

УДК 54-185

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОСТОЯННЫХ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА В КАЧЕСТВЕ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ

Ксандров Н.В.

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Нижний Новгород, e-mail: nntu@nntu.nnov.ru*

В данной работе рассмотрено применение постоянных Ван-дер-Ваальса в качестве параметров, определяющих в изобарно-изотермических условиях влияние свойств молекул газа на его растворимость в жидкостях. Значения постоянных Ван-дер-Ваальса и величины растворимости газов в ряде растворителей заимствованы из справочной литературы. Показана возможность вывода регрессионных уравнений, описывающих зависимость растворимости различных газов в отдельно взятом растворителе от способности молекул газа к межмолекулярному взаимодействию и их собственных размеров, возрастающих, соответственно, с увеличением численных значений постоянных a и b уравнении Ван-дер-Ваальса. Приведены коэффициенты регрессии выведенных уравнений для растворимости ряда газов в ацетоне, бензоле, воде, гексане, этаноле, обеспечивающие средние относительные отклонения расчётных значений растворимости от экспериментальных данных менее 0,1 определяемой величины.

Ключевые слова: равновесная растворимость, газы, ацетон, бензол, вода, гексан, этанол, постоянные Ван-дер-Ваальса

THE USE OF VAN DER WAALS CONSTANTS AS PARAMETERS FOR SOLUBILITY OF GASES IN LIQUIDS

Ksandrov N.V.

*Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod,
e-mail: nntu@nntu.nnov.ru*

This article analyses the use of van der Waals constants as parameters which determine the influence of gas molecules' properties on its solubility in liquids under isobaric-isothermal conditions. The values of the van der Waals constants and the gas solubility values for a number of solvents were taken from reference literature. The article demonstrates the possibility of deriving regression equations which describe the dependence of the solubility of various gases in a particular solvent on the degree of intermolecular interaction of the gas molecules and the size of the molecules which increase, respectively, with an increase in the numerical values of the a and b constants of the van der Waals equation. The article provides regression coefficients of the derived equations for calculating the solubility of a number of gases in acetone, benzene, water, hexane and ethanol; the equations provide an average relative deviation between the calculated values and the experimental data of less than 0.1 of the solubility value under consideration.

Keywords: equilibrium solubility, gases, acetone, benzene, water, hexane, ethanol, Van der Waals constants

Для технологических расчётов абсорбционных процессов часто оказывается необходимым оценить растворимость в сорбенте компонентов смеси газов, не образующих устойчивых соединений с активным компонентом абсорбента. Как правило, растворимость таких компонентов на 2–4 порядка меньше, чем у целевого компонента, извлекаемого из смеси газов в абсорбере, что затрудняет экспериментальное определение их растворимости.

Интерес представляет оценка растворимости газа в жидкости по данным о его молекулярных характеристиках.

Общим для исследований в данном направлении является признание существенной роли двух факторов при растворении газа: размещения в структуре жидкости молекул газа и взаимодействия его молекул с молекулами растворителя. Известен [8] метод учёта такого взаимодействия с использованием потенциала Леннард-Джонса и ряда достаточно сложно определяемых

параметров. Если известна растворимость в той же жидкости ряда других газов, для оценки растворимости целесообразно использовать постоянные Ван-дер-Ваальса, с большой точностью определённые для всех газов по значениям критических температур и давлений. Изменения постоянной a симпатны изменениям способности молекул газа к межмолекулярному притяжению, константа b пропорциональна объёму молекулы.

В качестве рабочей гипотезы в данной работе принято предположение о том, что в растворе большая часть молекул газа, не образующего с растворителем прочных сольватов или химических соединений, входит в состав нестойких агрегатов, состоящих из молекул газа и растворителя. Названные агрегаты формируются за счёт сил межмолекулярного притяжения и неизбежно, как и все продукты взаимодействия растворяющегося вещества с растворителем, находятся в равновесии с продуктами их распада: газовыми молеку-

лами, размещёнными среди молекул растворителя вне молекулярных агрегатов и не входящими в состав этих агрегатов молекулами растворителя [5, 6]. При этом концентрация растворённого газа (L) может быть представлена суммой двух составляющих: L_1 – концентрации молекул газа, находящихся вне агрегатов с молекулами растворителя, и L_2 – концентрации молекул газа, включённых в названные агрегаты. Величина L_1 зависит от размеров молекул газа; можно предположить, что с ростом константы b для газов величина L_1 уменьшается, так как чем больше размеры молекул газов, тем меньше промежутков в структуре растворителя, вмещающих такие молекулы. Увеличение константы b для растворителя, наоборот, как можно предполагать, способствует росту растворимости газа за счёт возрастания среднего размера промежутка между молекулами растворителя. Значение L_2 в рамках рабочей гипотезы должно возрастать с ростом константы a по мере увеличения способности молекул газа к межмолекулярному взаимодействию.

Цель исследования

Разработка методики вычисления равновесной растворимости газов для воды и ряда неводных растворителей с использованием численных значений констант Ван-дер-Ваальса, обеспечивающей интерполяционное определение растворимости.

Материалы и методы исследования

Регрессионный анализ совокупности литературных данных по растворимости газов и постоянным Ван-дер-Ваальса их молекул, вычисленным, исходя из величин критических параметров газа [1, 8]. Значения растворимости ряда газов приняты по работам [2–4] и известному справочнику по растворимости под ред. В.В. Кафарова, который является наи-

более полным источником по растворимости газов в отечественной литературе. Возможные уточнения растворимости газов не влияют на оценку наличия зависимости их растворимости от постоянных Ван-дер-Ваальса, характеризующих свойства молекул газа. Значения констант взяты в размерности см⁶/атм (a) и см³ (b). Для удобства записи значения константы a умножены на 10³, постоянной b – на 10⁴.

Предварительно, до выполнения анализа влияния на растворимость газов величины постоянных Ван-дер-Ваальса их молекул, рассмотрена возможность выявить влияние на свойства жидкости размеров её молекул с учётом предположения о тенденции к увеличению среднего размера промежутков между молекулами жидкости с ростом их объёма. Влияние размеров молекул жидкости на её свойства рассмотрено по двум направлениям: в части влияния размеров молекул жидкости на плотность и в части влияния наличия и размеров промежутков между молекулами в структуре жидкости на растворение в ней газов.

Можно ожидать, что в жидкостях, не имеющих устойчивой структуры, скреплённой водородной связью, плотность (ρ , г/л) растёт с ростом массы моля жидкости (G , г) и числа молекул в 1 л. Достаточно вероятно уменьшение числа молекул в литре жидкости с ростом их объёма, пропорционального константе b . В рамках сделанных допущений можно ожидать, что ρ_0 – экспериментальные значения плотности жидкости и величины отношения G/b меняются симбатно. Плотности жидкостей и величины G/b сопоставлены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают не только тенденцию к росту плотности жидкости с ростом величины G/b , но и относительное постоянство отношения $(G/b)/\rho_0$, средняя величина которого равна 16,89. Максимальные отклонения равны в меньшую сторону 1,338 и 1,543 – в большую (8,6% и 8,4% соответственно). Эти данные подтверждают сделанное предположение об уменьшении числа молекул жидкости в единице её объёма с ростом постоянной b и дают основания предполагать рост размеров межмолекулярных промежутков в этих условиях. Следует отметить, что численная величина отношения $(G/b)/\rho_0$ даже для структурированных растворителей (вода, ацетон, уксусная кислота) отличается от средней величины не более чем на 30–40%, оставаясь во всех случаях не менее 11,5.

Таблица 1

Соотношение плотностей жидкостей при 200 °С и константы b

Наименование жидкости	G/b , г/см ³	ρ_0 , г/л	$G/(b\rho_0)$	Наименование жидкости	G/b	ρ_0 , г/л	$G/(b\rho_0)$
Бутан	10621	600	17,707	<i>n</i> -бутанол	14504	809,8	17,9106
Пентан	11072,7	626	17,688	Диэтиловый эфир	12329	713,5	17,2796
Гексан	10978	660	16,634	Метилацетат	15211,5	933,8	16,2899
Бензол	15169	879	17,257	Аммиак жидкий	10272	610	16,3892
Толуол	14104	867	16,2675	SO ₂ жидкий	25437,2	1380	18,4328
Циклогексан	13209,6	778,5	16,9680	Хлороформ	26172	1489	17,5774
Этанол	12275,5	789,3	15,5552	четырёххлористый углерод	27168,3	1595	17,0334
<i>n</i> -пропанол	13300,1	803,5	16,5630	Сероуглерод	221918	1263	17,5707
<i>изо</i> -пропанол	13666,1	785,1	17,4091	Этиламин	11676	689	16,946
Триэтиламин	12352	729,3	16,936	Диметилнилин	14894	952,2	15,580

Таблица 2

Сопоставление растворимости газов с плотностью и молекулярными характеристиками растворителя

Растворитель	Растворимость газов, см ³ (н.у.)/л при 293 К и парциальном давлении газа 101,325 кПа			Константы Ван-дер-Ваальса для растворителя		Число молей растворителя в 1 л жидкости
	азот	кислород	метан	$a \cdot 10^3$	10^4	
Вода	15,1	31	33,19	10,89	13,62	55,41
этанол	120,4	220,1	477	23,25	37,53	17,13
ацетон	156	231	680	27,74	44,37	13,64
Бензол	111,4	203,7	568	35,88	51,50	11,25
четырёххлористый углерод	157,2	299,6	727	38,92	56,61	10,37
Диэтиловый эфир	287	446	1078	34,64	60,02	9,19
<i>n</i> -гексан	241	231	730	49,28	78,50	7,66

Правомерность рабочей гипотезы о влиянии размеров промежутков в структуре растворителя на растворение газа подтверждается тенденцией к росту растворимости газов в изобарно-изотермических условиях в ряду: вода, бензол, ацетон, этанол, диэтиловый эфир, гексан. Из данных табл. 2 видно возрастание растворимости газов в см³/л (на примере кислорода, азота, метана) по мере роста константы a и уменьшения числа молей жидкости в одном её литре, которое закономерно соответствует росту константы b . Эта зависимость может быть объяснена тем, что уменьшение числа молей растворителя в 1 л эквивалентно росту свободного объёма для размещения частиц растворённого газа. В том же направлении возрастают константы a и b растворителя.

Рост константы a соответствует увеличению межмолекулярного притяжения, в том числе и между молекулами растворённого газа и растворителя.

Линейная зависимость растворимости газов от констант a и b растворителей не имеет место, что хорошо видно при сравнении растворимостей в этиловом эфире и гексане, так как на влияние молекулярных характеристик растворителя и плотности раствора накладывается влияние особенностей структуры растворителя, особенно заметное для воды, обладающей развитой системой водородных связей [6, 7]. Кроме того, способность молекул растворителя в жидкости к межмолекулярному притяжению может несколько отличаться от их свойств в газовой фазе. В целом влияние на растворимость газов условий размещения газовых молекул в жидкости и притяжения между молекулами газа и жидкости представляется несомненным. Во всяком случае, при концентрации растворителя 10 моль/л и менее растворимость газов существенно больше, чем при большем количестве молей растворителя в литре жидкости.

Проведённые расчеты подтвердили предположение о том, что различия значений Ван-дер-Ваальса для различных жидкостей существенно влияют на изменение плотностей жидкостей и их способность растворять газы.

На первом этапе анализа зависимости растворимости газов от свойств их молекул рассмотрена зависимость растворимости газов от изменения константы b при постоянных значениях a . В природе существуют газы, у которых значения константы b существен-

но различны при близких значениях константы a . Примерами таких газов служат: радон и хлор, азот и кислород, аргон и оксид азота (II), метан и криптон, ацетилен и сероводород. В качестве аргумента, определяющего влияние размеров молекул газа на его растворимость, принята разность $(b10^4 - 10,58)$. Вычитаемое в скобках равно $10^4 b$ для гелия. Функция от $(b10^4 - 10,58)$ показывает, насколько растворимость данного газа меньше растворимости гипотетического газа с тем же значением константы a , что и у рассматриваемого газа, но обладающего константой b равной той же величине для гелия. Выражение $\lg L^* = \lg L + m(b10^4 - 10,58)^k$ соответствует растворимости, которую мог иметь рассматриваемый газ, если бы константа b для него имела бы то же значение, что для гелия. Очевидно, что численная величина L^* , приведённая к постоянному значению константы b для каждого газа зависит в основном от значения константы a , причём величина L_1 численно приблизительно равна растворимости гелия в данном растворителе.

На втором этапе анализа зависимость L^* от a аппроксимировали уравнением

$$\lg L^* = \lg L_1 + Z a^n. \quad (1)$$

Далее имеем

$$\lg L = \lg L_1 + Z a^n - m(b10^4 - 10,6)^k. \quad (2)$$

Выбор гелия в качестве объекта сравнения связан с тем, что ему присуще одно из наименьших значений константы b , при этом константа a на два порядка меньше той же величины для других газов, в связи с чем составляющая растворимости, определяемая притяжением молекул газа к молекулам растворителя, близка к нулю. В уравнениях (1) и (2) слагаемые L_1 и $\lg L_1$ численно мало отличаются соответственно от значения растворимости гелия в данном растворителе и логарифма этой величины.

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 3 приведены использованные для определения коэффициентов регрессии и показателей степени в уравнениях (1) и (2) постоянные Ван-дер-Ваальса и значения растворимости газов в воде и четырёх органических

растворителях: в ароматическом и алифатическом углеводородах, спирте, ацетоне. Значение константы b для неона принято равным среднему арифметическому из величин той же константы для гелия и аргона.

Изучаемая закономерность не распространяется на растворимость газов, образующих прочные сольваты или химические соединения с данным растворителем. Примерами таких газов служат при растворении в воде (сольватация в водных растворах наиболее изучена) ацетилен, диоксид серы,

диоксид углерода, сероводород. Для таких газов растворимость, обусловленная размещением их молекул в структуре растворителя и их притяжением к молекулам растворителя за счёт сил Ван-дер-Ваальса, составляет лишь одно из слагаемых общей растворимости. Значения растворимости газов, для которых достоверно известно наличие сольватов, выделены в табл. 3 курсивом. Прочерки соответствуют отсутствию в известной литературе надёжных данных по растворимости газов в данном растворителе.

Таблица 3

Постоянные Ван-дер-Ваальса и величины растворимости газов при 293 К
и 101,325 КПа парциального давления газов

Газ	Значения констант Ван-дер-Ваальса		Растворимость газов см ³ (н.у.)/л растворителя				
	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^4$	Вода	Бензол	Гексан	Этанол	Ацетон
Гелий	0,068	10,58	8,8	18,16	43,2	28,1	30,9
Неон	0,46	12,48	10,6	25,6	62	40,2	46,0
Азот	2,77	17,47	15,1	111,4	241	120,4	156
Кислород	2,71	14,21	31,0	203,7	332	220,1	231
Аргон	2,68	14,37	33,6	221	440	240	273
Оксид азота (II)	2,67	12,45	47,1	272,2	—	266	—
Оксид углерода (II)	2,96	17,79	23,2	164,8	—	190	254
Метан	4,49	19,10	33,19	529,5 568	730	477	680
Криптон	4,62	17,76	59,49	697,4	1240	660	980
Диоксид углерода	7,16	19,05	890	—	—	—	6860
Оксид азота (I)	7,54	19,71	665,4	3650	—	2990	6090
Ксенон	8,16	23,79	123	3099	4940	—	—
Аммиак	8,31	16,65	$\approx 6 \cdot 10^5$	12350	3920	—	—
Ацетилен	8,75	22,93	1050	4750	—	8500	18780
Этилен	8,91	25,53	122	2950	2860	—	2290
Этан	10,74	28,48	6,2; 49,6	4350	3390	—	3390
Радон	12,93	27,7	245	—	16000	6030	6100
Хлор	12,94	25,10	2330	62080	—	—	—
Сероводород	8,83	19,14	2910	14862	5500	7420	—
Диоксид серы	13,38	25,16	39000	73970	—	—	—

Таблица 4

Результаты анализа зависимости растворимости газов от постоянных Ван-дер-Ваальса.
Значения средней относительной ошибки расчёта (Δ) приведены
в долях экспериментально определённой величины

Растворитель	Коэффициенты регрессии и показатели степени в уравнениях (1) и (2)					Газы, данные по растворимости которых использованы при определении $\lg L_1, Z, m, n, k$	$\Delta, \%$
	$\lg L_1$	Z	n	m	k		
Вода	0,93	0,255	1,14	2,0	0,011	He, Ne, N ₂ , Ar, O ₂ , NO, CO, CH ₄ , Kr, Xe, Rn, Cl ₂ .	$\pm 9,7$
Бензол	1,21	0,515	0,86	1,6	0,016	He, Ne, N ₂ , Ar, O ₂ , NO, CO, CH ₄ , Kr, NH ₃ , H ₂ S, Xe, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , SO ₂ , Cl ₂ .	$\pm 9,4$
Гексан	1,485	0,735	0,585	0,75	0,08	He, Ne, N ₂ , Ar, O ₂ , CH ₄ , Kr, H ₂ S, C ₂ H ₄ , Rn	$\pm 9,9$
Этанол	1,338	0,63	0,75	1,13	0,64	He, Ne, N ₂ , Ar, O ₂ , CO, CH ₄ , Kr, N ₂ O, H ₂ S, C ₂ H ₆ .	$\pm 9,7$
Ацетон	1,48	0,735	0,585	2,48	$225 \cdot 10^{-5}$	He, Ne, N ₂ , Ar, O ₂ , CO, CH ₄ , Kr, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ .	$\pm 7,8$

В табл. 4 приведены коэффициенты регрессии и показатели степени в уравнениях (1) и (2), вычисленные по значениям констант Ван-дер-Ваальса и величинам растворимости газов, приведённым в табл. 3. Найденные коэффициенты регрессии и показатели степени обеспечивают минимальное среднее отклонение расчётных величин растворимости газов в данном растворителе от их опытных значений. В перечень газов, использованных при вычислении $\lg L_1$, Z , n , m , и k , не включены газы, образующие прочные сольваты в данном растворителе.

Данные табл. 4 показывают, что средние величины отклонения расчётных значений растворимости газов от данных эксперимента меньше 10% последних у всех рассмотренных растворителей. При этом расхождения данных различных исследователей по растворимости одного и того же газа имеют примерно тот же порядок.

При выполнении расчётов по уравнениям (1) и (2) для газов, для которых известно образование прочных гидратов, видно, что большая часть растворённого газа находится в составе указанных гидратов или соответствующих кислот. Расчётные значения меньше экспериментальных величин растворимости. Для N_2O относительная отрицательная ошибка расчёта растворимости равна 44%, для сероводорода 40%, для ацетилена, этилена, этана, SO_2 имеют место кратные отрицательные ошибки. Расчётная величина растворимости NH_3 меньше экспериментальной величины более чем на 2 порядка. Можно видеть возрастание относительной ошибки расчёта по мере роста устойчивости гидратов газов. Разница между экспериментальным значением растворимости гидратообразующего газа и расчётной величиной L по уравнению (2) соответствует мольной концентрации газа, связанного в гидраты.

Выводы

1. Растворимость газов, не образующих устойчивых сольватов, возрастает для отдель-

но рассматриваемого растворителя в изобарно-изотермических условиях с ростом константы уравнения Ван-дер-Ваальса a и по мере уменьшения константы b .

2. При сравнении растворимости газа, не образующего устойчивых сольватов, в различных растворителях растворимость в расчёте на 1 л растворителя растёт с уменьшением числа молей растворителя в литре.

3. Для каждого растворителя зависимость растворимости газов от констант Ван-дер-Ваальса отвечает уравнению вида $\lg L = \lg L_1 + Z a^n - m (b10^4 - 10,6)^k$. Для рассмотренных растворителей относительная ошибка вычисления растворимости газов при приведённых выше значениях $\lg L_1$, Z , m , n и k не превышает 10% экспериментальной величины.

Список литературы

1. Лихачёв Е.Р. Критические параметры газа // Вестник Воронежского государственного университета. Сер.: Физика и математика. – 2013. – № 1. – С. 94–98.
2. Мизеровский Л.Н., Смирнова К.П. Анализ температурных зависимостей растворимости аргона, криптона и ксенона в n -алканах при атмосферном давлении // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. – 2012. – № 1. – С. 3–15.
3. Мизеровский Л.Н., Смирнова К.П. Температурная зависимость растворимости гелия и неона в органических жидкостях при атмосферном давлении // Известия РАН. Сер.: Химия – 2010. – № 2. – С. 311–317.
4. Мизеровский Л.Н., Смирнова К.П. Температурная зависимость растворимости азота в n -алканах при атмосферном давлении // Известия РАН. Сер.: Химия. – 2010. – № 4. – С. 659–662.
5. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я. Закономерности гидратации гидрофобных соединений // Журнал физической химии. – 2007. – № 12. – С. 2119–2136.
6. Тобин Ю.К. Молекулярный анализ основ теории ассоциированных жидкостей // Журнал физической химии. – 2012. – № 8. – С. 1355–1363.
7. Чумаевский Н.А., Родникова М.Н., Виноградов С.А. Времена жизни и динамика водородных связей жидкой воды // Журнал физической химии. – 2006. – № 9. – С. 1747–1752.
8. Широков Ю.Г. Теоретические основы технологии неорганических веществ / 2-е изд., переработанное и дополненное. Иваново: Изд-во ГОУ ВПО Ивановского государственного химико-технологического университета, 2009. – 376 с.