

Луцык А. И., Суйков С. Ю., Чуприна В. С., Суслов А. С.,
Портнянский В. Ю., Косинова Ю. С. (ИнФОРУ НАНУ)

РАСТВОРИМОСТЬ ТРИХЛОРЭТАНА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Впервые получены экспериментальные данные по растворимости CH_3CCl_3 в серной кислоте в диапазоне концентраций 0–50% и температур 298–333 К, необходимые для моделирования химических процессов в верхних слоях атмосферы. Показана эффективность ранее предложенной общей модели растворимости для системы $\text{CH}_3\text{CCl}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$. С использованием свойства самоподобия модели проведен расчет параметров, необходимых для табулирования растворимости CH_3CCl_3 в интервале концентраций 0–50% и температур 298–333 К.

В последние годы проблема разрушения озонового слоя атмосферы привлекает все больше внимания. В связи с этим развиваются работы по исследованию химических процессов, протекающих в высших слоях атмосферы. При этом, начиная с работы Молина [1], особое внимание уделяется превращениям галогенуглеводородов. Во многих работах указывается на необходимость для построения моделей атмосферы наличия данных о растворимости газов в жидкой фазе стратосферы, которая представлена 40–60% серной кислотой, однако в настоящее время их накоплено явно недостаточно [2]. Как правило, для построения химических моделей атмосферы используются расчетные данные [3]. Частично такое положение связано со сложностью непосредственного определения растворимости в равновесиях газ / жидкость.

Ранее нами был изучен ряд хлорметанов [4], однако для построения моделей, как правило, требуются данные о более широком круге веществ, в том числе и CH_3CCl_3 (одно из ключевых соединений согласно [5]). В литературе данные по его растворимости в серной кислоте отсутствуют. В данной работе изучена растворимость CH_3CCl_3 в системе вода – серная кислота от 0 до 50% в интервале температур 298–333 К.

Растворимость исследуемых соединений определяли путем прямых газохроматографических измерений количества субстрата S в равных объемах газовой фазы и раствора в термостатируемом реакторе в условиях равновесного распределения субстрата между фазами по методу, предложенному в работе [6]. Подход был подробно описан нами в [7]. Он позволяет получать в результате прямых измерений непосредственно величины предельных коэффициентов α равновесного распределения субстрата S между газовой фазой и растворителем, что исключает необходимость в сложных расчетах и дополнительных допущениях:

$$\alpha = \lim_{C_{\text{liq}} \rightarrow 0} ([S]_{\text{gas}} / [S]_{\text{liq}}) = m_{\text{gas}} / m_{\text{liq}}, \quad (1)$$

где $[S_{\text{gas}}]$ и $[S_{\text{liq}}]$ — концентрации исследуемого вещества в газовой и жидкой фазах, m_{gas} и m_{liq} — количества изучаемого вещества в равных объемах обеих фаз. Стоит отметить, что в качестве единицы растворимости целесообразно использовать именно коэффициент распределения, поскольку при выборе в

качестве стандартной системы идеального газа он совпадает с коэффициентом активности субстрата [8].

Обозначение α для предельных коэффициентов равновесного распределения газов и летучих веществ в двухфазных системах введено Е. С. Рудаковым [9, 10]. В работе [11] аналогичная величина обозначена как K_c . В работе [12] использована величина k_n^{cc} численно равная $1/\alpha$.

Обычно для анализа галогенуглеводородов в газовой хроматографии используется галогенспецифический детектор электронного захвата (ДЭЗ), однако он имеет ограниченный динамический диапазон [13]. Мы использовали пламенно-ионизационный детектор (ДИП), динамический диапазон которого в 100 раз больше, а чувствительность оказалась достаточной для проведения эксперимента.

В таблице 1 приведены средние значения α , которые определялись 3–5 параллельными измерениями. Ошибка не превышает 10%.

Таблица 1. Экспериментальные значения α для CH_3CCl_3 в интервале температур 298–333 К

298 К		308 К		323 К		333 К	
C, %	α	C, %	α	C, %	α	C, %	α
0	$0,68 \pm 0,007$	0	$1,06 \pm 0,033$	0	$1,84 \pm 0,042$	0	$2,47 \pm 0,089$
0	$0,70 \pm 0,012$	0	$1,12 \pm 0,032$	0	$1,88 \pm 0,066$	10,2	$3,02 \pm 0,060$
10,2	$1,16 \pm 0,045$	10,2	$1,54 \pm 0,031$	10,2	$2,49 \pm 0,060$	19,9	$3,70 \pm 0,048$
19,9	$1,40 \pm 0,039$	19,9	$2,08 \pm 0,058$	19,9	$3,02 \pm 0,11$	35,4	$3,96 \pm 0,071$
35,4	$1,53 \pm 0,022$	35,4	$2,13 \pm 0,045$	35,4	$3,12 \pm 0,037$	40,3	$3,93 \pm 0,118$
35,4	$1,59 \pm 0,024$	35,4	$2,16 \pm 0,043$	40,3	$3,07 \pm 0,060$	45,2	$3,82 \pm 0,103$
40,3	$1,51 \pm 0,042$	40,3	$2,13 \pm 0,041$	45,2	$2,72 \pm 0,114$	45,2	$3,70 \pm 0,063$
45,2	$1,45 \pm 0,032$	45,2	$2,01 \pm 0,042$	45,2	$2,89 \pm 0,081$	48,2	$3,56 \pm 0,071$
48,2	$1,32 \pm 0,033$	45,2	$1,97 \pm 0,051$	48,2	$2,84 \pm 0,054$		
		48,2	$1,86 \pm 0,030$				

Определение α в данной работе ограничено 50%-ной серной кислотой. При концентрациях, превышающих 50%, и использованных температурах наблюдается реакция между субстратом и средой, константа скорости которой превышает 10^{-4} с^{-1} . Это делает невозможным определение растворимости распределительным методом (за обычное время эксперимента — 60 минут — наблюдается убыль субстрата порядка 35–55%).

Ранее была предложена общая модель растворимости неэлектролитов в смешанных растворителях [14]:

$$\lg \alpha = \varphi_w \lg \alpha_w + \varphi_e \lg \alpha_e + L_\varphi \cdot (V^E/M), \quad (2)$$

Модель построена на основе уравнения Кричевского [15] для регулярных растворов и добавочного вклада, пропорционального сжатию бинарного растворителя ($L_\varphi \cdot (V^E/M)$). Коэффициент L_φ , как было показано, для родственных соединений пропорционален парциальному мольному объему солюта. Для использования уравнения (2) необходимо наличие экспериментальных значений α в конечных точках (0–100%) концентрации и коэффициента пропорциональности L_φ . Мы находили первое приближение коэффициента L_φ из графика зависимости $\lg(\alpha)^E_\varphi$ от V^E/M . Избыточное значение $\lg(\alpha)^E_\varphi$ — разница между экспериментальным значением и величиной, рассчитанной по уравнению Кричевского. Величина коэффициента далее уточнялась таким образом, чтобы расчетная кривая модели максимально описывала экспериментальную.

В работе [16] была показана возможность описания моделью как всего диапазона концентрации кислоты, так и отдельных участков кривой, т.е. эффект самоподобия модели. Мы рассчитывали параметры модели с использованием

в качестве формального второго компонента 50% серной кислоты. На рисунке 1 точками представлены экспериментальные данные, линиями — расчетные. Как

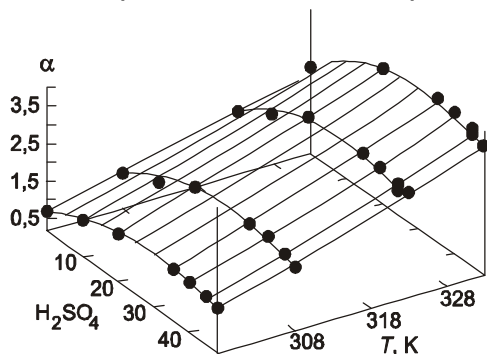


Рис. 1. Сравнение рассчитанных по модели (2) значений α (линии) с экспериментальными данными для растворов трихлорэтана в серной кислоте

табулирования растворимости CH_3CCl_3 в интервале концентраций 0–50% и температур 298–333 К.

видно из рисунка, экспериментальные данные хорошо описываются моделью.

Таким образом:

- получены экспериментальные данные по растворимости CH_3CCl_3 в серной кислоте в диапазоне концентраций 0–50% и температур 298–333 К;

- показана эффективность ранее предложенной общей модели растворимости на примере системы $\text{CH}_3\text{CCl}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$;

- с использованием свойства самоподобия модели проведен расчет параметров, необходимых для

Литература

1. **Molina M. J., Rowland F. S.** Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone // *Nature*, 1974. — № 249. — P. 810–812.
2. **Hayduk W.** Propane, Butane and 2-Methylpropane / IUPAC, 1986. — Vol. 24.
3. Modeling the composition of liquid stratospheric aerosols / **K. S. Carslaw, T. Peter, S. L. Clegg** // *Reviews of Geophysics*, 1997. — Vol. 35. — № 5. — P. 125–154.
4. **Луцык А., Портнянский В., Суслов А., Чуприна В., Суйков С.** Растворимость галогенуглеводородов в 100%-ной серной кислоте // *Донецкий вестник научного общества им. Шевченко*, 2006. — Т. 10. — С. 113–118.
5. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry / **Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Crowley J. N., Hampson R. F. Jr., Kerr J. A., Rossi M. J. and Troe J.** // JUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric chemistry, 2002. — 57 p.
6. Исследование кинетики окисления и растворимости алканов в серной кислоте / **А. И. Луцык, Е. С. Рудаков, С. Ю. Суйков и др.** // *Докл. АН УССР*, 1978. — Сер. Б. — № 6. — С. 528–531.
7. **Lutsyk A., Portnanskij V., Sujkov S., Tchuprina V.** A New Set of Gas/Water Partition Coefficients for the Chloromethanes // *Monatshefte fur Chemie, Chemical Monthly*, 2005. — V. 136. — P. 1183–1189.
8. **Ben-Naim A., Mazo R.** Size dependence of solvation Gibbs energies: a critique and a rebuttal of some recent publications. // *J. Phys. Chem. B.*, 1997. — Vol. 101. — № 51. — P. 11221–11225.
9. **Рудаков Е. С.** Влияние растворителя на реакционную способность и другие физико-химические характеристики полярных частиц. I. Кинетика сольволиза третичного хлористого бутила в двух- и трехкомпонентных растворителях // *Кинетика и катализ*, 1960. — Т. 1. — № 4. — С. 528–536.
10. **Рудаков Е. С.** Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. — Новосибирск: Наука, 1968. — 265 с.
11. **Battino R., Clever H. L.** The solubility of gases in liquids. // *Chem. Rev.*, 1966. — V. 66. — P. 395–463.
12. **Sander R.** In: NIST Chemistry Webbook, Standard Reference Database Number 69, July 2001 release, <http://www.nist.gov/srd>.
13. **Столяров Б. В., Савинов А. Г.** Руководство по практическим работам по газовой хроматографии. — Л.: Химия, 1988. — 336 с.
14. **Рудаков Е. С., Луцык А. И., Суйков С. Ю.** // *Журн. физ. химии*, 1987. — Т. 61. — № 5. — С. 1153–1164.
15. **Кричевский И. Р., Ефремова Г. Д.** Фазовые и объемные соотношения в системах жидкость-газ при высоких давлениях // *ЖФХ*, 1948. — Т. 22. — N 9. — С. 1116–1125.
16. **Луцык А. И., Рудаков Е. С., Акопов А. В., Мочалин В. И.** Эмпирическое уравнение растворимости неполярных газов и паров в концентрированных водно-кислотных и водно-солевых средах // *Журнал Физической Химии*, 2002. — Т. 76. — № 12. — С. 2194–2199.

© Луцык А. И., Суйков С. Ю., Чуприна В. С., Суслов А. С.,
Портнянский В. Ю., Косинова Ю. С., 2008