

УДК 544.344.012-14-13:[661.939+546.17-124]:547.2

Л.Н. Мизеровский, К.П. Смирнова

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ РАСТВОРИМОСТИ АРГОНА, КРИПТОНА И КСЕНОНА В *n*-АЛКАНАХ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ*

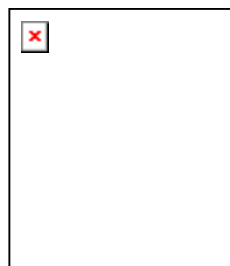
*В рамках концепции, согласно которой растворимость простых газов в жидкостях зависит от соотношения характеристичных параметров компонентов (объема межмолекулярного пространства жидкости, доступного для диффузионных перемещений частиц растворившегося газа, константы распределения газа между собственной фазой и этим объемом (K_D), Ван-дер-Ваальсова объема моля частиц газа) анализируются имеющиеся в литературе данные по растворимости Ar, Kr и Xe в *n*-алканах и некоторых изоалканах C_8 при атмосферном давлении и различных температурах. Показано, что K_D этих газов в алканах не зависит от размера их молекул и с повышением температуры уменьшается. Абсолютная же величина растворимости изменяется с температурой сложным образом в зависимости от соотношения температурных коэффициентов K_D , молярного объема жидкости и концентрации газа в собственной фазе. С учетом ранее опубликованных работ авторов делается вывод, что физически ясная трактовка влияния температуры на растворимость инертных газов в жидкостях без использования новой концепции по существу невозможна.*



Мизеровский Лев Николаевич –

д.х.н., профессор, Лауреат премии Правительства РФ, главный научный сотрудник Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново
e-mail: lev_mizerovsky@mail.ru,
тел.: +7(4932)23-49-35

Область научных интересов: особенности фазового равновесия в системах частично кристаллический полимер – жидкость и инертный газ – жидкость



Смирнова Ксения Павловна –

аспирант Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново

Ключевые слова: аргон, криптон, ксенон, алканы; растворимость, влияние температуры

ВВЕДЕНИЕ

По данным работы [1], растворимость благородных газов и азота в жидкостях (моль на моль растворителя) описывается уравнением

$$n_2 = \frac{V_{l,m}(k^* - k)}{(K_D \cdot c_{g,\infty})^{-1} - V_{g,w}}, \quad (1)$$

где $V_{l,m}$ – молярный объем жидкости, м³/моль; k – коэффициент ее молекулярной упаковки, рассчи-

тываемый по методу [2]; k^* – независящее от температуры критическое значение этого параметра, отвечающее условию $n_2=0$; $c_{g,\infty}$ – равновесная концентрация газа в собственной фазе, моль/м³; а K_D – константа распределения газа между собственной фазой и доступным для диффузионных перемещений его атомов (молекул) объемом межмолекулярного пространства жидкости, $V_{l,f}^*$, определяемым из соотношения:

* Обзорная статья

$$V_{l,f}^* = V_{l,m}(k^* - k) + n_2 V_{g,w}, \quad (2)$$

где $V_{g,w}$ – Ван-дер-Ваальсов объем моля атомов (молекул) газа, м³/моль.

Анализ с использованием соотношений (1) и (2) имеющихся в литературе температурных зависимостей растворимости He и Ne более чем в трех десятках органических жидкостей различного строения и азота в *n*-алканах C₅ – C₁₆ при парциальном давлении газов 101.325 кПа показал [3, 4]:

- K_D гелия и неона не зависят от природы жидкости и температуры, а изменение их растворимости с изменением температуры определяется исключительно соотношением температурных коэффициентов $V_{l,m}$ и $c_{g,\infty}$;

- K_D азота в *n*-алканах с повышением температуры уменьшается, но остается независимой от размера молекул растворителя. При этом соотношение температурных коэффициентов K_D , $c_{g,\infty}$ и $V_{l,m}$ таково, что растворимость азота в этих жидкостях с повышением температуры имеет тенденцию к увеличению.

Следующий ниже аналитический обзор основан на сопоставлении всей имеющейся в литературе совокупности данных по растворимости Ar, Kr и Xe в *n*-алканах при 101.325 кПа и имеет целью продемонстрировать основное методологическое преимущество уравнения (1) – возможность объективной оценки достоверности величин растворимости инертных газов в жидкостях, полученных в нескольких независимых сериях экспериментов.

В развитие этой точки зрения ниже анализируются литературные данные по температурной зависимости растворимости Ar, Kr и Xe в линейных и разветвленных алканах при атмосферном давлении.

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Поскольку взаимосвязь между растворимостью газа, выраженной в молях на моль растворителя и через константу распределения Оствальда, L_{21} , описывается соотношением

$$n_2 = L_{21} c_{g,\infty} V_{l,m}, \quad (3)$$

уравнению (1) можно придать форму

$$L_{21} = \frac{(k^* - k)}{K_D^{-1} - c_{g,\infty} V_{g,w}}, \quad (4)$$

$$K_D = \frac{L_{21}}{(k^* - k) + L_{21} c_{g,\infty} V_{g,w}}, \quad (5)$$

позволяющую связать константу распределения K_D непосредственно с первичной экспериментальной величиной - L_{21} .

Молярные объемы жидкостей рассчитывались из температурных зависимостей величин их

плотностей на линии насыщения [3, 5]. Значения $c_{g,\infty}$ аргона и криптона при всех температурах, а ксенона при $T \geq 290$ К рассчитывались из значений их плотностей (удельных объемов) при давлении 0.1 Па [5].

Значения $c_{g,\infty}$ ксенона при $T < 290$ К вычислялись по уравнению

$$c_{g,\infty} = (ZRT)^{-1}, \quad (6)$$

где Z – коэффициент сжимаемости [6].

Ван-дер-Ваальсовы объемы Ar, Kr и Xe приняты равными [1] $1.78 \cdot 10^{-5}$, $1.93 \cdot 10^{-5}$ и $2.61 \cdot 10^{-5}$ м³/моль соответственно.

Значения $V_{l,w}$ жидкостей (табл. 1) и их параметров k^* по He и Ne взяты из работы [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аргон. В табл. 1 суммированы полученные в работах [7-12] величины растворимости Ar в *n*-алканах C₅ – C₁₆, относящиеся к температурному интервалу 283 – 313 К. Исключение составляет система Ar – октан, для которой растворимость газа при 323.15, 348.15 и 373.15 К и давлении 0.101325 мПа рассчитана [9] из величин его растворимости при давлении 5.0 – 30.5 мПа.

Анализ этих данных показывает, что направленности изменения с температурой как самой растворимости, L_{21} , так и величины K_D аргона в различных *n*-алканах, вытекающие из результатов, полученных даже в одной работе, не всегда совпадают.

Так, согласно [7], растворимость Ar во всех *n*-алканах при переходе от 298.15 к 313.15 К понижается, но в первом случае K_D оказывается независимой от размера молекулы растворителя (4.92 ± 0.14), а во втором уменьшается в ряду пентан – гексадекан на ~16 % с 3.50 до 2.95.

По данным же работ [8, 10, 11, 12], растворимость Ar в *n*-алканах при 283 – 313 К практически не зависит от температуры. Что же касается K_D , то при 313.45 – 313.75 К она одинакова (4.27 ± 0.14) во всех *n*-алканах, при 297.95 – 298.25 К – только в *n*-алканах C₆ – C₁₂ (4.87 ± 0.20), а при 287.15 – 287.55 К возрастает в ряду C₈ – C₁₄, от 4.73 до 6.10. При 298.15 К, согласно [8, 12], K_D возрастает при переходе от *n*-алканов C₅ – C₁₂ к C₁₆ с 4.83 ± 0.18 до 5.84.

По физическому смыслу K_D зависит только от соотношения электронной поляризуемости атомов (молекул) инертного газа и инкрементов молярной рефракции атомных групп молекул жидкости [1] (в данном случае метильных и метиленовых групп), и следовательно, физически ясных причин, по которым K_D может не зависеть от размера молекулы *n*-алкана при одной температуре и зависеть при другой, нет. Поэтому логично пола-

гать, что указанные несоответствия в первичных (L_{21}) и расчетных (K_D) величинах являются отра-

жением имевших место в цитируемых работах случайных и систематических погрешностей.

Таблица 1

Температурные зависимости растворимости аргона в некоторых алканах при давлении 101.325 кПа
Table 1. Temperature dependencies of argon solubility in some alkanes at pressure of 101.325 Pa

Алкан	T, К	$V_{Lm} \cdot 10^6$, м ³ /моль	k	$C_{g, \infty}$, моль/м ³	L ₂₁		K _D
					экспер.	расчет.	
Пентан V _{LW} =58.84	298.15	116.12	0.5067	40.900	0.600 [7]	0.583	5.01
	313.15	119.01	0.4944	38.938	0.462 [7]	0.569	3.50
	Гексан	288.15	0.5326	42.327	0.474 [8]	0.493	5.06
	298.15	131.64	0.5252	40.900	0.472 [8]	0.493	4.67
	298.15	131.64	0.5252	40.900	0.477 [7]	0.493	4.72
	298.15	131.64	0.5252	40.900	0.472 [10]	0.493	4.67
	298.15	131.64	0.5252	40.900	0.469 [12]	0.493	4.64
	313.15	134.45	0.5142	38.938	0.390 [7]	0.483	3.50
Гептан V _{LW} =79.44	313.75	134.67	0.5138	38.863	0.455 [8]	0.485	4.04
	288.15	145.68	0.5453	42.327	0.411 [8]	0.426	5.07
	298.15	147.51	0.5385	40.900	0.415 [8]	0.428	4.73
	298.15	147.51	0.5385	40.900	0.418 [7]	0.428	4.76
	298.15	147.51	0.5385	40.900	0.418 [12]	0.428	4.76
	313.15	150.34	0.5284	38.938	0.333 [7]	0.422	3.40
	313.45	150.39	0.5282	38.900	0.416 [8]	0.423	4.24
	Октан	283.27	0.5580	43.059	0.362 [11]	0.374	5.30
Октан V _{LW} =89.74	297.15	161.54	0.5555	42.475	0.335 [8]	0.375	4.73
	298.15	163.61	0.5485	40.900	0.367 [8]	0.379	4.72
	298.15	163.61	0.5485	40.900	0.373 [7]	0.379	4.80
	298.15	163.61	0.5485	40.900	0.365 [12]	0.379	4.69
	298.27	163.63	0.5484	40.884	0.350 [11]	0.379	4.33
	313.04	166.49	0.5390	38.951	0.370 [11]	0.376	4.24
	313.15	166.51	0.5389	38.938	0.292 [7]	0.376	3.34
	313.45	166.57	0.5388	38.900	0.372 [8]	0.376	4.25
	323.15	168.51	0.5326	37.727	0.380 [9]	0.382	4.06
	348.15	173.91	0.5160	35.013	0.410 [9]	0.413	3.72
	373.15	179.85	0.4990	32.664	0.480 [9]	0.477	3.77
	Нонан	288.35	0.5627	42.298	0.340 [8]	0.334	5.35
	297.95	179.69	0.5567	40.928	0.338 [8]	0.336	4.82
	298.15	179.73	0.5566	40.900	0.338 [7]	0.339	4.85
	298.15	179.73	0.5566	40.900	0.342 [12]	0.339	5.13
	313.15	182.76	0.5474	38.938	0.265 [7]	0.340	3.41
Декал V _{LW} =110.34	313.50	182.83	0.5472	38.894	0.342 [8]	0.341	4.33
	283.20	192.92	0.5719	43.069	0.310 [11]	0.297	5.70
	287.25	193.74	0.5695	42.460	0.315 [8]	0.298	5.55
	298.05	195.50	0.5632	40.915	0.306 [11]	0.307	4.86
	298.15	195.97	0.5630	40.900	0.305 [7]	0.308	4.82
	298.15	195.97	0.5630	40.900	0.311 [8]	0.308	4.92
	298.15	195.97	0.5630	40.900	0.310 [12]	0.308	4.90
	313.15	199.08	0.5542	38.938	0.231 [7]	0.310	3.21
	313.50	199.21	0.5539	38.894	0.317 [8]	0.312	4.38
	313.54	199.22	0.5539	38.889	0.311 [11]	0.312	4.30
Ундекан V _{LW} =120.64	298.15	212.20	0.5685	40.900	0.296 [7]	0.281	5.13
	298.15	212.20	0.5685	40.900	0.295 [12]	0.281	5.11
	313.15	215.54	0.5597	38.938	0.214 [7]	0.287	3.22
	Додекан	287.45	0.5788	42.431	0.271 [8]	0.251	5.72
Додекан V _{LW} =130.94	298.15	228.59	0.5728	40.900	0.263 [7]	0.260	4.93
	298.15	228.59	0.5728	40.900	0.279 [12]	0.260	5.22
	298.25	228.61	0.5728	40.887	0.275 [8]	0.260	5.15
	313.15	232.00	0.5644	38.938	0.196 [7]	0.266	3.03
	313.65	232.11	0.5641	38.875	0.282 [8]	0.268	4.54