

# МОДЕЛЬ СОЛЬВАТАЦИИ И АССОЦИАЦИИ В РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2019 г. Ю. Э. Зевацкий<sup>a–с, \*</sup>

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

\*e-mail: yuri@newchem.ru

<sup>b</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
имени В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

<sup>c</sup> АО «Новбытхим», Гатчина, Россия

Поступило в Редакцию 28 апреля 2019 г.

После доработки 4 июля 2019 г.

Принято к печати 9 июля 2019 г.

Рассмотрена модель раствора неэлектролитов, представляющая суперпозицию равновесных процессов сольватации, гомо- и гетероассоциации. Для бинарного раствора при учете только симметричной сольватации рассчитаны химические потенциалы и коэффициенты активности компонентов. Модель верифицирована для расчета плотности бинарных растворов с высоким соответствием экспериментальным данным.

**Ключевые слова:** растворы неэлектролитов, сольватация, гомоассоциация, гетероассоциация, плотность

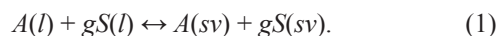
**DOI:** 10.1134/S0044460X19110131

Существующие к настоящему времени теории, описывающие растворы неэлектролитов [1, 2], регулярно используются в практике современных исследований [3–5]. В основе этих теорий лежат статистические (квантовые и классические) представления, молекулярные модели с разными видами потенциала межмолекулярного взаимодействия, методы численного моделирования, квантово-химические методы, а также комбинированные подходы. В число задач, стоящих перед этими теориями, входит расчет физико-химических свойств и химического потенциала растворов, количественный учет влияния растворителей на химические и физические процессы в растворах. Совершенствование теоретических представлений о различных растворах с целью расширения возможностей методов расчета на их основе и улучшения соответствия эксперименту остается актуальной задачей до сих пор.

Настоящее исследование посвящено развитию химических моделей растворов неэлектролитов. В его основе лежит принцип детального равновесия

процессов сольватации, гомо- и гетероассоциации компонентов раствора [6].

Основным процессом в рассматриваемой модели предполагается сольватация молекул  $S(l)$  и  $A(l)$  компонентов раствора в состоянии чистого соединения (жидкости). При их смешении некоторые из них изменяют свое строение и электронную конфигурацию в обратимом процессе сольватации, что в бинарной смеси жидкостей соответствует равновесию (1).



Здесь  $S(sv)$  и  $A(sv)$  – молекулы компонентов в сольватированном состоянии,  $g$  – число сольватации.

В растворе, состоящем из  $N$  компонентов, существуют  $2N$  видов молекул, различающихся как минимум строением и электронной конфигурацией. При числах сольватации, равных единице, процесс сольватации назовем симметричным. В бинарном растворе число сольватированных молекул  $A$  и  $S$  одинаково при симметричной сольватации, и их мольную долю находим по уравнению (2).

$$x_s = \frac{K}{2(1-K)} \left( \sqrt{1 + \frac{4x(1-x)(1-K)}{K}} - 1 \right),$$

$$K \neq 1, x_s = x(1-x), K = 1. \quad (2)$$

Здесь  $K$  – константа равновесия сольватации,  $x$  – мольная доля компонента  $A$ .

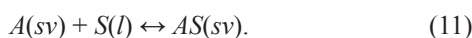
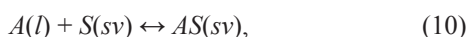
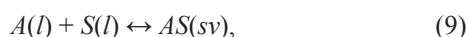
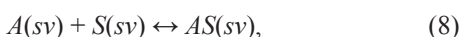
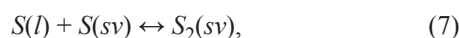
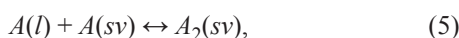
Для 1 моля раствора расчетное уравнение энергии Гиббса компонента  $A$  с использованием общепринятой формы, включающей его коэффициент активности ( $\gamma$ ), имеет вид (3).

$$\Delta G = x[\mu_0 + RT \ln(\gamma x)] = (x - x_s)[\mu_0 + RT \ln(x - x_s)] + x_s[\mu'_0 + RT \ln(x_s)]. \quad (3)$$

Здесь  $\mu_0$  – химический потенциал чистого компонента  $A$ ,  $\mu'_0$  – химический потенциал сольватированных молекул  $A(sv)$ .

В растворе предполагается существование двух типов молекул компонента  $A$ , однако, если получить 1 моль молекул  $A(l)$  не трудно, то выделить 1 моль только сольватированных молекул  $A(sv)$  не представляется возможным. Поэтому химический потенциал жидкости, состоящей исключительно из сольватированных молекул  $A(sv)$ , – это гипотетическое состояние модели.

Строго говоря, выражение для химического потенциала компонента существенно сложнее, так как в растворе предполагается существование и других видов молекул, образующихся в результате гомоассоциации (4)–(7) и гетероассоциации (8)–(11).



Уравнения (4)–(11) отражают образование димеров  $A_2(sv)$ ,  $S_2(sv)$  и ассоциата  $AS(sv)$ . Решение системы уравнений (1), (4)–(11) показало, что она избыточна. Для корректного описания сольватов и ассоциатов необходимо и достаточно четыре независимых уравнения равновесия вместе с двумя

материальными балансами по компонентам. При использовании уравнений (1), (5), (7), (9) система имеет аналитическое решение.

Ассоциаты в растворах могут состоять из трех и более молекул, что подтверждено экспериментально [7]. При учете ассоциатов-тримеров требуется еще 4 уравнения равновесия по числу образующихся частиц  $A_3(sv)$ ,  $AS_2(sv)$ ,  $A_2S(sv)$ ,  $S_3(sv)$  и т.д. для ассоциатов более высокой степени.

Предварительный анализ модели, основанной на указанной схеме взаимодействий в растворе, показал следующее. Для описания некоторых свойств растворов, например, механической плотности, достаточно учесть только симметричную сольватацию. Химический потенциал такого раствора, согласно выражению (3), рассчитывается по формуле (12) и зависит от константы сольватации  $K$  (13).

$$\mu = x[\mu_0 + RT \ln(x - x_s)] + (1-x)[\mu^S_0 + RT \ln(1-x-x_s)], \quad (12)$$

$$-RT \ln K = \mu'_0 + \mu_0^{S'} - \mu_0^S. \quad (13)$$

Здесь  $\mu^S_0$  – химический потенциал чистого растворителя  $S$ ,  $\mu_0^{S'}$  – химический потенциал сольватированных молекул  $S(sv)$  (гипотетическое состояние). Коэффициенты активности, как следует из формул (3) и (12), имеют вид (14) для компонента  $A$  и (15) для растворителя  $S$ .

$$\ln \gamma = \ln \left( \frac{x-x_s}{x} \right) + \frac{x_s}{x} \left( \frac{\mu'_0 - \mu_0}{RT} + \ln \frac{x_s}{x-x_s} \right), \quad (14)$$

$$\ln \gamma_S = \ln \left( \frac{1-x-x_s}{x} \right) + \frac{x_s}{1-x} \left( \frac{\mu_0^{S'} - \mu_0^S}{RT} + \ln \frac{x_s}{1-x-x_s} \right). \quad (15)$$

Варьируя значения  $\mu'_0$  и  $\mu_0^{S'}$  (следовательно, и значение  $K$ ), можно получить различные виды зависимости  $\ln \gamma$  и  $\ln \gamma_S$  от доли компонента ( $x$ ): монотонные, с минимумом или с максимумом. Формально, уравнения (14), (15) двухпараметрические, однако это не мешает воспроизвести качественно виды зависимостей коэффициентов активности, полученных из уравнения Маргулеса

и связанных с ним уравнений [8]. При соответствующем подборе значений  $\mu'_0$  и  $\mu_0^S$  уравнения (14), (15) воспроизводят виды зависимостей коэффициентов активности, полученных из уравнения ван-Лаара [9], из уравнения Вильсона [10] и его модификаций, а также из некоторых кластерных моделей [11].

Мольный объем бинарного раствора при учете симметричной сольватации рассчитывается по аддитивной формуле (16), где  $V_A$  – мольный объем чистого компонента  $A$ ,  $M_A$  – молекулярная масса,  $\rho_A$  – плотность чистого компонента  $A$  (17),  $V_S$  – мольный объем чистого растворителя  $S$ ,  $M_S$  – молекулярная масса и  $\rho_S$  – плотность чистого растворителя  $S$  (18).  $V'_A$  и  $V'_S$  – объемы 1 моля сольватированных молекул  $A(sv)$  и  $S(sv)$  соответственно. По величине мольного объема (16) рассчитывали плотность бинарного раствора (19).

$$V = (x - x_s)V_A + x_s V'_A + (1 - x - x_s)V_S + x_s V'_S, \quad (16)$$

$$V_A = \frac{M_A}{\rho_A}, \quad (17)$$

$$V_S = \frac{M_S}{\rho_S}, \quad (18)$$

$$\rho^{\text{th}} = \frac{xM_A + (1-x)M_S}{V}. \quad (19)$$

Расчетное значение плотности раствора  $\rho^{\text{th}}$  помимо известных параметров чистых компонентов в явном виде зависит от трех величин: состава раствора (мольной доли компонента  $x$ ), константы сольватации ( $K$ ) и величины изменения мольного объема при сольватации (20).

$$\Delta V = V'_A - V'_S - V_A - V_S. \quad (20)$$

После обработки экспериментальных значений плотности растворов в зависимости от состава ( $x$ ) с помощью расчетной формулы (19) были получены константы  $K$  и изменения объема  $\Delta V$  сольватации для 63 бинарных растворов. Процедура обработки представляет собой минимизацию отклонений расчетных значений  $\rho^{\text{th}}(x, K, \Delta V)$  от экспериментальных  $\rho^{\text{ex}}(x)$  нелинейным методом наименьших квадратов. Эта методика подробно описана в работе [12]. Расчеты проводили с использованием программного пакета MATHCAD [13]. Экспериментальные значения плотности бинарных растворов  $\rho^{\text{ex}}(x)$  взяты из работ [14, 15]. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Там же

приведены значения статистических критериев, характеризующих расхождение значений  $\rho^{\text{th}}(x_i)$ , рассчитанных по найденным  $K$  и  $\Delta V$ , с экспериментальными  $\rho^{\text{ex}}(x_i)$ . Значение стандартной дисперсии в относительных единицах рассчитывали по формуле (21).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i \left[ \frac{\rho^{\text{ex}}(x_i) - \rho^{\text{th}}(x_i)}{\rho^{\text{ex}}(x_i)} \right]^2}{N - 2}}. \quad (21)$$

Здесь  $N$  – общее число значений в экспериментальной зависимости плотности раствора от состава,  $i$  – номер экспериментального значения.

Значение первого момента ошибки рассчитывали также в относительных единицах (22).

$$M = \frac{1}{N} \sum_i \left[ \frac{\rho^{\text{ex}}(x_i) - \rho^{\text{th}}(x_i)}{\rho^{\text{ex}}(x_i)} \right]. \quad (22)$$

Первое, что обращает на себя внимание, – это достаточно низкая погрешность расчетов плотности бинарных растворов по установленным константам и изменению объема сольватации. Например, при расчете плотности смеси ацетон–вода величина  $\sigma$ , равная 0.27%, соответствует погрешности 7.3 г/л при достоверности 0.95. Это в 5 раз меньше, чем аналогичная погрешность теоретических расчетов (38 г/л) при значении экспериментальных данных ~900 г/л [16]. Кроме того, расчетные величины плотности растворов адекватно описывают экспериментальные зависимости с максимумом (вода–уксусная кислота) и с минимумом (этанол–циклогексан).

Для широкого практического использования данного метода расчета плотности растворов было бы важно установить, можно ли использовать фиксированные значения мольного объема  $V'$  и химического потенциала  $\mu'_0$  сольватированных молекул соединения независимо от второго компонента в бинарном растворе. Для этого были рассчитаны значения мольного объема  $V'$  сольватированных молекул всех растворителей, указанных в табл. 1. При использовании МНК было получено уравнение (23).

$$MV = Y. \quad (23)$$

Таблица 1. Расчетные параметры бинарных растворов

Бинарный раствор	$t, ^\circ\text{C}$	$K$	$\Delta V, \text{мл/моль}$	$\sigma, \%$	$M, \%$	$ M /\sigma$
Уксусная кислота–ДМСО <sup>а</sup>	25	0.320	–5.080	0.29	0.064	0.022
Уксусная кислота–бензол <sup>а</sup>	25	0.489	4.089	0.062	0.075	0.12
Вода–уксусная кислота <sup>б</sup>	20	0.324	–6.324	0.013	–0.021	0.16
Вода–НСООН <sup>б</sup>	20	0.0676	–4.748	0.15	–0.086	0.057
Вода–ацетон <sup>б</sup>	25	0.177	–10.10	0.27	–0.062	0.23
Вода метанол <sup>б</sup>	25	2.73	–3.298	0.12	0.015	0.012
Вода–этанол <sup>б</sup>	25	0.245	–6.910	0.22	–0.058	0.26
Вода–глицерин <sup>б</sup>	25	0.105	–3.117	0.077	–0.012	0.15
Вода–пропан-2-ол <sup>б</sup>	25	0.455	–5.408	0.30	–0.48	0.16
Ацетон–уксусная кислота <sup>а</sup>	25	0.583	–3.198	0.036	0.037	0.10
Ацетон–пропан-2-ол <sup>а</sup>	25	0.907	–1.200	0.021	–0.035	0.17
Ацетон–метанол <sup>а</sup>	25	0.376	–1.614	0.025	0.0025	0.010
Ацетон–этанол <sup>а</sup>	25	0.0767	–0.5798	0.015	0.0019	0.013
Ацетон–ацетонитрил <sup>а</sup>	25	8.32	–0.2339	0.0096	–0.0018	0.019
Ацетон–толуол <sup>а</sup>	25	0.00286	–7.041	0.026	0.019	0.073
Ацетон–ДМСО <sup>а</sup>	25	0.408	–2.694	0.038	0.019	0.051
Ацетон–ДМФА <sup>а</sup>	25	4.27	–1.176	0.052	0.046	0.087
Ацетон–сероуглерод <sup>а</sup>	25	0.207	6.314	0.29	–0.62	0.21
Ацетон–циклогексан <sup>а</sup>	25	0.400	6.118	0.041	–0.017	0.042
Ацетон–пропан-1-ол <sup>а</sup>	25	0.0932	–0.4409	0.027	0.016	0.060
Ацетон–гептан <sup>а</sup>	25	1.11	5.062	0.043	–0.0003	0.001
Ацетон–хлороформ <sup>а</sup>	25	0.682	0.1625	0.14	0.040	0.029
Ацетон–СCl <sub>4</sub> <sup>а</sup>	25	0.0505	–1.534	0.016	–0.014	0.009
Ацетон–бензол <sup>а</sup>	25	0.525	–0.4263	0.010	–0.0005	0.005
Пропан-2-ол–ДМСО <sup>а</sup>	25	0.219	2.671	0.063	0.049	0.077
Пропан-2-ол–пропан-1-ол [14]	25	0.0856	–0.2009	0.0074	0.0003	0.004
Пропан-2-ол–СCl <sub>4</sub> <sup>а</sup>	25	2.72	1.399	0.19	0.044	0.023
Пропан-2-ол–этанол <sup>а</sup>	25	1.35	0.08701	0.012	–0.0046	0.038
Пропан-2-ол–циклогексан [14]	25	0.716	2.120	0.070	–0.067	0.096
Пропан-2-ол–ДМФА <sup>а</sup>	25	2.31	–1.482	0.37	–0.25	0.068
Пропан-2-ол–бензол <sup>а</sup>	25	1.13	1.129	0.071	–0.020	0.029
Метанол–глицерин <sup>а</sup>	25	0.700	0.3079	0.024	–0.0029	0.012
Метанол–ацетонитрил <sup>а</sup>	25	0.0624	–1.401	0.042	–0.0031	0.007

Таблица 1. (Продолжение)

Бинарный раствор	$t, ^\circ\text{C}$	$K$	$\Delta V$ , мл/моль	$\sigma$ , %	$M$ , 0%	$ M /\sigma$
Метанол–хлороформ <sup>a</sup>	25	0.00829	-5.949	0.19	0.14	0.074
Метанол–толуол <sup>a</sup>	25	0.339	-0.4765	0.023	-0.013	0.054
Метанол–CCl <sub>4</sub> <sup>a</sup>	25	0.00193	-1.105	0.052	0.040	0.077
Метанол–сероуглерод <sup>a</sup>	25	1.42	3.217	0.29	$-1.9 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-6}$
Ацетонитрил–CHCl <sub>3</sub> <sup>a</sup>	25	0.147	4.657	0.27	-0.62	0.23
Ацетонитрил–CCl <sub>4</sub> <sup>a</sup>	25	8.06	-0.3642	0.017	-0.037	0.22
Ацетонитрил–этанол <sup>a</sup>	25	0.254	-0.1279	0.078	0.0029	0.004
Ацетонитрил-1-пропанол <sup>a</sup>	25	2.63	1.254	0.032	0.031	0.097
Ацетонитрил–бензол <sup>a</sup>	25	0.0874	-12.0	0.020	0.013	0.006
Этанол–ДМСО <sup>a</sup>	25	0.345	-1.073	0.074	-0.0047	0.006
Этанол–бензол <sup>a</sup>	25	0.00054	-2.135	0.047	0.039	0.084
Этанол–циклогексан <sup>a</sup>	25	0.437	3.045	0.019	0.030	0.16
Этанол–гептан <sup>a</sup>	25	0.305	2.737	0.018	-0.022	0.12
Этанол–CCl <sub>4</sub> <sup>a</sup>	25	232	-0.4464	0.16	-0.35	0.21
ДМСО–ДМФ <sup>a</sup>	25	1.68	1.198	0.0048	0.001	0.020
ДМСО–хлороформ <sup>a</sup>	25	0.00117	-5.250	0.24	-0.092	0.039
ДМСО–пропан-1-ол <sup>a</sup>	25	0.00449	-1.260	0.019	0.012	0.064
Толуол–хлороформ <sup>a</sup>	25	0.0229	-1.051	0.037	0.095	0.26
Бензол–CCl <sub>4</sub> <sup>a</sup>	25	0.165	0.1534	0.010	0.0016	0.016
Бензол–хлороформ <sup>a</sup>	25	0.0293	2.417	0.023	0.0060	0.026
Бензол–циклогексан <sup>a</sup>	25	0.907	2.956	0.035	-0.0021	0.006
Бензол–толуол <sup>a</sup>	25	0.0292	1.731	0.0077	-0.0055	0.072
Бензол–гептан <sup>a</sup>	25	0.434	2.980	0.020	0.043	0.21
Бензол–пропан-1-ол <sup>a</sup>	25	0.0293	1.937	0.053	-0.0061	0.012
Бензол–сероуглерод <sup>a</sup>	25	67.8	-1.381	0.056	-0.14	0.24
Циклогексан–пропан-1-ол <sup>a</sup>	25	0.0951	4.406	0.034	-0.034	0.099
Гептан–пропан-1-ол <sup>a</sup>	25	0.428	1.462	0.049	-0.12	0.23
Гептан–CCl <sub>4</sub> <sup>a</sup>	25	0.00676	9.695	0.037	0.10	0.28
Хлороформ–CCl <sub>4</sub> <sup>a</sup>	25	0.991	0.7757	0.012	-0.0008	0.006
Хлороформ–сероуглерод <sup>a</sup>	25	0.00084	-6.118	0.082	0.12	0.14

<sup>a</sup> Данные из работы [14]. <sup>b</sup> Данные из работы [15].

Здесь  $M$  – квадратная кососимметричная матрица  $18 \times 18$  (24). 18 – полное число растворителей (табл. 1), за исключением муравьиной кислоты (присутствует только в одной смеси). Номер столб-

ца и строки соответствует номеру растворителя (табл. 2). Нули элементов в  $i$ -той строке и  $j$ -том столбце соответствуют отсутствию экспериментальных значений плотности раствора  $i$ -го и  $j$ -го

Таблица 2. Объемные параметры растворителей

<i>j</i>	Растворитель	$V_j$ , мл/моль	$V_j'$ , мл/моль	$V_j' - V_j$ , мл/моль
1	Вода	18.07	12.29	-5.78
2	Ацетон	73.89	73.16	-0.730
3	Пропан-2-ол	76.96	77.26	0.300
4	Метанол	40.73	40.11	-0.618
5	Ацетонитрил	52.87	50.00	-0.868
6	Уксусная кислота	57.53	56.96	-0.570
7	Этанол	58.68	58.00	-0.677
8	ДМСО	71.32	70.01	-1.31
9	Толуол	106.3	105.3	-1.03
10	Бензол	89.40	88.99	-0.412
11	ДМФА	77.49	77.59	0.095
12	Сероуглерод	60.63	61.81	1.18
13	Глицерин	73.21	75.00	1.79
14	Циклогексан	108.8	112.8	3.98
15	Гептан	147.5	152.0	4.50
16	Хлороформ	80.64	79.69	-0.946
17	CCl <sub>4</sub>	97.09	98.09	1.00
18	Пропан-1-ол	75.16	75.40	0.242

растворителей. Число на главной диагонали соответствует количеству растворов с участием данного растворителя (табл. 1).

$$M = \begin{pmatrix}
 6 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & 16 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 1 & 1 & 9 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\
 1 & 1 & 0 & 8 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 1 & 7 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\
 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 9 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 7 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\
 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 12 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\
 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 5 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5 & 0 & 1 & 1 \\
 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8 & 1 & 0 \\
 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 8 & 0 \\
 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 7
 \end{pmatrix} \quad (24)$$

Столбец  $V$  состоит из 18 элементов, соответствующих значениям мольного объема  $V_j'$  сольва-

тированных молекул  $j$ -го растворителя (табл. 2). Столбец  $Y$  состоит из 18 элементов, рассчитываемых по формуле (25).

$$Y_i = \sum_{j \neq i} \Delta V_{ij} + \sum_j m_{ij} V_j \quad (25)$$

Здесь  $\Delta V_{ij}$  – величина  $\Delta V$  (табл. 1), соответствующая бинарному раствору, образованному  $i$ -тым и  $j$ -тым растворителями,  $m_{ij}$  – элемент матрицы  $M$  в  $i$ -ой строке и  $j$ -том столбце;  $m_{ij} = m_{ji}$ ,  $\Delta V_{ij} = \Delta V_{ji}$ ;  $V_j$  – мольный объем  $j$ -того растворителя (табл. 2).

Мольный объем  $V_j'$  сольватированных молекул находили с помощью программного пакета MATHCAD [13]. Решением уравнения (23) является уравнение

$$V = M^{-1}Y, \quad (26)$$

где  $M^{-1}$  – матрица, обратная матрице  $M$ . Результаты расчетов  $V_j'$  для всех 18 растворителей приведены в табл. 2. Наибольшее отрицательное изменение сольватированного объема

(–5.78 мл/моль) у молекулы воды, а наибольшие положительные значения изменения сольватированного объема – у гептана и циклогексана (4.50 и 3.98 мл/моль соответственно).

Расчеты плотности бинарных растворов по формулам (16) и (19) с использованием полученных величин  $V_j'$  показали незначительные отличия от результатов, приведенных в табл. 1. Попытка провести аналогичную процедуру для расчета  $\mu'_0$  сольватированных молекул не увенчалась успехом. Устойчивых значений  $\mu'_0$  для одного компонента раствора вне зависимости от другого получить не удалось. К примеру, для любой тройки растворителей  $a$ ,  $b$  и  $c$ , для которых имеются экспериментальные значения по их бинарным растворам, согласно формуле (13) получаем уравнение (27).

$$\mu'_a = \mu_a^0 - RT \ln \sqrt{\frac{K_{ab}K_{ac}}{K_{bc}}}. \quad (27)$$

Если мы выберем две тройки растворителей с ацетоном: одну с уксусной кислотой и бензолом, а вторую с ацетонитрилом и бензолом, то обнаружим заметное несоответствие при расчете  $\mu'_0$  ацетона по формуле (27).

Мольные объемы сольватированных молекул растворителя незначительно различаются в зависимости от другого компонента раствора. Энергия Гиббса 1 моля этих молекул зависит от состава бинарной смеси.

В соответствии с полученными результатами, можно предложить методику расчета плотности бинарных растворов: в формуле (16) использовать фиксированные значения  $V_A'$  и  $V_S'$  сольватированных молекул компонентов, при расчете  $x_s$  использовать приблизительное значение  $K$ , опираясь на данные табл. 1; затем по формуле (19) рассчитывать плотность растворов. Благодаря менее существенной зависимости плотности от константы сольватации  $K$  и более существенной зависимости от  $V'$  ошибка при выборе  $K$  влияет на результат незначительно.

Автор выражает благодарность В.В. Гусарову за ценные замечания и предложения, высказанные при обсуждении данной статьи.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
2. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 360 с.
3. Терзиян Т.В., Сафронов А.П., Сабирова А.Р. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 7. С. 1155; Terziyan T.V., Safronov A.P., Sabirova A.R. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2017. Vol. 91. N 2. P. 1229. doi 10.1134/S0036024417070299
4. Баланкина Е.С. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 6. С. 866; Balankina E.S. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2016. Vol. 90. N 6. P. 1157. doi 10.1134/S0036024416050095
5. Тимофеев М.В. // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 9. С. 1354. doi 10.7868/S0044453714090313
6. Зевацкий Ю.Э. // Сб. тезисов IX научно-технической конф. студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий, посвященных 150-летию открытия Периодического закона химических элементов Д.И. Менделеевым «Неделя науки–2019». С-Пб: СПбГТИ(ТУ), 2019. С. 4.
7. Теоретические и экспериментальные методы химии растворов (Проблемы химии растворов) / Под ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Проспект, 2011. 688 с.
8. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989. Ч. 1. 304 с.
9. Van Laar J.J. // Z. phys. Chem. 1910. Bd 72. S. 723. doi 10.1515/zpch-1910-7236
10. Wilson G.M. // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86. N 2. P. 127. doi 10.1021/ja01056a002
11. Renon H., Asselineau L., Cohen G., Raimbault C. Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquide-Vapeur et Liquide-Liquide. Paris: Ed. Technip, 1971.
12. Зевацкий Ю.Э. Дис. ... докт. хим. наук. СПб, 2010.
13. Поршнев С.В., Беленкова И.В. Численные методы на базе Mathcad. СПб: БХВ-Петербург, 2005. 464 с.
14. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988. 688 с.
15. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб: НПО «Профессионал», 2007. 988 с.
16. Федяева О.А., Пошелюжная Е.Г. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 1. С. 65. Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnaya E.G. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2017. Vol. 91. N 1. P. 63. doi 10.1134/S003602441701006X

# Model of Solvation and Association Processes in Non-Electrolytes Solutions

Yu. E. Zevatsky<sup>a-c, \*</sup>

<sup>a</sup> *St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia*

*\*e-mail: yuri@newchem.ru*

<sup>b</sup> *V. I. Ulyanov (Lenin) St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, Russia*

<sup>c</sup> *Novbytkhim, Gatchina, Russia*

Received April 28, 2019; revised July 4, 2019; accepted July 9, 2019

A model of a solution of non-electrolytes is considered, which is a superposition of equilibrium processes of solvation, homo- and heteroassociation. For a binary solution, taking into account only symmetric solvation, the chemical potentials and activity coefficients of the components are calculated. The model is verified to calculate the density of binary solutions with high agreement with experimental data.

**Keywords:** non-electrolytes solutions, solvation, homoassociation, heteroassociation, density