

Irena KOTUŁA

Rozpuszczalności antracenu, fenantrenu i karbazolu w dwumetylosulfotlenku

STRESZCZENIE

Wyznaczono współczynniki równań określających rozpuszczalności składników, które tworzą doskonałe układy eutektyczne. Otrzymane wyniki porównano z danymi doświadczalnymi.

Celem badań było wyznaczenie współczynników równań określających rozpuszczalności składników, które tworzą doskonałe układy eutektyczne.

Wstęp

Doskonałe układy eutektyczne muszą spełniać dwa podstawowe warunki [1]:

- mieszanina ciekła składników tworzy roztwór doskonały
- entalpia topnienia jest dla wszystkich składników układu tą samą funkcją temperatury. Uwzględniając, że składniki układu spełniają regułę Waldena, która dotyczy stałości entropii topnienia dla serii związków podobnych, warunek ten sprowadza się do dwóch nowych a mianowicie: entropia topnienia jest taka sama dla wszystkich składników w całym zakresie temperatur i wartość tej entropii nie zależy od temperatury.

Ten typ układów eutektycznych doskonałych spotykamy często wśród mieszanin utworzonych przez związki o podobnym charakterze chemicznym i charakteryzujących się zbliżoną entropią topnienia czystych składników.

Krzywa rozpuszczalności składników tworzących mieszaniny ciekłe doskonałe jest określona termodynamiczną zależnością:

$$\ln x_A = \int_{T_A}^T \frac{\Delta H(T)}{RT^2} dT \quad (1)$$

Zakładając niezależność entalpii topnienia od temperatury Schröder [2] i niezależnie od niego Dahms [3] otrzymali dla krzywej rozpuszczalności równanie:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

Jest to postać idealnej krzywej rozpuszczalności gdyż nie zależy od rodzaju rozpuszczalnika.

Wiele późniejszych prac wprowadzało uzupełnienia do równania „doskonałej” krzywej rozpuszczalności, pragnąc uwzględnić wpływ takich czynników jak: zależność ciepła topnienia od temperatury, zjawiska dysocjacji, rozmiary atomów i inne.

I tak van Laar [4] wyprowadził równanie (3) w którym uwzględnił wpływ zmiany entalpii wzajemnej rozpuszczalności ze zmianą temperatury.

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right) - \frac{x_B^2}{RT} \quad (3)$$

Hildebrand [5], biorąc pod uwagę zmianę ciepła topnienia z temperaturą, która zależy od molowych pojemności cieplnych ciała stałego i cieczy, zaproponował równanie:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \left(\frac{T_A - T}{T} \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \ln \frac{T_A}{T} \quad (4)$$

Malesiński, przyjmując stałą entropię krzepnięcia podał dwie formy „doskonałej” krzywej rozpuszczalności [1, 6, 7, 8].

$$x_A = \left(\frac{T}{T_A} \right)^{\frac{\Delta S_A}{R}} \quad (5) \quad \text{oraz} \quad T = T_A x_A^{R/\Delta S} \quad (6)$$

Doskonała krzywa rozpuszczalności tylko wtedy pokrywa się z danymi doświadczalnymi, gdy roztwór spełnia prawo Raoult'a. Dla roztworów rzeczywistych stężenie c należy we wszystkich wzorach zastąpić aktywnościami a :

$$a = f \cdot c \quad (7)$$

gdzie:

f — oznacza współczynnik aktywności.

Z równania (7) i danych doświadczalnych można podać wartości współczynników aktywności, będących miarą odstępstw danego roztworu od praw roztworów doskonałych korzystając z zależności:

$$f(c_D) = \frac{c_T}{c_D} \quad (8)$$

Obliczenia i wyniki

Do obliczeń wykorzystano parametry punktów doświadczalnych krzywych likwidus dwuskładnikowych układów utworzonych pomiędzy fenantrenem (F), antracenen (A) i karbazolem (K) a dwumetylosulfotlenkiem (DMSO) [11].

Powyższe krzywe rozpuszczalności wyznaczono na podstawie pomiaru temperatury zaniku fazy stałej podczas ogrzewania mieszaniny o ściśle określonym składzie węglowodoru i rozpuszczalnika.

W każdym z wymienionych wyżej przypadków równowagi ciecz-ciało stałe mamy do czynienia z układem eutektycznym prostym (Tabela 1).

TABELA 1

Zestawienie wyników doświadczalnych wyznaczonych krzywych rozpuszczalności antracenu (A), fenantrenu (F) i karbazolu (K) w dwumetylosulfotlenku (DMSO)

Nr krzy- wej	Układ A-DMSO		Układ F-DMSO		Układ K-DMSO	
	$c_D \cdot 10^{-2}$	T [K]	c_D	T [K]	c_D	T [K]
I	0,043	291,50	0,0042	293,2	0,0117	290,8
	0,123	291,25	0,0170	293,0	0,0175	290,6
	0,131	291,10	0,0200	292,8	0,0473	288,6
	0,150	291,00	0,0250	292,6	0,0753	287,2
	0,180	290,95	0,0550	292,0	0,0760	287,1
	0,205	290,85	0,0677	291,8	0,1350	282,6
	0,215	290,80	0,0750	291,5	0,1380	282,5
	0,218	290,40	0,0900	290,2	0,1420	282,2
			0,1040	289,6		
II	0,220	292,0	0,1082	291,0	0,1420	282,2
	0,243	301,4	0,1330	304,3	0,1580	305,6
	0,269	304,0	0,1484	307,3	0,1660	312,2
	0,281	307,6	0,1516	309,9	0,1687	314,2
	0,384	319,7	0,2035	318,9	0,1802	319,0
	0,430	322,0	0,2536	325,1	0,1990	327,2
	0,444	322,9	0,2607	326,6	0,2040	328,2
	0,464	323,4			0,2190	332,3
	0,543	326,0				
	0,738	329,6				
	0,885	332,8				
	0,888	332,9				

Celem przeprowadzonych obliczeń było wyznaczenie stałych A, B i C metodą regresji liniowej [9, 10] równań podających wpływ temperatury na rozpuszczalność, przy założeniu liniowej zależności temperatury na wartość entalpii topnienia.

Korzystano z trzech niżej podanych równań [12—16].

$$\ln c_T = A - B/T \quad (9)$$

$$\ln c_T = A - B/T + C \ln T \quad (10)$$

$$\ln c_T = A - B/(C+T) \quad (11)$$

gdzie równanie (9) jest liniową postacią równania Schrödera zaś (11) równania Antoine'a.

Obliczenia prowadzono na minikomputerze MERA 303 dla każdej gałęzi układu eutektycznego osobno. Krzywa I oznacza rozpuszczalność DMSO w węglowodorze, zaś II jest krzywą rozpuszczalności węglowodoru w DMSO.

TABELA 2

Wartości stałych A, B, C obliczone dla równań (9) (10) (11)
oraz średniego błędu kwadratowego RM

Równanie	Stałe	Układ A-DMSO		Układ F-DMSO		Układ K-DMSO	
		I	II	I	II	I	II
$\ln c_T = A - B/T$ (9)	A	181652	-3343,12	109818	-3048,37	20348,2	-836,355
	B	-630,703	5,06570	-379,329	7,96500	-73,8747	0,93181
	RM	0,14938	0,15519	0,33867	0,02475	0,30765	0,04433
$\ln c_T = A - B/T + C \ln T$ (10)	A	3539,23	-266,617	2131,62	-57,1718	400,049	-17,5391
	B	-266,616	21,6900	-29,5959	1,14514	-29,5469	6,78727
	C	-624,816	10,7538	-376,053	9,64341	-71,1932	2,74507
	RM	0,14924	0,19524	0,34308	0,02056	0,30190	0,04105
$\ln c_T = A - B/(C+T)$ (11)	A	-117,570	-1055,59	-27,2721	-93,8624	-13,0815	-373,203
	B	40103,9	104292	10408,9	1746,66	12066,8	19411,6
	C	294,141	183,917	294,808	261,626	297,712	133,798
	RM	$1,21 \cdot 10^{-3}$	0,09211	$7,77 \cdot 10^{-4}$	$6,43 \cdot 10^{-3}$	$4,38 \cdot 10^{-3}$	0,02789

Na podstawie obliczonych stałych A, B, C dla każdego z równań (Tabela 2) obliczono wielkość c_T dla poszczególnych wartości doświadczal-

nych temperatury równowagi T, co dało w rezultacie skorelowane dane równowagi ciecz-ciało stałe. Wartości c_T wykorzystano do obliczenia średniego błędu kwadratowego RM (Tabela 2) dla każdego z wyznaczonych układów, które uznano za kryterium zgodności wartości doświadczalnych i wyliczonych. Średni błąd kwadratowy RM obliczano na podstawie wzoru:

$$RM = \sqrt{\frac{\sum (\ln c_D - \ln c_T)^2}{n}} \quad (12)$$

Dodatkowym kryterium zgodności może być obliczony na podstawie równania (8) dla każdego punktu pomiarowego współczynnik aktywności składnika krystalizującego z roztworu nasyconego.

Wnioski

Wielkość średniego błędu kwadratowego RM skorelowanych układów świadczy o prawidłowym doborze równań do opisu krzywych rozpuszczalności A, F i K w DMSO. Równanie (9) i (10) opisuje zadawalająco wszystkie trzy krzywe określające rozpuszczalność DMSO w węglowodorze w porównywalnym stopniu, zaś krzywe rozpuszczalności węglowodoru w DMSO opisują dokładniej.

Równanie Antoine'a (11) opisuje wszystkie obliczane krzywe znacznie dokładniej aniżeli równanie (9) i (10), przy czym lepiej jest opisana krzywa rozpuszczalności DMSO w węglowodorze.

Analiza wyników obliczeń daje podstawę do stwierdzenia, że rozpuszczalność A, F i K w DMSO spełnia równania doskonałych krzywych rozpuszczalności.

Stosowane oznaczenia

- T_A — temperatura topnienia czystego składnika A
- x_A, x_B — stężenie składnika A i B w fazie ciekłej
- ΔH_A — entalpia topnienia czystego składnika A
- $\Delta H(T)$ — zależność entalpii topnienia od temperatury
- R — stała gazowa
- T — temperatura równowagi układu dwuskładnikowego
- Δc_p — zmiana molowej pojemności cieplnej
- ΔS_A — entropia topnienia składnika A
- $f(c_D)$ — współczynnik aktywności składnika krystalizującego z roztworu nasyconego
- c_T, c_D — ułamki molowe węglowodoru w DMSO obliczone teoretycznie i wyznaczone doświadczalnie
- n — liczba punktów pomiarowych
- RM — błąd kwadratowy

LITERATURA

1. W. Malesiński, — *Roczniki Chemii*, **30**, 901(1956).
2. J. Schröder, — *Z. Physik. Chem.*, **11**, 449(1893).
3. A. Dahms, — *Wied. Ann.*, **64**, 507(1898).
4. J.J. van Laar, *Arch. Neerl.*, **8** (2) 264(1903).
5. J.H. Hildebrand, *J. Chem. Phys.*, **20**, 190(1952).
6. W. Malesiński, *Bull. Acad. Polon. Sci., Cl III* **3**, 51(1955).
7. W. Malesiński, *ibid* **3**, 267(1955).
8. W. Malesiński, *ibid* **3**, 271(1955).
9. K. Ekschlager „Błędy w analizie chemicznej” PWN, Warszawa 1974.
10. H. Szydlowski „Teoria pomiarów” PWN Warszawa 1974.
11. I. Kotuła; A. Rabczuk, *Materiały IV Seminarium Naukowego Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego WSP w Częstochowie* **82**, (1981).
12. M. Smutek, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **31**, 3104(1966).
13. J. Fohl; M. Fris; M. Smutek, *ibid* **31**, 4015(1966).
14. M. Smutek, *ibid* **32**, 922(1967).
15. M. Friš; M. Smutek, *ibid* **32**, 1340(1967).
16. M. Smutek, *ibid* **32**, 944(1967).

I. Kotuła

SOLUBILITY OF ANTHRACENE, PHENANTHRENE AND CARBAZOLE IN DIMETHYLSULPHOXID

Summary

The coefficients of the equations describing the solubility of the components forming ideal binary eutectic systems are estimated. The obtained results are compared with the experimental data.