

УДК 541.123.3

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ МЕТИЛБУТАНОАТ – Н-АЛКИЛБУТАНОАТЫ

© 2003 г. Ю.К. Сунцов, В.К. Рябова

Воронежский государственный педагогический университет

Эбуллиометрическим методом при различных давлениях измерены температуры кипения растворов четырех бинарных систем. По полученным изотермам давления насыщенного пара растворов рассчитан состав равновесных паровых фаз систем путем численного интегрирования дифференциального уравнения Дюгема-Маргулеса методом Рунге-Кутты. Рассчитаны значения коэффициентов активности, избыточных химических и изобарных потенциалов, энтальпии и энтропии растворов систем. Предложены корреляционные уравнения, описывающие объемные и рефрактометрические свойства систем. Парожидкостное равновесие систем описано уравнением Вильсона.

Эбуллиометрическим методом при различных давлениях измерены температуры кипения растворов четырёх бинарных систем. Построенные изотермы давления насыщенного пара послужили основой для расчета составов равновесных паровых фаз и термодинамических функций образования растворов. Парожидкостное равновесие систем описано уравнениями Вильсона. Мольные объёмы и рефракция растворов постоянных мольных концентраций линейно зависят от молекулярной массы н-алкилбутаноата в смеси.

Для установления связи межмолекулярных взаимодействий с термо-динамическими свойствами растворов необходимы данные о свойствах бинарных систем, включающих члены гомологического ряда. Существующие методы расчета свойств многокомпонентных систем также базируются на свойствах их бинарных составляющих [1]. В работе исследованы парожидкостные равновесия, объемные и рефрактометрические свойства бинарных растворов, образованных общим компонентом метилбутаноатом (1) с: этилбутаноатом (2), н-пропилбутаноатом (3), н-бутилбутаноатом (4), н-пентилбутаноатом (5). В производстве сложных эфиров органических кислот часто встречаются такие растворы [2]. Исходные смеси готовились из реактивов марки “ХЧ”, обезвоженных по методике [3] и ректифицированных (без доступа воздуха) на колонне “УЧВ”. Константы веществ удовлетворительно совпадали с данными [4]. Температура кипения растворов (Т) измерялась эбуллиометрическим методом при пониженных давлениях (Р) платиновым термо-

метром сопротивления с точностью $\pm 0,05$ К. Давление насыщенного пара растворов (Р) измерялось ртутным манометром, с использованием катетометра В-630, с точностью $\pm 6,66$ н/м². Постоянство давления в эбуллиометрах поддерживалось изотермным регулятором с отрицательной обратной связью с точностью $\pm 6,66$ н/м² [5]. Плотность растворов измерялась пикнометрическим методом с точностью $\pm 0,1$ кг/м³; показатель преломления – рефрактометром ИРФ – 25 с точностью $\pm 0,0001$. На основе опытных $P=f(T)$ данных построены изотермы давления $P=f(X)$ насыщенного пара растворов систем. Вид изотерм свидетельствует о зеотропности растворов систем. Возрастание концентрации и молекулярной массы н-алкилбутаноата в смеси уменьшает давление насыщенного пара растворов систем. При пониженных давлениях насыщенный пар подчиняется законам идеальных газов с точностью, сравнимой с точностью эксперимента [6]. Составы равновесных паровых фаз систем рассчитывались численным интегрированием на ЭВМ уравнения Дюгема – Маргулиса, которое при $T=Const$ и условии идеальности паровой фазы приобретает вид [1]:

$$dy = y(1-y)dP/(y-x)P, \quad (1)$$

где: x, y- мольные доли высококипящего компонента в жидкости и паре. Результаты расчетов показывают, что паровая фаза систем “обогащена” метилбутаноатом, концентрация которого в паре возрастает при увеличении молекулярной массы н-алкилбутаноата. По известным термодинамическим соотношениям рассчитаны коэффициенты активности (γ_i), избыточные химические

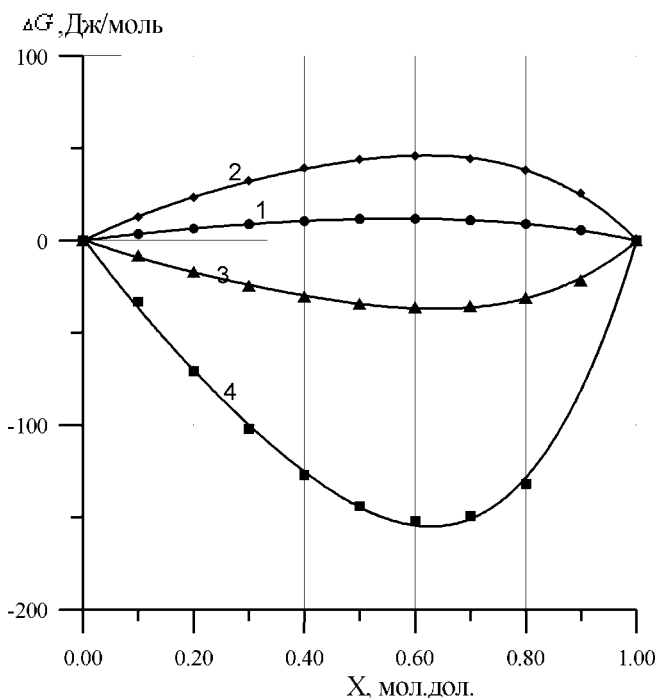


Рис. 1. Зависимость избыточного изобарного потенциала (ΔG) растворов систем метилбутаноат – этилбутаноат, метилбутаноат-н-пропилбутаноат, метилбутаноат – н-бутилбутаноат, метилбутаноат – н-пентилбутаноат при $T=353,15$ К соответственно кривые 1, 2, 3, 4.

потенциалы компонентов ($\Delta \mu_i$) и изобарные потенциалы растворов (ΔG) систем [1]. Увеличение молекулярной массы н-алкилбутаноата связано с возрастанием положительных отклонений растворов от закона Рауля ($\Delta G > 0$) в ряду систем метилбутаноат – этилбутаноат, метилбутаноат – н-пропилбутаноат. Дальнейшее увеличение молекулярной массы эфира вызывает появление отрицательных отклонений ($\Delta G < 0$) от закона Рауля для растворов систем метилбутаноат – н-бутилбутаноат, метилбутаноат – н-пентилбутаноат (рис. 1). На основе $P = f(T)$ данных по методике Дугласа – Авакяна [6] рассчитаны энтальпии смешения (ΔH) растворов систем. Увеличение молекулярной массы н-алкилбутаноата связано с возрастанием экзотермических эффектов смешения в растворах систем (рис.2). Значения избыточной «связанной энергии» растворов, рассчитанные по уравнению Гиббса, также уменьшаются ($T\Delta S < 0$) при увеличении молекулярной массы н-алкилбутаноата в смеси. Отметим, что изотермы $\Delta H = f(X)$ симбатно повторяют вид изотерм $T\Delta S = f(X)$ (рис. 2,3). В соответствии с общепринятыми воззрениями, уменьшение значений энтропии связано с возрастанием молекулярного порядка в растворах [7]. Появление отрицательных отклонений растворов от закона Рауля связано с преобладанием энтальпийной составляющей в уравнении Гиббса. Паро-

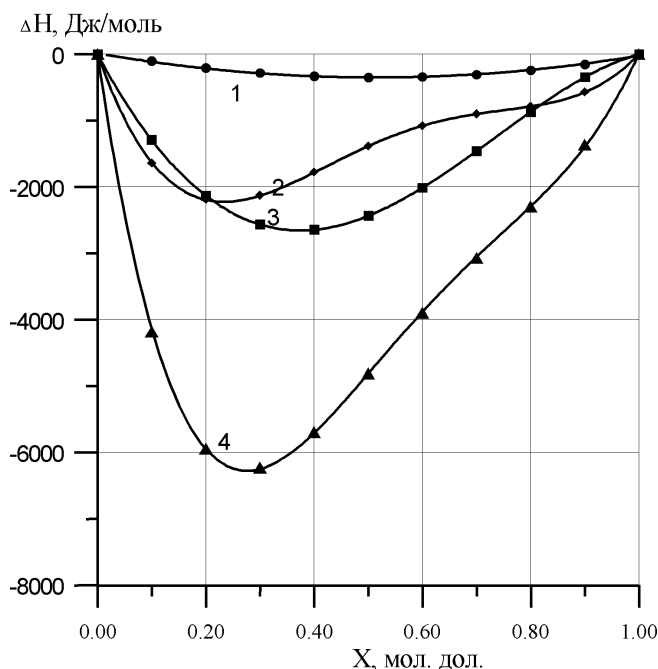


Рис. 2. Зависимость избыточной энтальпии смешения (ΔH) от состава раствора для систем метилбутаноат – этилбутаноат, метилбутаноат-н-пропилбутаноат, метилбутаноат – н-бутилбутаноат, метилбутаноат – н-пентилбутаноат при $T=353,15$ К соответственно кривые 1, 2, 3, 4

жидкостное равновесие бинарных систем описано уравнением Вильсона [1]:

$$\ln \gamma_i = \ln (x_i + x_j \Lambda_{ij}) + x_j \left[\frac{\Lambda_{ij}}{x_i + x_j \Lambda_{ij}} - \frac{\Lambda_{ji}}{x_j + x_i \Lambda_{ji}} \right], \quad (2)$$

где: x_i, x_j – мольные доли компонентов i и j в жидкой фазе, $\Lambda_{ij}, \Lambda_{ji}$ – коэффициенты уравнения. Значения констант в уравнении (2) находились методом нелинейной регрессии [1] и представлены табл.1. Ранее [8-12] установлено, что симбатный ход изотерм $\Delta H = f(x)$ и $T\Delta S = f(\xi)$ связан с линейной зависимостью мольных объемов и рефракций для растворов постоянных мольных концентраций (растворы: этанол + н-алкилэтанаты, этанол + н-алкилпропаноат, этанол + н-алкилбутаноат). Анализом объемных свойств растворов метилбутаноат – н-алкилбутаноат установлена линейная зависимость мольного объема для растворов постоянных мольных концентраций от молекулярной массы н-алкилбутаноата в гомологическом ряду ($V = k \cdot M + b$ при $x = \text{const}$, Рис. 4). Учитывая, что коэффициенты k и b изотерм $V = k \cdot M + b$ в свою очередь линейно зависят ($R > 0.9999$ – коэффициент корреляции) от состава и температуры растворов получили уравнение:

$$V_m = a_0^\circ + a_1^\circ T + x \left(- (b_0^\circ + b_1^\circ T) + M (b_0^1 + b_1^1 T) \right), \quad (3)$$

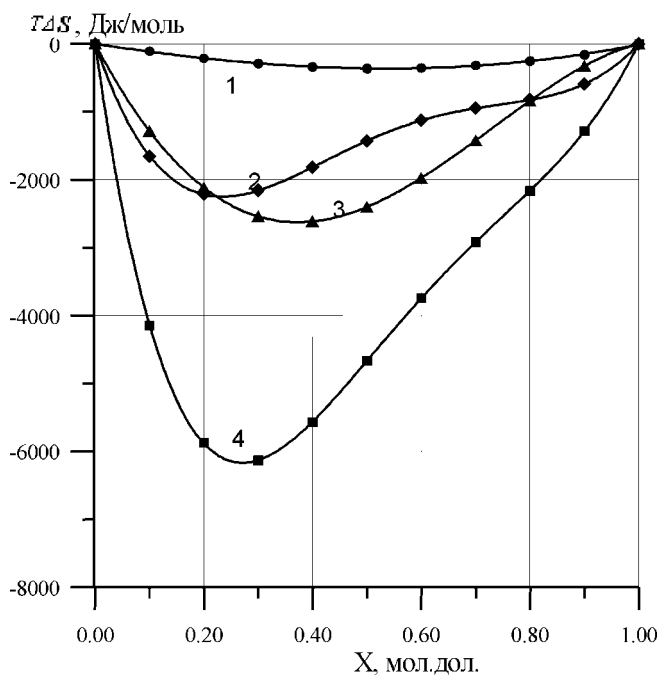


Рис. 3. Зависимость избыточной “связанной” энергии (T-S) растворов от концентрации в растворах метилбутирата при T= 353,15 К систем: метилбутаноат – этилбутаноат; метил-бутаноат -н- пропилбутаноат; метилбутаноат – н-бутилбутаноат; метилбутаноат – н-пентилбутаноат, соответственно кривые 1,2,3,4

где: $a_0^\circ = 68,824$, $a_1^\circ = 0,1535$, $b_0^\circ = 97,139$,
 $b_1^\circ = 0,0825$, $b_1^I = 0,9455$, $b_1^{II} = 0,0009$

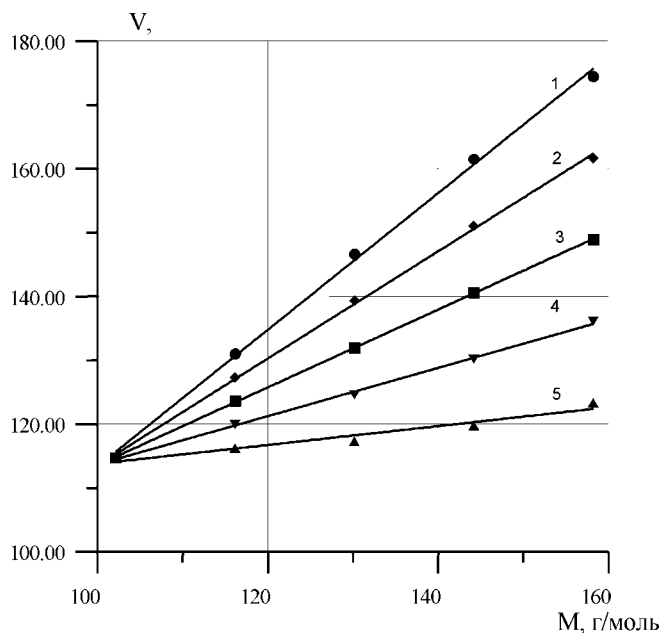


Рис. 4. Зависимость мольного объема (V) растворов систем метилбутаноат – н-алкилбутаноат от молекулярной массы (M) н-алкилбутаноата : 1- 0,1 мол. дол.; 2 – 0,3 мол. дол.; 3 – 0,5 мол. дол.; 4 – 0,7 мол. дол.; 5 – 0,9 мол.дол. метилбутаноата

Уравнение (3) описывает объемные свойства растворов метилбутаноат – н-алкилбутаноат в интервале температур 298-338 К с точностью $\pm 0,5 \text{ см}^3/\text{моль}$. На основе данных о плотности и показателе преломления смесей по формуле Лорен-

Таблица 1

Давление и состав насыщенного пара растворов метилбутаноат- н-алкилбутаноат

Название системы	X, Y-мол.дол. метилбутаноата. P/133,32 [н/м ²].	Составы жидкой (x) и паровой (y) фазы систем при давлениях(P) и температуре T=353,15 К.										
		x	0,000	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,800	0,900
Метилбутаноат-н-этилбутаноат	y	0,000	0,178	0,327	0,454	0,563	0,658	0,742	0,817	0,884	0,944	1,000
	P	187,3	205,5	223,2	240,9	258,4	275,8	293,2	310,4	327,6	344,7	362,1
Метилбутаноат-н-пропилбутаноат	y	0,000	0,329	0,523	0,651	0,743	0,811	0,864	0,907	0,942	0,973	1,000
	P	86,9	115,1	144,2	172,9	201,3	229,4	257,1	284,5	311,5	338,2	362,1
Метилбутаноат-н-бутилбутаноат	y	0,000	0,496	0,690	0,793	0,857	0,900	0,932	0,955	0,974	0,988	1,000
	P	39,0	70,4	101,7	133,2	165,1	197,1	229,4	262,0	294,8	327,9	362,1
Метилбутаноат-н-пентилбутаноат	y	0,000	0,659	0,816	0,886	0,925	0,950	0,967	0,979	0,988	0,995	1,000
	P	19,5	48,0	78,9	110,8	143,8	177,7	212,7	248,6	285,6	323,6	362,1

Коэффициенты в уравнении Вильсона

Название системы	Коэффициенты уравнения Вильсона		Коэффициенты корреляции R_{ij}, R_{ji}
	λ_{ij}	λ_{ji}	
Метилбутаноат – этилбутаноат	1,32764292	0,70500445	0,9999; 0,9999
Метилбутаноат – н-пропилбутаноат	1,59784309	0,49604568	0,9998; 0,9997
Метилбутаноат – н-бутилбутаноат	1,38715124	0,72096556	0,9997; 0,9996
Метилбутаноат – н-пентилбутаноат	1,93416381	0,517029166	0,9999; 0,9997

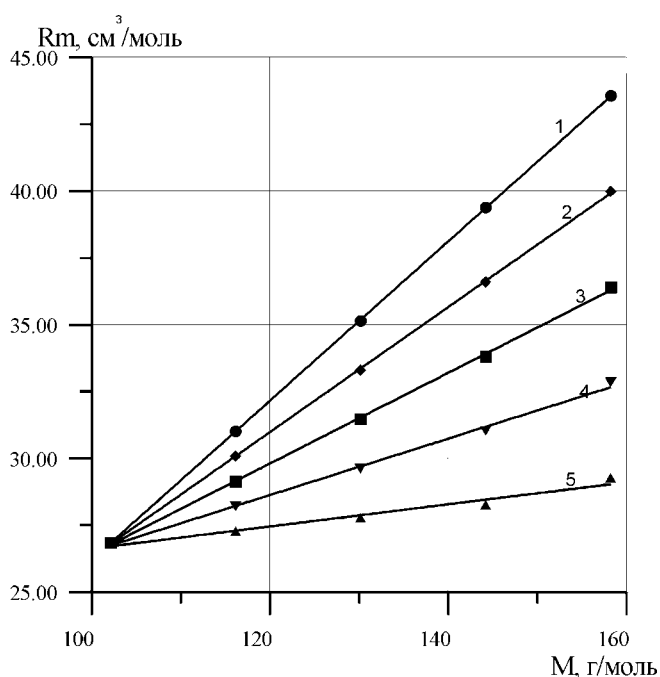


Рис. 5. Зависимость мольной рефракции (R) растворов систем метилбутаноат – н-алкилбутаноат от молекулярной массы (M) н-алкилбутаноата: 1 – 0,1 мол. дол.; 2 – 0,3 мол. дол.; 3 – 0,5 мол. дол.; 4 – 0,7 мол. дол.; 5 – 0,9 мол. дол. метилбутаноата

ца – Лорентца [13] рассчитаны значения мольных рефракций растворов (R_M):

$$R_M = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{c}, \quad (4)$$

где: n_D, ρ – показатель преломления и плотность раствора, M – молекулярная масса раствора. Анализом данных установлено, что для растворов постоянного мольного состава значения мольной рефракции также линейно зависят от молекулярной массы н-алкилбутаноата в гомологическом ряду (рис. 5). Коэффициенты k и b изотерм $R_M = k \cdot M + b$ (при $x = \text{const}$) в свою очередь линейно зависят ($R > 0,9999$) от состава систем. С учётом этих зависимостей получили уравнение:

$$R_m = (-0,3204x + 0,3297)M + 32,586x - 6,8301, \quad (5)$$

Уравнение (5) описывает рефрактометрические свойства растворов систем с точностью $\pm 0,02 \text{ см}^3/\text{моль}$. Отметим, что подобные зависимости наблюдались ранее для растворов систем: этанол – н-алкилэтанол, этанол – н-алкилпропанол, н-пропанол – н-алкилэтанол, н-бутанол – н-алкилбутаноат, метилэтанол – н-алкилэтанол, метилпропанол – н-алкилпропанол [8-12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. Уэйлес. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х частях. – М.: «Мир», 1989.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза. Изд.2-е. М.Химия.1975.532 с.
3. Органикум. Практикум по органической химии. -М.: Мир,1979, Ч.1,2.
4. Справочник химика:2-изд., перераб.и доп.Т.2-М.,Л.;Химия,1964.
5. Сунцов Ю. К. и др. Отчет о научных исследованиях: Физико-химическое и термодинамическое исследование растворов, образованных спиртами и сложными эфирами пропионовой кислоты. Воронеж.,1991.- 72с. – Деп.в ВИНТИ 9.02.91, № 0048313.
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия.1982.623с.
7. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов.-Л.:Химия,1983-264с.
8. Сунцов Ю.К., Перельгин В.М.//Физическая химия.1977.Т.51.Вып.4.
9. Сунцов Ю.К., Коняев Б.Я.// Журнал физической химии. 1999. Т. 73. N 5 с. 928-930.

10. *Сунцов Ю.К.*// Журнал физической химии. 2002.Т. 76. №5.-С.838 – 840.

11. *Сунцов Ю.К. , Куприенко Г.Ю., Задорож-
ный В.П.*// Журнал физической химии. 2003.Т. 77.
№1. с.1 – 4.

12. *Рябова В. К., Сунцов. Ю. К.*// Конденсиро-
ванные среды и межфазные границы.1999.том 1,
№4,с.334-340.

13. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы
химии. – Л:ГН-ТИХЛ,1960-с.59