

ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ И КАЖУЩИЙСЯ УДЕЛЬНЫЙ ОБЪЕМ МОДЕЛЬНЫХ И РЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Е.С. Баланкина

Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники, Москва, Российская Федерация
e-mail: balankina@mail.ru

Получены аналитические выражения концентрационных зависимостей кажущегося удельного объема от микропараметра k (отношения объемов молекул) и различий в упаковке молекул смешиваемых компонентов Δy для модельных растворов с $1 < k \leq 8$. Доказано, что кажущийся удельный объем линейно зависит от мольной доли, если молекулы идеально-го в энергетическом отношении раствора отличаются только по форме ($k = 1, \Delta y \neq 0$). Оценен вклад геометрического фактора ($1 < k \leq 8, \Delta y \neq 0$) в кажущийся удельный объем и коэффициент плотности упаковки различных типов реальных бинарных растворов. Установлено, что основной вклад в кажущийся удельный объем взаимных растворов неассоциированных компонентов вносит геометрический фактор. В случае растворов, состоящих из полярных компонентов различной структуры (спирт-уксусная кислота), доминирующий вклад вносят межмолекулярные взаимодействия вследствие сил притяжения. Для водных растворов спиртов вклад межмолекулярных взаимодействий вследствие сил притяжения сопоставим с вкладом геометрического фактора при концентрациях воды не менее 0,9 мольных долей.

Ключевые слова: микропараметр, плотность упаковки молекул, кажущийся удельный объем, плотность энергии когезии, бинарный раствор.

MOLECULAR PACKAGE DENSITY AND APPARENT SPECIFIC VOLUME OF THE SIMULATED AND ACTUAL SOLUTIONS

E.S. Balankina

Moscow State University of Information Technologies, Radio Engineering and Electronics, Moscow, Russian Federation
e-mail: balankina@mail.ru

The paper discusses the obtained analytical expressions of concentration dependencies of the apparent specific volume on the size ratio k and variations in the molecular packing density of the mixture components Δy for simulated solutions, where $1 < k \leq 8$ and $\Delta y \neq 0$. The apparent specific volume proves to have a linear dependence on a mole fraction if the molecules of the optimal energy wise solution are different only in shapes ($k = 1, \Delta y \neq 0$). It was evaluated how the geometric factor ($1 < k \leq 8, \Delta y \neq 0$) affects both the apparent specific volume and the packing density coefficient of different types of the real binary solutions. It was found out that the geometric factor is the major one, which affects the apparent specific volume of the mutually conjugate solutions containing nonpolar components. In the case of the solutions containing polar components of different structures (alcohol-acetic acid), the intermolecular interactions arising from the gravity forces are the main affecting factors, which can be comparable to the effect of the geometric factor in the vicinity of alcohol aqueous solutions, if water concentrations are not less than 0.9 of mole fractions.

Keywords: size ratio, molecular package density, apparent specific volume, cohesive energy density, binary solution.

Необычайно широкая распространенность растворов и увеличивающаяся область их применения стимулируют исследования, направленные на определение поведения термодинамических свойств в целом и молекулярных факторов, обуславливающих эти свойства. Установление взаимосвязи между структурой и свойствами относится к числу ключевых проблем физики конденсированного состояния. Экспериментальные значения термодинамических свойств систем в конденсированном состоянии, безусловно, имеют значительный самостоятельный интерес. В то же время их ценность существенно повышается, если они связываются с теорией, использующей молекулярные параметры для понимания макроскопических свойств, так как непосредственно изменение самих термодинамических свойств при образовании раствора не дает прямой информации о взаимодействиях в системе на молекулярном уровне, хотя в их поведении отражаются “макроскопические последствия микроскопических событий”. Это связано с тем, что классическая термодинамика имеет дело с макроскопическими свойствами, в результате чего может охарактеризовать только суммарные взаимодействия в растворе, поэтому наблюдаемые явления и процессы не имеют однозначной интерпретации на молекулярном уровне. Даже в случае идеального раствора, подчиняющегося закону Рауля, свойства которого рассчитываются априори, из самого закона невозможно установить ограничения, накладываемые на молекулярные параметры исходных компонентов. Поэтому возникает вопрос, чем обусловлены концентрационные зависимости свойств идеального раствора на структурно-молекулярном уровне и какие изменения в структуре приводят к отклонениям от этих зависимостей в реальных растворах. В поисках причин неидеального поведения жидких систем обнаружено, что наличие различий в межмолекулярных взаимодействиях вследствие сил притяжения, вначале считавшееся единственным фактором, влияющим на формирование раствора, не объясняет для ряда растворов отсутствия корреляции между изменением объема при его образовании и энергетическими параметрами смешения [1]. Знак и величина отклонения от идеального поведения объемных свойств определяется как различием размеров и формы молекул, так и различием энергий взаимодействия вследствие притяжения однородных и разнородных молекул. В системах с размерным фактором ($k = V_{w_2}^0 / V_{w_1}^0$ — отношение объемов молекул $V_{w_i}^0$, $i = 1, 2$), близким к единице, объемные изменения в основном обусловлены характером межмолекулярного взаимодействия вследствие сил притяжения, и поэтому находятся в полном согласии с общепринятыми положениями

о связи энергетических и объемных параметров смешения. Например, при смешении исходных компонентов близкого химического строения, отличающихся размером молекул, наблюдается сжатие, несмотря на то, что энтальпия смешения $\Delta H_m^M > 0$, т.е. геометрический фактор оказывает сильное, а в некоторых случаях решающее, влияние на процесс смешения. Однако точная количественная теория, учитывающая влияние размеров и формы частиц, на этот процесс не разработана.

Цель настоящей работы — получение аналитических выражений, устанавливающих взаимосвязь между геометрическим фактором (различия формы, упаковки и объемов молекул) и кажущимся удельным объемом идеального в энергетическом отношении раствора, а также оценка вклада этого фактора в кажущийся удельный объем реальных бинарных растворов различных типов.

Плотность упаковки и кажущийся удельный объем модельных растворов. Исследования упаковок частиц могут быть применены во многих областях (микроструктура жидкостей [2, 3], гранулированные материалы [4, 5], аморфные материалы [6] и порошковая металлургия [7] и др.). Общим в столь разных областях является существенная зависимость наблюдаемых свойств от геометрических характеристик распределения частиц в системе. Современное исследование структуры требует математического подхода, с помощью которого можно приступить к изучению взаимного расположения молекул в пространстве, не опираясь ни на химические связи, как при изучении структуры отдельных молекул, ни на принципы и свойства трансляционной симметрии, разработанные в кристаллографии. Для идеальных в энергетическом отношении растворов ($\Delta H_m^M = 0$) одно из возможных приближений — сыпучая среда. В экспериментах по механической укладке сфер в контейнер и при компьютерном моделировании установлено, что с ростом отношения объемов сфер коэффициент плотности упаковки

$$Y_m = N \frac{\sum_{i=1}^2 x_i V_{w_i}^0}{V_m}, \quad (1)$$

где N — общее число частиц; x_i — мольная доля i -го компонента; V_m — объем, занимаемый частицами, увеличивается для всех составов, а при $k > 1$ приближается к идеализированной упаковке ($k \rightarrow \infty$), полученной в модели Фурнаса [8]. Случайная идеализированная упаковка и близкие к ней упаковки подробно изучены, однако нет ясности в поведении плотности упаковки для систем, далеких от идеализированной упаковки. Рассмотрим подробно такие системы. Пусть объемы молекул смешиваемых компонентов бинарного раствора равны,

а коэффициенты плотности упаковки — различны. Полагая, что объем раствора, состоящего из молекул различной формы, подчиняется мольно-аддитивному правилу, получаем, что коэффициент упаковки и кажущийся удельный объем ($v_{a_m} = 1/Y_m$) имеют вид

$$Y_m^{id} = N_A \frac{V_w^0}{\sum_{i=1}^2 x_i V_i^0} = \frac{1}{x_1 \frac{V_1^0}{N_A V_w^0} + x_2 \frac{V_2^0}{N_A V_w^0}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^2 \frac{x_i}{y_i^0}}; \quad (2)$$

$$v_{a_m}^{id} = \underbrace{\sum_{i=1}^2 x_i v_{a_i}^0}_{\Delta H_m^M=0, k=1, \Delta y \neq 0}. \quad (3)$$

Здесь N_A — число Авогадро; V_i^0 , y_i^0 , $v_{a_i}^0$ — мольный объем, коэффициент упаковки и кажущийся удельный объем i -го компонента. Полученное концентрационное поведение кажущегося удельного объема экспериментально подтверждено результатами компьютерного моделирования бинарной смеси сфероцилиндров с одинаковым объемом ($k = 1$), но разными факторами формы w (отношение длины сфероцилиндра к его диаметру) [9]. В работе [9] экспериментальные данные кажущегося удельного объема представлены линейной зависимостью относительно объемной доли частиц, однако при $k = 1$ объемная доля частиц i -го компонента равна мольной доле:

$$\tilde{\varphi}_i = \frac{x_i V_{w_i}^0}{\sum_i x_i V_{w_i}^0} = \begin{cases} \frac{x_1}{x_1 + x_2 k} = \tilde{\varphi}_1 \overbrace{=}^{k=1} x_1; \\ \frac{x_2 k}{x_1 + x_2 k} = \tilde{\varphi}_2 \overbrace{=}^{k=1} x_2. \end{cases} \quad (4)$$

Таким образом, если $\Delta H^M = 0$ и $k = 1$, то поведение кажущегося удельного объема раствора подчиняется мольно-аддитивному правилу (3).

Проанализируем влияние геометрического фактора на концентрационное поведение коэффициента упаковки (2) и кажущегося удельного объема (3). Экспериментально определено (по данным механического эксперимента) следующее поведение коэффициента плотности упаковки от состава и геометрического фактора: при $1 < k \leq 8$ плотность упаковки практически не меняется с объемной долей частиц, при $27 \leq k \leq 125$ увеличение коэффициента плотности упаковки Y_m весьма мало, при $512 \leq k \leq 1000$ коэффициент плотности упаковки Y_m резко возрастает до 0,75...0,80 [10]. Результаты компьютерного моделирования подтверждают, что коэффициент упаковки бинарной

смеси сфер при $1 < k \leq 8$ постоянен с изменением объемной доли частиц [11, 12]:

$$Y_m^{\text{mod}} = \sum_{i=1}^2 \tilde{\varphi}_i y_i^0, \tag{5}$$

где $\tilde{\varphi}_i$ – объемная доля i -х частиц. Такая же зависимость наблюдается и в бинарных смесях сфера–цилиндр [13]. В диапазоне значений $1 < k \leq 8$ линейная зависимость коэффициента плотности упаковки с изменением объемной доли частиц не свидетельствует о нечувствительности его к геометрическому фактору, так как он входит в выражение (5) в неявном виде (см. (4)). Кроме того, в работе [14] были представлены данные коэффициента упаковки в зависимости от мольной доли, а не от объемной доли частиц, и было установлено, что в диапазоне значений $1 < k \leq 8$ коэффициент упаковки отклоняется от линейной зависимости по мольной доле тем больше, чем выше геометрический фактор. С учетом наличия зависимости объемной доли частиц от геометрического фактора (см. (4)) и того, что при $k = 1$ коэффициент упаковки имеет вид (2), выражение (5) преобразуется к явной зависимости от геометрического фактора:

$$Y_m^{\text{mod}} = Y_m^{\text{id}} + x_1 x_2 \Delta y \left(\frac{k-1}{1+x_2(k-1)} + \frac{\Delta y}{\sum_{i=1}^2 \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^2 x_i y_j^0} \right),$$

где $\Delta y = y_2^0 - y_1^0$. Подставляя выражение (5) в (1) с учетом (4) и проводя математические преобразования, получаем следующую формулу для кажущегося удельного объема:

$$v_{a_m}^{\text{mod}} = v_{a_m}^{\text{id}} - \tilde{\varphi}_1 x_2 \frac{\Delta y}{y_1^0} \underbrace{\left[(k-1) v_{a_2}^0 + \frac{k}{x_1 + x_2 k} \frac{\sum_{i=1}^2 \tilde{\varphi}_i v_{a_i}^0}{1 + \tilde{\varphi}_1 \tilde{\varphi}_2 \frac{(\Delta y)^2}{y_1^0 y_2^0}} \frac{\Delta y}{y_2^0} \right]}_{\Delta H_m^M = 0, 1 < k \leq 8}. \tag{6}$$

Формула (6) отличается от формулы (3) вследствие различий в геометрическом строении, даже при отсутствии различий межмолекулярных взаимодействий, возникающих от сил притяжения. В случае реального

раствора к выражению (6) добавляется слагаемое

$$v_{a_m}^r = v_{a_m}^{\text{mod}} + \underbrace{\frac{\sum_{i=1}^2 \tilde{\varphi}_i y_i^0 - Y_m^r}{Y_m^r} \frac{\sum_{i=1}^2 \tilde{\varphi}_i v_{a_i}^0}{1 + \tilde{\varphi}_1 \tilde{\varphi}_2 \frac{(\Delta y)^2}{y_1^0 y_2^0}}}_{\Delta H_m^M \neq 0, 1 < k \leq 8}, \quad (7)$$

которое появляется ввиду различий межмолекулярных взаимодействий вследствие сил притяжения. Первое слагаемое выражения (7) позволяет оценить вклад геометрического фактора в слагаемое $v_{a_m}^r$ априори, используя значения объема молекул и коэффициентов упаковки смешиваемых компонентов.

Оценка вклада геометрического фактора в избыточный кажущийся удельный объем реальных растворов. Анализ диаграмм отклонения свойств от идеального состояния гораздо более действенен, чем рассмотрение особенности хода изотерм самого свойства. Это связано, прежде всего, с тем, что на изотермах объемных свойств экстремальные точки встречаются, когда образуется химическое соединение в системе или значения кажущихся удельных объемов смешиваемых компонентов близки. Поэтому очень часто для суждения о характере и глубине протекающего в системе взаимодействия рассматривают не изотерму исходного свойства, а изотерму отклонения этого свойства от идеального состояния. Задача анализа данных избыточных объемных свойств от состава весьма сложна и требует, как правило, применения аппарата модельных теорий растворов. В связи с этим выделение в поведении термодинамических свойств составляющих, отражающих различные виды взаимодействий, дает возможность интерпретации их на молекулярном уровне. Общее изменение кажущегося удельного объема относительно формулы (3), наблюдающееся при растворении, согласно выражениям (6) и (7) можно представить суммой двух слагаемых:

$$v_{a_m}^E = v_{a_m}^r - \sum_{i=1}^2 x_i v_{a_i}^0 =$$

$$= -\tilde{\varphi}_1 x_2 \frac{\Delta y}{y_1^0} \underbrace{\left[(k-1) v_{a_2}^0 + \frac{k}{x_1 + x_2 k} \frac{\sum_{i=1}^2 \tilde{\varphi}_i v_{a_i}^0}{1 + \tilde{\varphi}_1 \tilde{\varphi}_2 \frac{(\Delta y)^2}{y_1^0 y_2^0}} \frac{\Delta y}{y_2^0} \right]}_{\Delta H_m^M = 0, 1 < k \leq 8} +$$

$$+ \underbrace{\frac{\sum_{i=1}^2 \tilde{\varphi}_i y_i^0 - Y_m^r}{Y_m^r} \frac{\sum_{i=1}^2 \tilde{\varphi}_i v_{a_i}^0}{1 + \tilde{\varphi}_1 \tilde{\varphi}_2 \frac{(\Delta y)^2}{y_1^0 y_2^0}}}_{\Delta H_m^M \neq 0, 1 < k \leq 8} = (v_a^E)_g + (v_a^E)_M. \quad (8)$$

Различия объемов и формы молекул, а также межмолекулярных взаимодействий вследствие сил притяжения приводят к отклонению формулы (8) от линейной зависимости (3). Отклонение выражения коэффициента упаковки от аддитивного правила по объемной доле частиц (5) вызвано только различием межмолекулярных взаимодействий вследствие сил притяжения, так как различия геометрических строений смешиваемых компонентов при $1 < k \leq 8$ уже входят в саму зависимость (5). Для разных типов растворов (с преимущественно ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, с водородными связями, с обоими типами взаимодействий) было рассчитано значение первого слагаемого выражения (8) с использованием значения объемов молекул и коэффициентов упаковки исходных компонентов, взятых из работы [15]. Сравним концентрационное поведение кажущегося удельного объема и коэффициента упаковки водных и неводных растворов не электролитов.

В случае растворов, состоящих из неполярных компонентов со сходной структурой (n - C_nH_{2n+2} - n - C_6H_{14} , где $n = 7, 8, 9, 10$), наблюдается сжатие кажущегося удельного объема относительно зависимости (3), которая характерна для идеального раствора, включающего молекулы различной формы. Абсолютные значения отклонения кажущегося удельного объема от зависимости (3) и вклада геометрического фактора в это отклонение возрастают с увеличением номера гомолога n (рис. 1, а). Для взаимных растворов n -алканов разные авторы интерпретировали сжатие объема и увеличение значения этого сжатия с ростом номера n различно. Одни полагали, что оно обусловлено различием размеров молекул n -алканов [1], другие — что различием плотностей энергии когезии смешиваемых компонентов [16]. Это связано с тем, что с увеличением номера n усиливаются различия размеров и упаковки молекул, а также абсолютные значения разности плотностей энергии когезии $|\Delta\varepsilon|$ (для $n = 7$ $|\Delta\varepsilon| = 0,01$ кДж/см³, для $n = 8$ $|\Delta\varepsilon| = 0,018$ кДж/см³; для $n = 9$ $|\Delta\varepsilon| = 0,024$ кДж/см³; для $n = 10$ $|\Delta\varepsilon| = 0,029$ кДж/см³, здесь значения плотности энергии когезии ε взяты из работы [17]). При этом невозможно установить, какой из указанных факторов вносит доминирующий вклад в значение избыточных объемных свойств. Предлагаемый в настоящей работе подход позволяет установить степень влияния этих факторов на объемные

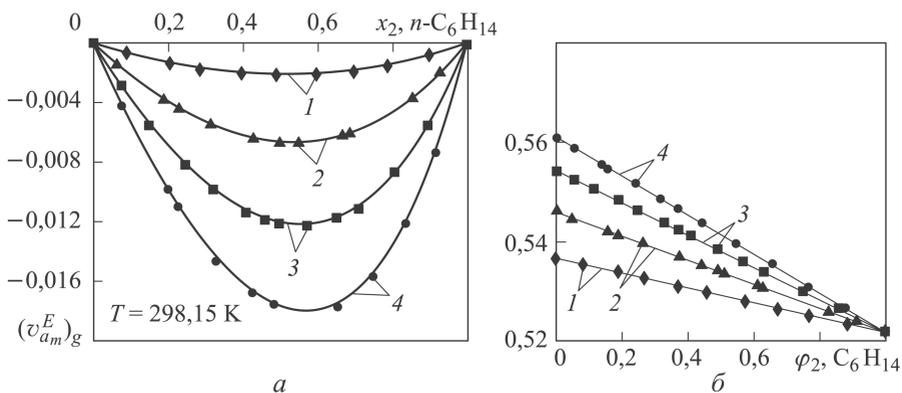


Рис. 1. Изотермы концентрационной зависимости вклада геометрического фактора в величину $v_{a_m}^E$ и отклонения кажущегося удельного объема от формулы (3) (а) и зависимость коэффициента упаковки (б) для взаимных растворов алканов $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (1), $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (2), $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$ (3) и $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ (4) (штриховая линия построена по расчетам первого слагаемого выражения (8), ■, ●, ♦, ▲ — по экспериментальным данным мольного объема, взятым из работы [18])

свойства раствора, в частности на величину $v_{a_m}^E$. Согласно (8), увеличение абсолютного значения первого слагаемого $(v_a^E)_g$ происходит вследствие возрастания геометрического фактора (для $n = 7$ $k = 1,15$, $|\Delta y| = 0,015$; для $n = 8$ $k = 1,3$, $|\Delta y| = 0,015$; для $n = 9$ $k = 1,45$, $|\Delta y| = 0,032$; для $n = 10$ $k = 1,6$, $|\Delta y| = 0,039$). Сравнение значения $(v_a^E)_g$, рассчитанного по первому слагаемому выражения (8), с экспериментальным значением $v_{a_m}^E$ позволяет установить, что значение $(v_a^E)_g$ составляет приблизительно 90... 100% значения $v_{a_m}^E$.

Поведение коэффициента упаковки аппроксимируется линейной зависимостью по объемной доле молекул n -гексана (рис. 1, б; коэффициент корреляции равен единице), присущей модельному раствору, в котором межмолекулярные взаимодействия вследствие сил притяжения одинаковы. Таким образом, незначительные различия взаимодействий вследствие сил притяжения между молекулами n -алканов не вносят существенных изменений в структуру, характерную для модельного раствора.

В случае $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, $n = 2, 3, 6, 10$, т.е. растворов, состоящих из полярных компонентов со сходной структурой, кажущийся удельный объем сжимается относительно линейной зависимости по мольной доле (3), причем его сжатие растет с увеличением номера n . Это происходит вследствие возрастания как различий геометрических строений смешиваемых компонентов (для $n = 2$ $k = 1,49$, $|\Delta y| = 0,018$; для $n = 3$ $k = 1,98$, $|\Delta y| = 0,038$; для $n = 6$ $k = 2,45$, $|\Delta y| = 0,063$; для $n = 10$ $k = 5,43$, $|\Delta y| = 0,078$) (штриховая линия на рис. 2, а), так и абсолютного значения разности энергий межмолекулярных взаимодействий вследствие сил

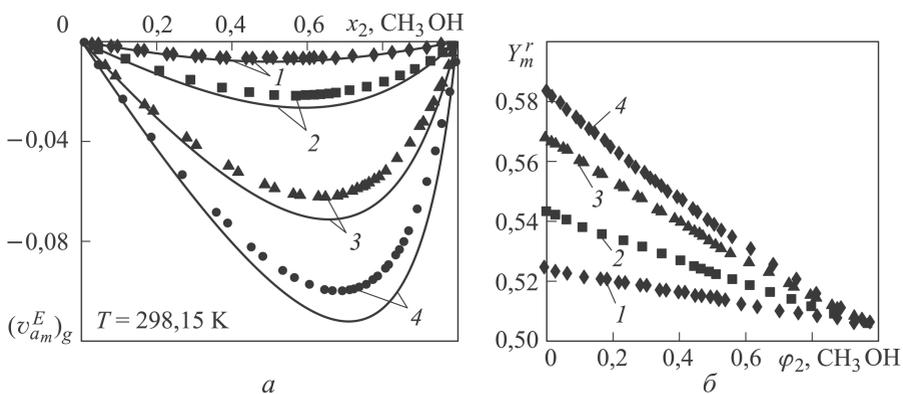


Рис. 2. Изотермы концентрационной зависимости вклада геометрического фактора в величину $v_{a_m}^E$ и отклонения кажущегося удельного объема от формулы (3) (а) и зависимость коэффициента упаковки (б) для взаимных растворов C_2H_5OH (1), C_3H_7OH (2), $C_6H_{13}OH$ (3), $C_{10}H_{21}OH$ (4) (штриховая линия построена по расчетам первого слагаемого выражения (8), ■, ●, ◆, ▲ — по экспериментальным данным мольного объема, взятым из работы [19])

притяжения ($|\Delta\varepsilon| = 0,186 \text{ кДж/см}^3 \rightarrow |\Delta\varepsilon| = 0,284 \text{ кДж/см}^3 \rightarrow |\Delta\varepsilon| = 0,401 \text{ кДж/см}^3 \rightarrow |\Delta\varepsilon| = 0,455 \text{ кДж/см}^3$). С увеличением значения $|\Delta\varepsilon|$ должно возрастать абсолютное значение отклонения коэффициента упаковки от линейной зависимости по объемной доле молекул метанола, что и наблюдается на зависимости, представленной на рис. 2, б. Это означает увеличение влияния межмолекулярных взаимодействий вследствие сил притяжения. Оценка первого слагаемого выражения (8) показала, что вклад геометрического фактора в отклонение кажущегося удельного объема от формулы (3) составляет приблизительно 70...90 %.

В системах спирт–карбоновая кислота ($C_nH_{2n+1}OH-CH_3COOH$; $n = 1, 2, 3$), т.е. состоящих из полярных компонентов с различным геометрическим строением, кажущийся удельный объем сжимается относительно линейной зависимости (3). При переходе от системы CH_3OH-CH_3COOH к системе $C_2H_5-CH_3COOH$ абсолютное значение отклонения кажущегося удельного объема от (3) снижается вследствие уменьшения различий как геометрического строения ($k = 1,49, |\Delta y| = 0,029 \rightarrow k = 1,001, |\Delta y| = 0,011$) (штриховая линия на рис. 3, а), так и энергий когезии исходных компонентов ($|\Delta E| = 13,8 \text{ кДж/моль} \rightarrow |\Delta E| = 9,2 \text{ кДж/моль}$). При переходе от системы $C_2H_5-CH_3COOH$ к системе $C_3H_7OH-CH_3COOH$ абсолютное значение отклонения кажущегося удельного объема уменьшается вследствие снижения разности коэффициента плотности упаковки и энергии когезии спирта и уксусной кислоты ($|\Delta y| = 0,011, |\Delta E| = 9,2 \rightarrow |\Delta y| = 0,009, |\Delta E| = 0,7 \text{ кДж/моль}$). В то же время абсолютное значение $(v_a^E)_g$ возрастает (см. рис. 3, а) ввиду увеличения

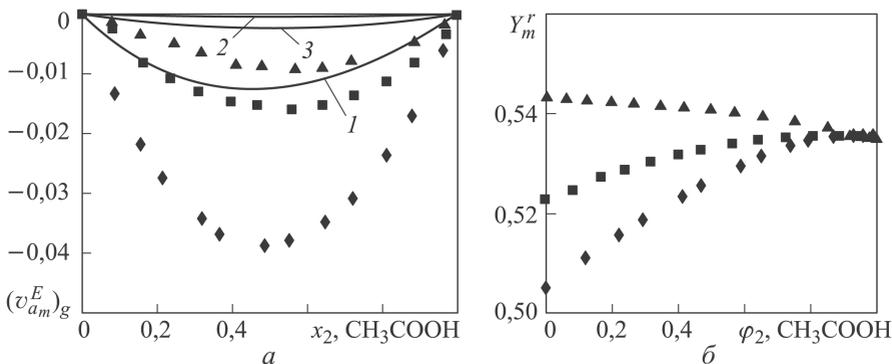


Рис. 3. Изотермы вклада геометрического фактора в величину v_{am}^E и отклонения кажущегося удельного объема от (3) (а) и зависимость коэффициента упаковки от объемной доли молекул CH_3COOH для растворов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}-\text{CH}_3\text{COOH}$ (б), где $n = 1$ (1), 2 (2), 3 (3) (штриховая линия построена по расчетам первого слагаемого выражения (8), ■, ♦, ▲ — по экспериментальным данным мольного объема, взятым из работы [20])

различий объемов молекул: $k = 1,001 \rightarrow k = 0,75$. С понижением разности энергий когезии смешиваемых компонентов отклонение коэффициента упаковки должно уменьшаться (рис. 3, б). Расчет первого слагаемого выражения (8) показал, что вклад геометрического фактора в отклонение кажущегося удельного объема составляет приблизительно 30...40 %.

В случае растворов, содержащих полярный и неполярный компоненты ($n\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, $n = 1, 2$), абсолютное значение отклонения кажущегося удельного объема от линейной зависимости (3) уменьшается с увеличением номера n спирта (рис. 4, а). Это связано с уменьшением различий геометрического строения ($n\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-CH}_3\text{OH}$ $k=4,35$, $|\Delta y|=0,042$; $n\text{-C}_8\text{H}_{18}\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $k=2,91$, $|\Delta y| = 0,023$) и плотности энергии когезии ($|\Delta \epsilon| = 0,628 \text{ кДж/см}^3 \rightarrow |\Delta \epsilon| = 0,442 \text{ кДж/см}^3$) n -октана и спирта. Вклад геометрического фактора в величину v_{am}^E составляет около 55 % для раствора с $n = 1$ и примерно 65 % для раствора с $n = 2$ (оценка по (8)). Структура данных растворов разрыхляется относительно структуры гипотетического раствора, в котором межмолекулярные взаимодействия вследствие сил притяжения одинаковы и указывает на существенное влияние межмолекулярных взаимодействий вследствие сил притяжения на отклонение кажущегося удельного объема от (3).

В случае водных растворов моно- ($\text{H}_2\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, $n = 1, 2, 3$) и поли- ($\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_3$) спиртов наблюдается сжатие кажущегося удельного объема относительно линейной зависимости (3). Абсолютное значение отклонения кажущегося удельного объема от зависимости (3) на порядок выше для водных растворов

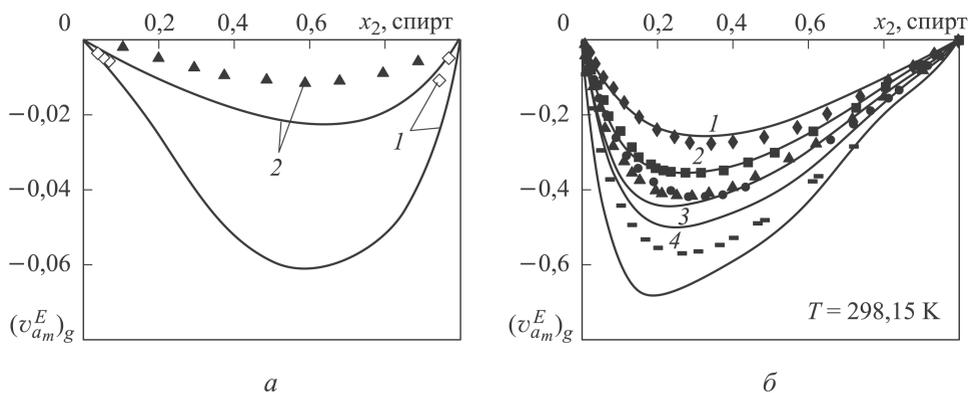


Рис. 4. Изотермы вклада геометрического фактора в величину v_{am}^E и отклонения кажущегося удельного объема от (3) для растворов (а) C_8H_{18} -спирт CH_3OH (1) и C_2H_5OH (2) и для водных растворов спиртов (б) CH_3OH (1), C_2H_5OH (2), C_3H_7OH (3), $C_2H_4(OH)_2$ (4), $C_3H_5(OH)_3$ (5) (штриховая линия построена по расчетам первого слагаемого выражения (8), \blacklozenge , \blacktriangle – по экспериментальным данным мольного объема, взятым из работ [21] (а) и [22–24] (б))

спиртов по сравнению с неводными. Вследствие увеличения различий геометрического строения воды и спиртов (для $n = 1$ $k = 3,1$, $|\Delta y| = 0,138$; для $n = 2$ $k = 4,6$, $|\Delta y| = 0,156$; для $n = 3$ $k = 6,1$, $|\Delta y| = 0,176$) абсолютное значение первого слагаемого выражения (8) возрастает с увеличением номера n . Она вносит основной вклад в отклонение кажущегося удельного объема от (3) (рис. 4, б). Однако при концентрациях воды не менее 0,9 мольных долей заметный вклад ($\sim 30\%$) вносят межмолекулярные взаимодействия вследствие сил притяжения. При концентрациях спирта не менее 0,8 мольных долей уплотнение структуры водного раствора относительно линейной зависимости (5) уменьшается при переходе от системы вода-метанол к системе вода-этанол. В системе H_2O -пропанол наблюдается разрыхление структуры раствора при любой концентрации относительно модельного раствора, в котором межмолекулярные взаимодействия между частицами одинаковы. При переходе от водных растворов моноспиртов к полиспиртам абсолютное значение вклада геометрического фактора увеличивается вследствие роста различий геометрического строения воды и полиспирта (для $H_2O-C_2H_4(OH)_2$ $k = 5,5$, $|\Delta y| = 0,279$; для $H_2O-C_3H_6(OH)_3$ $k = 7,8$, $|\Delta y| = 0,336$). В то же время возрастает разность межмолекулярных взаимодействий вследствие сил притяжения. При переходе от водных растворов моноспиртов к водным растворам полиспиртов с одинаковым числом атомов углерода увеличивается более чем на порядок разность энергий когезии: H_2O -этанол $|\Delta E| = 1,6$ кДж/моль \rightarrow H_2O -этиленгликоль $|\Delta E| = 21,6$ кДж/моль; H_2O -пропанол $|\Delta E| = 2,3$ кДж/моль \rightarrow H_2O -глицерин $|\Delta E| = 47,7$ кДж/моль. Это приводит к значительному

увеличению степени разрыхления структуры водных растворов полиспиртов относительно структуры модельного раствора, в котором межмолекулярные взаимодействия между частицами одинаковы. В соответствии с оценкой второго слагаемого выражения (8) вклад межмолекулярных взаимодействий вследствие сил притяжения составляет около 45 % для водных растворов полиспиртов при концентрациях воды не менее 0,9 мольных долей.

Заключение. Предложено структурное описание модельных растворов с $1 \leq k \leq 8$. Доказано, что подчинение кажущегося удельного объема мольно-аддитивному правилу соответствует механической смеси, в которой частицы различаются только формой. Получено аналитическое выражение концентрационного поведения кажущегося удельного объема, отвечающее линейному изменению с объемной долей частиц коэффициента упаковки.

Оценен вклад геометрического фактора в кажущийся удельный объем бинарных реальных растворов и установлена степень его влияния для трех видов растворов: 1) растворы неполярных компонентов; 2) растворы полярных компонентов; 3) растворы, содержащие полярный и неполярный компоненты.

Во взаимных растворах неассоциированных гомологов основной вклад (90...100 %) в величину v_a^r вносит геометрический фактор. Во взаимных растворах ассоциированных гомологов вклад геометрического фактора в величину v_a^r составляет примерно 70...90 %.

В случае спирт–уксусная кислота доминирующий вклад в величину v_a^r вносят межмолекулярные взаимодействия вследствие сил притяжения. В водных растворах полиспиртов вклад межмолекулярных взаимодействий вследствие сил притяжения ($\sim 45\%$) незначительно отличается от вклада геометрического фактора при концентрациях воды не менее 0,9 мольных долей.

В случае растворов, состоящих из полярного и неполярного компонентов (CH_3OH –, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – $x_2\text{C}_8\text{H}_{18}$), вклад геометрического фактора ($\sim 55\text{...}65\%$) превалирует над энергетическим фактором.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А.А., Адамова Л.В. Объемы смешения жидкостей и их значение для современной теории растворов // Успехи химии. 1980. Т. XLIX. С. 618.
2. Bernal J.D. A geometrical approach to the structure of liquids // Nature. 1959. No. 4655. P. 141–147.
3. Баланкина Е.С. Влияние размера и упаковки молекул на термодинамические свойства смесей // Теплофизика высоких температур. 2009. № 1. С. 61–67.
4. Gray W.A. The packing of solid particles. London: Chapman and Hall Ltd., 1968.
5. Haughey D.P., Beveridge G.S.G. Structural properties of packed beds — a review // Can. J. Chem. Eng. 1969. Vol. 47. P. 130–140.

6. *Металлические стекла*. Вып. II. Атомная структура и динамика, электронная структура и магнитные свойства; под. ред. Г. Бека, Г. Гюнтеродта; пер. с англ. М.: Мир, 1986. 456 с.
7. *Smith L.N.* Knowledge-based system for powder metallurgy technology. London: Professional Engineering Publishing, 2003. 255 с.
8. *Furnas C.C.* Grading aggregates. II. The application of mathematical relations for beds of broken solid of maximum density // *Ind. Eng. Chem.* 1931. Vol. 23. No. 9. P. 1058.
9. *Meng L., Lu P., Li Sh., Zhao J., Li T.* Shape and size effects on the packing density of binary spherocylinders // *Powder Technology.* 2012. Vol. 228. P. 284.
10. *Шаталова И.Г., Горбунов Н.С., Лихтман В.И.* Физико-химические основы вибрационного уплотнения порошковых материалов. М.: Наука, 1965. 221 с.
11. *Clarke A.S., Willey J.D.* Numerical simulation of the dense random packing of a binary mixture of a hard spheres // *Phys. Rev. B.* 1987. Vol. 35. P. 7350.
12. *He D., Ekere N.N., Cai L.* Computer simulation of random packing of unequal spheres // *Phys. Rev. E.* 1999. Vol. 60. No. 6. P. 7098.
13. *Yu A.B., Zou R.P., Standish N.* Packing of ternary mixtures of nonspherical particles // *Journal of Am. Ceram. Soc.* 1992. Vol. 75. No. 10. P. 2765–2772.
14. *Danish M., Jin Yu., Maske H.A.* Model of random packing of different size balls // *Phys. Rev. E.* 2010. Vol. 81. P. 051303.
15. *Баланкина Е.С., Лященко А.К.* Акустические свойства и структуры жидкостей // *Материалы XV сессии Российского акустического общества*. М.: ГЕОС, 2004. Т. 1. С. 104.
16. *Адаменко И.И.* Влияние давления на термодинамические свойства молекулярных жидкостей и их растворов. Автореф. дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Киев, 1991.
17. *Marcus Y.* Ion solvation. N.Y.: John Wiley & Sons, 1985. 306 p.
18. *Goates J.R., Ott J.B., Grigg R.B.* Excess volumes of *n*-hexane + *n*-heptane, *n*-octane, *n*-nonane, and *n*-decane at 283.15, 298.15, and 313.15 K // *J. Chem. Thermod.* 1981. Vol. 13. P. 907.
19. *Benson G.C., Pflug H.D.* Molar excess volumes of binary systems of normal alcohols at 25 C // *J. Chem. Eng. Data.* 1970. Vol. 15. No. 3. P. 382.
20. *Zarei H.A.* Densities, excess molar volumes and partial molar volumes of binary mixtures of acetic acid + alkanol (C₁–C₄) at 298.15 K // *J. Mol. Liq.* 2007. Vol. 130. P. 74–78.
21. *Variation of densities, refractive indices and speeds of sound with temperature of methanol or ethanol with hexane, heptane and octane* / B. Orge, A. Rodriguez, J.M. Canosa, G. Marino, M. Iglesias // *J. Chem. Eng. Data.* 1999. Vol. 44. P. 1041–1047.
22. *Benson G.C., Kiyohara O.* Thermodynamics of aqueous mixtures of nonelectrolytes. I. Excess volume of water – *n*-alcohol mixtures at several temperatures // *J. Solut. Chem.* 1980. Vol. 9. P. 791.
23. *A comprehensive thermodynamic investigation of water–ethylene glycol mixtures at 5, 25 and 45 C* / J.-Y. Huot, E. Battistel, R. Lumry, G. Villeneuve, J.-F. Lavalle, A. Anusiem, C. Jolicoeur // *J. Solut. Chem.* 1988. Vol. 17. No. 7. P. 601.
24. *Xu L., Hu X., Lin R.* Volumetric properties of glycerol with N, N-dimethylformamide and with water at 25 C and 35 C // *J. Solut. Chem.* 2003. Vol. 32. No. 4. P. 362.

REFERENCES

- [1] Tager A.A., Adamova L.V. Volumes of Mixing Fluids and Their Importance for the Modern Theory of Solutions. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 1980, vol. XLIX, p. 618 (in Russ.).
- [2] Bernal J.D. A geometrical approach to the structure of liquids. *Nature*, 1959, no. 4655, pp. 141–147.

- [3] Balankina E.S. Influence of Size and Packing of the Molecules on the Thermodynamic Properties of Mixtures. *Teplofizika vysokikh temperatur* [High Temperature], 2009, no. 1, pp. 61–67 (in Russ.).
- [4] Gray W.A. The packing of solid particles. London, Chapman and Hall Ltd., 1968.
- [5] Haughey D.P., Beveridge G.S.G. Structural properties of packed beds — a review. *Can. J. Chem. Eng.*, 1969, vol. 47, pp. 130–140.
- [6] Bek G., Gyunterodt G., eds. Russ. Ed.: Metallicheskie stekla. Vyp. II. Atomnaya struktura i dinamika, elektronnaya struktura i magnitnye svoystva [Metallic Glasses. Vol. II. Atomic Structure and Dynamics, Electronic Structure and Magnetic Properties]. Moscow, Mir Publ., 1986. 456 p.
- [7] Smith L.N. Knowledge-based system for powder metallurgy technology. London, Professional Engineering Publishing, 2003, 255 p.
- [8] Furnas C.C. Grading aggregates. II. The application of mathematical relations for beds of broken solid of maximum density. *Ind. Eng. Chem.*, 1931, vol. 23, no. 9, p. 1058.
- [9] Meng L., Lu P., Li Sh., Zhao J., Li T. Shape and size effects on the packing density of binary spherocylinders. *Powder Thechnology*, 2012, vol. 228, p. 284.
- [10] Shatalova I.G., Gorbunov N.S., Likhtman V.I. Fiziko-khimicheskie osnovy vibratsionnogo uplotneniya poroshkovykh materialov [Physical and Chemical Foundation of Vibration Compaction of Powder Materials]. Moscow, Nauka Publ., 1965. 221 p.
- [11] Clarke A.S., Willey J.D. Numerical simulation of the dense random packing of a binary mixture of a hard spheres. *Phys. Rev. B*, 1987, vol. 35, p. 7350.
- [12] He D., Ekere N.N., Cai L. Computer simulation of random packing of unequal spheres. *Phys. Rev. E.*, 1999, vol. 60, no. 6, p. 7098.
- [13] Yu A.B., Zou R.P., Standish N. Packing of ternary mixtures of nonspherical particles. *Journal of Am. Ceram. Soc.*, 1992, vol. 75, no. 10, pp. 2765–2772.
- [14] Danish M., Jin Yu., Maske H.A. Model of random packing of different size balls. *Phys. Rev. E*, 2010, vol. 81, p. 051303.
- [15] Balankina E.S., Lyashchenko A.K. Acoustic Properties and Structures of Liquids *Materialy XV sessii Rossiyskogo akusticheskogo obshchestva*. Moscow, GEOS Publ., 2004, vol. 1, p. 104 (in Russ.).
- [16] Adamenko I.I. Vliyanie davleniya na termodinamicheskie svoystva molekulyarnykh zhidkostey i ikh rastvorov [The Effect of Pressure on the Thermodynamic Properties of Molecular Liquids and Their Solutions]. Avtoreferat diss. doct. tekhn. nauk [Dr. eng. sci. diss. abstr.]. Kiev, 1991.
- [17] Marcus Y. Ion solvation. N.Y., John Wiley & Sons. 1985. 306 p.
- [18] Goates J.R., Ott J.B., Grigg R.B. Excess volumes of n-hexane + n-heptane, + n-octane, + n-nonane, and + n-decane at 283.15, 298.15, and 313.15 K. *J. Chem. Thermod.*, 1981, vol. 13, p. 907.
- [19] Benson G.C., Pflug H.D. Molar excess volumes of binary systems of normal alcohols at 25 C. *J. Chem. Eng. Data*, 1970, vol. 15, no. 3, p. 382.
- [20] Zarei H.A. Densities, excess molar volumes and partial molar volumes of binary mixtures of acetic acid + alkanol (C₁–C₄) at 298.15 K. *J. Mol. Liq.*, 2007, vol. 130, pp. 74–78.
- [21] Orge B., Rodriguez A., Canosa J.M., Marino G., Iglesias M. Variation of densities, refractive indices and speeds of sound with temperature of methanol or ethanol with hexane, heptane and octane. *J. Chem. Eng. Data*, 1999, vol. 44, pp. 1041–1047.
- [22] Benson G.C., Kiyohara O. Thermodynamics of aqueous mixtures of nonelectrolytes. I. Excess volume of water-n-alcohol mixtures at several temperatures. *J. Solut. Chem.*, 1980, vol. 9, p. 791.
- [23] Huot J.-Y., Battistel E., Lumry R., Villeneuve G., Lavalle J.-F., Anusiem A., Jolicoeur C. A comprehensive thermodynamic investigation of water-ethylene glycol mixtures at 5, 25 and 45 C. *J. Solut. Chem.*, 1988, vol. 17, no. 7, p. 601.

[24] Xu L., Hu X., Lin R. Volumetric properties of glycerol with N, N-dimethylformamide and with water at 25 C and 35 C. *J. Solut. Chem.*, 2003, vol. 32, no. 4, p. 362.

Статья поступила в редакцию 10.07.2014

Баланкина Елена Сергеевна — канд. физ.-мат. наук, доцент Московского государственного университета информационных технологий, радиотехники и электроники. Автор 67 научных работ в области термодинамики конденсированного состояния, моделирования смесей сыпучей среды, корреляционного анализа структура-свойство (QSPR).

Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники (МИРЭА), Российская Федерация, 119454, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Balankina E.S. — Ph.D. (Phys.-Math.), Associate Professor of Mathematics, Moscow State University of Information Technologies, Radio Engineering and Electronics, author of 67 research publications in the fields of thermodynamics of condensed matter, mechanical modeling of mixtures, computer modeling of mixtures, correlation analysis of structure-property.

Moscow State University of Information Technologies, Radio Engineering and Electronics, prospect Vernadskogo 78, Moscow, 119454 Russian Federation.

Пробьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Баланкина Е.С. Плотность упаковки и кажущийся удельный объем модельных и реальных растворов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2015. № 4. С. 126–140.

Please cite this article in English as:

Balankina E.S. Molecular package density and apparent specific volume of the simulated and actual solutions. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2015, no. 4, pp. 126–140.

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана

Сдано в набор 15.06.2015

Подписано в печать 25.07.2015

Формат 70 × 108/16

Усл.-печ. л. 12,25

Уч.-изд. л. 13,1

Заказ

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана