \dots, Y_{B_L}$ — свойство Y , проявляемое агрегатами B_1, B_2, \dots, B_L ; p — количество мономеров B в агрегате B_L с наивысшим L .

Выразив x_{B_L} через соответствующие константы самоассоциации ($K_{11}=1$, $K_{12}=x_{B_2}/x_{B_1}^2$, ..., $K_{1L}=x_{B_L}/x_{B_1}^L$), запишем уравнение (1) в виде

$$Y = Y_A x_A + \sum_{L=1}^p Y_{B_L} K_{1L} x_{B_1}^L. \quad (2)$$

Нетрудно убедиться, что строгая аддитивность свойства Y составу x_B сохраняется только в том случае, если во всем интервале концентраций ($0 \leq x_B \leq 1$) $Y_{B_L} = \text{const}$,

$$\frac{dZ}{dx_B} \equiv \frac{d}{dx} \left(\sum_{L=1}^p Y_{B_L} K_{1L} x_{B_1}^L \right) = \text{const} \quad \text{и} \quad \frac{d^2Z}{dx_B^2} = 0.$$

Если при любом значении x_B вторая производная функции Z отрицательна, имеет место положительное отклонение Y от аддитивности. Отрицательное отклонение характерно для систем, для которых $\frac{d^2Z}{dx_B^2} > 0$. S-образная форма кривой Y наблюдается в таких системах,

где $\frac{d^2Z}{dx_B^2}$ изменяет знак.

Ниже будет показано, что при всех наиболее вероятных схемах самоассоциации компонента B $\frac{d^2Z}{dx_B^2} < 0$, т.е. в системах с одним самоассоциированным компонентом следует ожидать положительного отклонения Y от аддитивности.

Так как зависимость Z (или Y) от x_B обычно очень трудно выразить в явной форме, математическое решение проблемы заключается в дифференцировании неявной функции $F(x_B, Z) = 0$.

1. Образование только одного самоассоциата B_L

1.1. B_L не обладает свойством Y ($Y_{B_L} = 0$). Такой случай реализуется, если образуется циклический ассоциат, причем свойство Y отражает наличие свободных концевых групп. Тогда

$$Z = Y_{B_1} x_{B_1}. \quad (3)$$

С другой стороны, из материального баланса имеем

$$x_B = x_{B_1} + L K_{1L} x_{B_1}^L$$

или

$$x_B - x_{B_1} (1 + L K_{1L} x_{B_1}^{L-1}) = 0. \quad (4)$$

При дифференцировании этой неявной функции $F(x_B, x_{B_1}) = 0$ по x_B и x_{B_1} получим

$$F'_{x_B} = 1, \quad F'_{x_{B_1}} = -(1 + L^2 K_{1L} x_{B_1}^{L-1}), \quad F''_{x_B x_B} = 0, \quad F''_{x_B x_{B_1}} = 0, \\ F''_{x_{B_1} x_{B_1}} = -L^2 (L-1) K_{1L} x_{B_1}^{L-2},$$

откуда легко можно найти

$$\frac{d^2Z}{dx_B^2} = Y_{B_1} \frac{d^2 x_{B_1}}{dx_B^2} = -Y_{B_1} \frac{L^2 (L-1) K_{1L} x_{B_1}^{L-2}}{(1 + L^2 K_{1L} x_{B_1}^{L-1})^3}, \quad (5)$$

из которого вытекает $\frac{d^2Z}{dx_B^2} < 0$.

1.2. B_L обладает свойством Y аналогично мономеру B_1 ($Y_{B_L} = Y_{B_1} > 0$). Такой случай реализуется, если свойство Y связано с наличием свободных концевых групп как в мономере, так и в образующемся (линейном) ассоциате. Тогда

$$Z = Y_{B_1} x_{B_1} + Y_{B_L} K_{1L} x_{B_1}^L = Y_{B_1} (x_{B_1} + x_{B_L}) \quad (6)$$

или

$$Z = Y_{B_1} N,$$

где $N \equiv \sum_{L=1}^p x_{B_L}$ — фактическая концентрация агрегатов компонента B , отнесенная к одному стехиометрическому молю системы.

Учитывая, что $x_B = \sum_{L=1}^p L x_{B_L}$, легко получаем

$$K_{1L} = \frac{(L-1)^{L-1} (x_B - N)}{(LN - x_B)^L},$$

откуда после несложного преобразования находим функцию $F(x_B, N)$, связывающую x_B и N в неявном виде

$$F(x_B, N) = K_{1L} (LN - x_B)^L - (L-1)^{L-1} x_B + (L-1)^{L-1} N = 0. \quad (7)$$

При дифференцировании $F(x_B, N)$ по x_B и N получим

$$F'_{x_B} = -[K_{1L} L (LN - x_B)^{L-1} + (L-1)^{L-1}],$$

$$F'_N = K_{1L} L^2 (LN - x_B)^{L-1} + (L-1)^{L-1},$$

$$F''_{x_B x_B} = K_{1L} L (L-1) (LN - x_B)^{L-2},$$

$$F''_{NN} = K_{1L} L^3 (L-1) (LN - x_B)^{L-2},$$

$$F''_{x_B N} = -K_{1L} L^2 (L-1) (LN - x_B)^{L-2}$$

и

$$\frac{d^2 Z}{dx_B^2} = Y_{B_1} \frac{d^2 N}{dx_B^2} = -Y_{B_1} K_{1L} L (L-1)^{2L+1} (LN - x_B)^{L-2} (F'_N)^{-3}. \quad (8)$$

Учитывая, что $LN - x_B > 0$, нетрудно убедиться, что $F'_N > 0$ и

$$\frac{d^2 Z}{dx_B^2} < 0.$$

Аналогичным образом можно показать, что такая же закономерность сохраняется для систем, в которых полимеризация компонента B ведет к образованию нескольких ассоциатов (напр., ди- и тетрамеров).

2. Цепочечная самоассоциация при постоянстве константы равновесия для реакции присоединения мономера (схема Мекке—Кемптера)

2.1. Самоассоциаты не обладают свойством Y . В этом случае единственным агрегатом B_L , обладающим свойством Y , является мономер B_1 и

$$Z = Y_{B_1} x_{B_1}. \quad (9)$$

С другой стороны, если $K_{12} = K_{23} = \dots = K_{(L-1)L} = \dots$ и $p = \infty$, то

$$x_B = \sum_{L=1}^{\infty} L K_{12}^{L-1} x_{B_1}^L = \frac{x_{B_1}}{(1 - K_{12} x_{B_1})^2}, \quad (10)$$

откуда получим функцию

$$F(x, x_{B_1}) = x_B - (2K_{12}x_{B_1} + 1)x_{B_1} + K_{12}^2 x_{B_1} x_{B_1}^2 = 0. \quad (11)$$

При дифференцировании уравнения (11) по x_B и x_{B_1} находим

$$\begin{aligned} F'_{x_B} &= (1 - K_{12}x_{B_1})^2, \\ F'_{x_{B_1}} &= 2K_{12}(K_{12}x_{B_1} - 1)x_B - 1, \\ F''_{x_B x_B} &= 0, \\ F''_{x_{B_1} x_{B_1}} &= 2K_{12}^2 x_B, \\ F''_{x_B x_{B_1}} &= 2K_{12}(K_{12}x_{B_1} - 1) \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} \frac{d^2 Z}{dx_B^2} &= Y_{B_1} \frac{d^2 x_{B_1}}{dx_B^2} = \\ &= -2Y_{B_1} K_{12} (1 - K_{12} x_{B_1})^3 \frac{3K_{12}(K_{12} x_{B_1} - 1)x_B - 2}{[2K_{12}(K_{12} x_{B_1} - 1)x_B - 1]^3}. \end{aligned} \quad (12)$$

Так как $K_{12}x_{B_1} - 1 < 0$, нетрудно убедиться, что $\frac{d^2 Z}{dx_B^2} < 0$.

2.2. Все самоассоциаты обладают свойством Y. Предполагая $Y_{B_1} = Y_{B_2} = \dots = Y_{B_L} = \dots$, можем написать

$$Z = Y_{B_1} \sum_{L=1}^{\infty} x_{B_L} = Y_{B_1} N. \quad (13)$$

Поскольку

$$N = \sum_{L=1}^{\infty} K_{12}^{L-1} x_{B_1}^L = \frac{x_{B_1}}{1 - K_{12} x_{B_1}}, \quad (14)$$

то путем комбинирования уравнений (10) и (14) находим

$$K_{12} = (x_B - N)/N^2,$$

откуда получим

$$F(x_B, N) = N(K_{12}N + 1) - x_B = 0. \quad (15)$$

При дифференцировании этой неявной функции по x_B и N легко найти, что

$$\frac{d^2 Z}{dx_B^2} = Y_{B_1} \frac{d^2 N}{dx_B^2} = -Y_{B_1} \frac{2K_{12}}{(2K_{12}N + 1)^3} \quad (16)$$

и

$$\frac{d^2 Z}{dx_B^2} < 0.$$

3. Цепочечная самоассоциация при непостоянстве константы равновесия для реакции присоединения мономера (схема Лассетра)

Допустим, что все самоассоциаты обладают свойством Y, причем $Y_{B_1} = Y_{B_2} = \dots = Y_{B_L} = \dots$. Тогда аналогично случаю 2.2 находим

$$Z = Y_{B_1} \sum_{L=1}^{\infty} x_{B_L} = Y_{B_1} N. \quad (17)$$

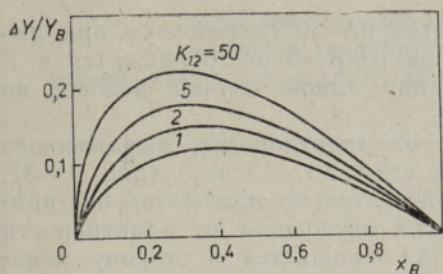


Рис. 1. Зависимость $\Delta Y/Y_B$ от x_B при димеризации компонента B (Y_B — величина свойства Y при $x_B=1$).

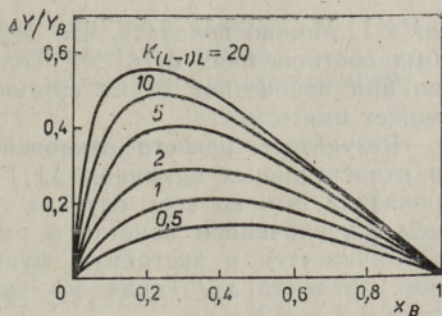
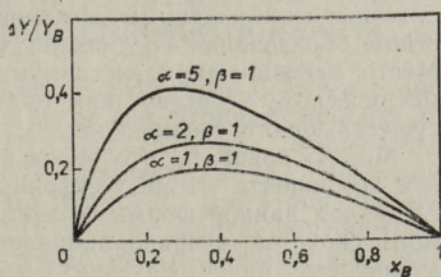


Рис. 2. Зависимость $\Delta Y/Y_B$ от x_B при цепочечной самоассоциации компонента B по схеме Мекке—Кемптера.

Рис. 3. Зависимость $\Delta Y/Y_B$ от x_B при цепочечной самоассоциации по схеме Лассетра.



Используя согласно [5] для описания зависимости между x_B и N линейное уравнение с двумя эмпирическими константами (α и β) вида

$$x_B/N = 1 + \alpha x_B + \beta N, \quad (18)$$

находим

$$\frac{dx_B}{dN} = \frac{1 + \beta N}{1 - \alpha N} + N \frac{\alpha + \beta}{(1 - \alpha N)^2}$$

и

$$\frac{d^2 x_B}{dN^2} = \frac{2(\alpha + \beta)}{(1 - \alpha N)^3}. \quad (19)$$

Нетрудно убедиться, что $\frac{d^2 Z}{dx_B^2} = Y_{B_1} \frac{d^2 N}{dx_B^2} < 0$, если $\frac{d^2 x_B}{dN^2} > 0$.

Поскольку $\alpha + \beta \equiv K_{12} > 0$, то это отвечает действительности, если $1 - \alpha N > 0$.

При $\alpha \leq 0$ правильность последнего условия очевидна. Если же $\alpha > 0$, то возможны следующие два случая:

а) $\alpha > 0$, $\beta \geq 0$. При этих условиях из уравнения (18) легко найти

$$1 - \alpha N = N x_B^{-1} (1 + \beta N) > 0.$$

б) $\alpha > 0$, $\beta < 0$. Решая уравнение (18) относительно N , получим

$$\alpha N = -\frac{\alpha}{2\beta} [(1 + \alpha x_B) - \sqrt{(1 + \alpha x_B)^2 + 4\beta x_B}], \quad (20)$$

анализ которого показывает, что неравенство $\alpha N < 1$ справедливо при любых значениях α и β , если только $\alpha + \beta > 0$.

Действительно, если $\alpha \gg |\beta|$, то получим*

$$\alpha N \approx \frac{\alpha x_B}{1 + \alpha x_B} < 1.$$

Если же α и $|\beta|$ отличаются несущественно (т. е. величина $K_{12} \equiv \alpha + \beta$ очень мала), то $-\alpha/2\beta \approx 1/2$, но $(1 + \alpha x_B) - \sqrt{(1 + \alpha x_B)^2 + 4\beta x_B} < 2$ и

* В общем случае, если $\alpha \gg \beta$, то $\sqrt{\alpha^2 + \beta} \approx \alpha + \beta/2\alpha$.

$\alpha N < 1$. Можно показать, что неравенство $\alpha N < 0$ сохраняется при любых соотношениях $\alpha/|\beta| > 1$. Только при $\alpha + \beta = 0$ αN обращается в 1, но при цепочечной схеме самоассоциации такой случай вообще не может иметь места.

Результаты расчета отклонения Y от аддитивности, выраженного в относительных единицах $\Delta Y/Y_B$ для схем 1.1, 2.1 и 3 (рис. 1—3), показали, что во всех случаях ΔY действительно положительна, причем с увеличением константы равновесия отклонение от аддитивности увеличивается и экстремум функции ΔY смещается в сторону меньших значений x_B . Такая же закономерность сохраняется в случае схем 1.2 и 2.2.

Таким образом, наличие экстремума Y или ΔY в двойных системах с самоассоциированным компонентом не может служить доказательством образования соединения между компонентами системы A и B . Место расположения экстремума не должно соответствовать стехиометрическому составу как будто образовавшегося, но реально не существующего соединения.

Можно показать, что эти выводы распространяются и на системы, оба компонента которых склонны к самоассоциации. В случае систем, где вклад данной формы молекулярного агрегата в величину измеряемого свойства непропорционален концентрации и/или коэффициенты активности присутствующих молекулярных агрегатов зависят от состава системы, правомерность изложенных положений также очевидна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усанович М. И. О диаграммах физико-химического анализа двойных жидких систем. — Докл. АН СССР, 1935, 1, № 1, 378—381.
2. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы. Киев, 1969.
3. Фиалков Ю. Я., Фенерли Г. Н. Метрика диаграмм двойных жидких систем с аддационным взаимодействием. — Ж. неорганической химии, 1966, 11, № 7, 1708—1710.
4. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М., 1976.
5. Lasselre, E. N. Interpretation of freezing-point lowering data in terms of polymerization. — J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, N 7, 1383—1387.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
4/1 1984

L. MÖLDER, H. TAMVELIUS

ÜHE AUTOASSOTSIEERUVA KOMPONENDIGA BINAARSETE VEDELSÜSTEEMIDE FÜSIKALIS-KEEMILISE ANALÜÜSI PROBLEEMID

On tõestatud, et autoassotsieeruvat komponenti sisaldavate binaarsete vedelsüsteemide omaduse—koostise diagrammil peab esinema maksimum. Ekstreempunkti olemasolu diagrammil ei ole aga piisav tõendamaks, et segu komponentidest moodustub kindla koostisega ühend.

L. MÖLDER, H. TAMVELIUS

THE PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF BINARY LIQUID SYSTEMS CONTAINING A SELF-ASSOCIATING COMPONENT

An inevitable appearance of a maximum on the quality — composition diagram of binary liquid systems containing a self-associating component is demonstrated. The existence of such a maximum reflects the self-association but is not sufficient to verify the formation of a compound with fixed composition.