

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ *n*-АЛКИЛПРОПАНОАТОВ

Ю. К. Сунцов, В. А. Горюнов

Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 10.09.2008 г

**Аннотация.** Исследованы фазовые равновесия жидкость-пар бинарных систем, образованных *n*-алкилпропаноатами. Рассчитаны вклады межмолекулярного взаимодействия в термодинамические свойства *n*-алкилпропаноатов и их бинарных растворов. Установлено, что вклады межмолекулярных взаимодействий в энергию Гельмгольца для бинарных растворов постоянных молярных концентраций линейно зависят от молярной массы *n*-алкилпропаноата в гомологическом ряду. Предложено соответствующее уравнение.

**Ключевые слова:** равновесие жидкость-пар, энергия Гельмгольца, энтальпия, энтропия, молярный объём растворов, уравнение состояния.

**Abstract.** Liquid-vapor phase equilibria were studied for binary systems formed by *n*-alkylpropanoates. The contributions of intermolecular interactions to the thermodynamic functions of *n*-alkylpropanoates and their binary solutions were calculated. The contributions of intermolecular interactions to the Helmholtz energy of binary solutions of constant molar concentrations were found to depend linearly on the molecular weight of *n*-alkylpropanoate in the homologous series. The corresponding equations were suggested.

**Keywords:** vapor-liquid equilibrium, Helmholtz energy, enthalpy, entropy, molar volumes of solutions, equation of state.

## ВВЕДЕНИЕ

Термодинамическая теория растворов, на настоящей стадии её развития не столько предсказывает, сколько интерпретирует с молекулярной точки зрения, наблюдаемые на опыте зависимости для термодинамических функций смешения. Дальнейшее развитие термодинамики жидкого состояния требует явного учета молекулярных концепций [1—3]. Для установления связи молекулярных характеристик компонентов с термодинамическими свойствами растворов наибольшую ценность имеют данные о свойствах бинарных систем, образованных веществами гомологического ряда. Существующие методы расчета свойств многокомпонентных систем также базируются на свойствах их бинарных составляющих [4]. При промышленном получении алифатических кислот и сложных эфиров кислот часто встречаются растворы образованные *n*-алкилпропаноатами [5]. Литературные данные о свойствах этих растворов носят фрагментарный характер, так как исследования проводились в технических целях. Нами исследованы фазовые равновесия жидкость-пар и объемные свойства растворов бинарных систем, образованных общим компонентом — этилпропаноатом (1)

с: метилпропаноатом (2), *n*-пропилпропаноатом (3), *n*-бутилпропаноатом (4), *n*-пентилпропаноатом (5), *n*-гептилпропаноатом (6) — вторые компоненты растворов систем. В предлагаемой работе предпринята попытка установления связи между вкладами межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в изменение термодинамических функций бинарных растворов *n*-алкилпропаноатов, концентрацией и молярной массой (молекулярной структурой) компонентов растворов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные смеси готовились из реактивов марки «ХЧ», обезвоженных по методике [6] и ректифицированных (без доступа воздуха) на колонне «УЧВ». Константы очищенных веществ удовлетворительно совпадали с данными [7]. Температуры кипения растворов (*T*) измерялись в эбуллиометрах Свентославского платиновым термометром сопротивления с точностью  $\pm 0,05$  К. Давление насыщенного пара (*p*) — ртутным манометром с использованием катетометра В-630 с точностью  $\pm 6,66$  Н/м<sup>2</sup>. Постоянство давления в эбуллиометрах поддерживалось изодромным регулятором с отрицательной обратной связью с точностью  $\pm 6,66$  Н/м<sup>2</sup>. Плотность жидкостей измерялась пикнометрами Оствальда с точностью  $\pm 0,1$  кг/м<sup>3</sup>.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе экспериментальных  $p = f(T)$  данных построены изотермы давления насыщенного пара  $p = f(x)$  растворов систем. Вид изотерм свидетельствует о зетропности бинарных систем. Давление насыщенного пара растворов систем уменьшается с возрастанием концентрации и молярной массы *n*-алкилпропаноата в смеси (табл. 1).

При пониженных давлениях насыщенный пар подчиняется законам идеальных газов с точностью, сравнимой с точностью эксперимента [4]. Составы равновесных паровых фаз систем рассчитывали численным интегрированием на ЭВМ (методом Рунге-Кутты четвёртого порядка) уравнения Дюгема — Маргулиса, которое при  $T = const$  и условии идеальности паровой фазы приобретает вид [2]:

$$dy = y(1-y) dp / (y-x)p, \quad (1)$$

где  $x, y$  — мольные доли высококипящего компонента в жидкости и паре;  $p$  — давление насыщенного пара раствора. На основе полученных  $p$ - $x$ - $y$ - $T$  данных (таблица), по известным термодинамическим соотношениям [4], рассчитаны значения коэффициентов активности ( $\gamma_i$ ), избыточные химические потенциалы компонентов в смесях ( $\mu_i^e$ ), избыточная энергия Гиббса ( $G^e$ ) растворов систем. Энтальпии смешения растворов ( $H^e$ ) вычисляли по данным о температурной зависимости коэффициентов активности, а избыточную энтропию растворов ( $S^e$ ) — по уравнению Гиббса. Анализ термодинамических данных показывает, что растворы систем обладают положительными отклонениями от закона Рауля. В растворах систем наблюдаются экзотермические эффекты смешения, величина которых уменьшается с возрастанием молярной массы *n*-алкилпропаноата. При ректификации смесей этилпропаноат, в бинарных смесях с метилпропаноатом, проявляет «хвостовой характер»; а с остальными компонентами — «головной характер». При увеличении молярной массы второго компонента раствора, в паровой фазе систем возрастает содержание этилпропаноата (см. табл. 1). С повышением температуры раствора насыщенный пар обогащается «хвостовым» компонентом, обладающим большей парциальной молярной энтальпией испарения ( $\bar{H}_{i,x}$ ), что согласуется с законом Вревского [4].

Значения энергий Гиббса, энтальпий и энтропий растворов (рассчитанных с использованием стандарта идеального раствора — метод Льюиса) не удалось связать с молярными (структурными) свойствами компонентов, образующих эти раство-

ры. Основной недостаток расчета по методу Льюиса заключается в том, что рассчитанные значения термодинамических функций косвенно характеризуют межмолекулярное взаимодействие компонентов в растворах [1—3].

Для установления связи термодинамических функций с молярными (структурными) свойствами компонентов растворов, функции были рассчитаны с использованием стандарта идеального газа, взятого при температуре ( $T$ ), объёме ( $V$ ) и составе ( $x$ ) реальной жидкости. В случае перехода моля раствора, из состояния без взаимодействия между молекулами (это подобное жидкости состояние со свойствами идеального газа), в состояние с взаимодействием (жидкость), для изменения энергии Гельмгольца ( $A^r$ ), энтропии ( $S^r$ ), внутренней энергии ( $U^r$ ) ММВ имеем [1—3]:

$$A^r = RT \sum_i x_i \ln \frac{x_i RT}{\bar{p}_i V_x} - RT + p_x V_x, \quad (4)$$

$$S^r = \frac{H_x}{T} - R \sum_i x_i \ln \frac{x_i RT}{\bar{p}_i V_x}, \quad (5)$$

$$U^r = H_x - RT + p_x V_x, \quad (6)$$

где  $\bar{p}_i, x_i$  — парциальное давление и мольная доля  $i$ -го компонента в растворе;  $H_x$  — мольная энтальпия испарения раствора состава  $x_i$ ;  $p_x, V_x$  — давление насыщенного пара и мольный объём раствора состава  $x_i$ ;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура, К. По уравнениям (4)—(6) рассчитаны значения  $A^r, U^r, S^r$  для растворов систем.

Значения  $U^r$  возрастают с увеличением молярной массы и концентрации второго компонента в растворе. Отметим, что для растворов этилпропаноат — *n*-алкилпропаноат (как и для ранее изученных растворов: метилэтанолат — *n*-алкилэтанолат, метилбутаноат — *n*-алкилбутаноат, этанол — *n*-алкилэтанолат, *n*-пропанол — *n*-алкилэтанолат, см. например [2, 3, 8]) наблюдается симбатный ход изотерм  $U^r = f(x)$  и  $S^r = f(x)$  (рис. 1, 2). Возрастание значений  $S^r$  вероятно связано с уменьшением плотности упаковки молекул в жидкости, что согласуется с увеличением мольных объёмов растворов систем (см. табл. 1).

Значения энергии Гельмгольца ( $A^r$ ) также возрастают с увеличением молекулярной массы и концентрации второго компонента в растворах систем (рис. 3). Возрастание значений ( $A^r$ ) затрудняет переход молекул в паровую фазу систем, что согласуется с уменьшением давления насыщенного пара растворов (см. табл. 1). Анализом данных (см. табл. 1) установлено, что для растворов по-

Фазовые равновесие жидкость-пар и термодинамические свойства растворов систем при 353 К

х, мол. доля	у, мол. доля	P, кПа	$V \times 10^{-4}$ , м <sup>3</sup> /моль	$U^r$ , кДж/моль	$A^r$ , кДж/моль	$S^r$ , Дж/(моль К)
этилпропаноат		этилпропаноат — метилпропаноат				
1.0000	1.0000	54.03	1.245	33.65	14.92	53.05
0.9000	0.8217	58.82	1.225	33.21	14.78	52.17
0.8000	0.6720	63.94	1.205	32.79	14.63	51.43
0.7000	0.5444	69.06	1.185	32.43	14.48	50.81
0.6000	0.4344	74.18	1.166	32.11	14.34	50.33
0.5000	0.3387	79.28	1.146	31.85	14.19	49.99
0.4000	0.2545	84.40	1.126	31.64	14.05	49.82
0.3000	0.1800	89.52	1.106	31.49	13.90	49.81
0.2000	0.1135	94.64	1.087	31.41	13.76	49.99
0.1000	0.0538	99.76	1.067	31.40	13.61	50.35
0.0000	0.0000	103.7	1.047	31.45	13.52	50.79
этилпропаноат		этилпропаноат — n-пропилпропаноат				
1.0000	1.0000	54.03	1.245	33.78	14.92	53.41
0.9000	0.9535	50.00	1.263	33.36	15.17	51.51
0.8000	0.9028	47.06	1.281	33.25	15.37	50.62
0.7000	0.8427	44.00	1.298	33.30	15.58	50.19
0.6000	0.7736	40.93	1.316	33.42	15.79	49.93
0.5000	0.6960	38.00	1.333	33.55	15.99	49.73
0.4000	0.6027	34.93	1.351	33.71	16.20	49.59
0.3000	0.4889	31.86	1.368	33.97	16.40	49.73
0.2000	0.3627	29.06	1.386	34.43	16.60	50.48
0.1000	0.2020	26.13	1.403	35.28	16.81	52.30
0.0000	0.0000	23.86	1.439	36.73	16.89	56.19
этилпропаноат		этилпропаноат — n-бутилпропаноат				
1.0000	1.0000	54.03	1.245	33.81	14.92	53.50
0.9000	0.9783	49.48	1.276	33.47	15.33	51.36
0.8000	0.9525	45.17	1.311	33.45	15.72	50.21
0.7000	0.9213	40.87	1.346	33.65	16.12	49.64
0.6000	0.8827	36.56	1.380	33.96	16.52	49.41
0.5000	0.8338	32.25	1.415	34.37	16.92	49.43
0.4000	0.7698	27.95	1.450	34.88	17.32	49.73
0.3000	0.6825	23.64	1.485	35.55	17.72	50.49
0.2000	0.5563	19.33	1.520	36.50	18.13	52.02
0.1000	0.3578	15.03	1.555	37.87	18.53	54.74
0.0000	0.0000	10.72	1.594	39.87	18.94	59.26
этилпропаноат		этилпропаноат — n-пентилпропаноат				
1.0000	1.0000	54.03	1.245	33.79	14.92	53.44
0.9000	0.9914	49.06	1.303	33.66	15.53	51.35
0.8000	0.9805	44.00	1.354	33.66	16.16	49.57
0.7000	0.9672	39.06	1.404	33.77	16.80	48.08
0.6000	0.9501	34.13	1.455	33.99	17.44	46.86
0.5000	0.9264	29.06	1.506	34.32	18.08	45.98
0.4000	0.8937	24.13	1.557	34.81	18.73	45.54
0.3000	0.8443	19.20	1.607	35.52	19.38	45.69
0.2000	0.7607	14.27	1.658	36.52	20.03	46.68
0.1000	0.5815	9.199	1.709	37.91	20.69	48.78
0.0000	0.0000	4.346	1.766	39.83	21.29	52.51
этилпропаноат		этилпропаноат — n-гептилпропаноат				
1.0000	1.0000	54.03	1.245	33.82	14.92	53.52
0.9000	0.9972	49.13	1.329	32.14	15.78	46.32
0.8000	0.9938	43.86	1.416	31.92	16.68	43.15
0.7000	0.9896	38.66	1.503	31.33	17.59	38.91
0.6000	0.9841	33.46	1.589	30.63	18.52	34.31
0.5000	0.9764	28.13	1.676	30.44	19.46	31.10
0.4000	0.9649	22.73	1.763	30.85	20.40	29.58
0.3000	0.9461	17.33	1.849	31.30	21.35	28.18
0.2000	0.9111	12.00	1.936	31.29	22.30	25.45
0.1000	0.8178	6.599	2.023	31.81	23.27	24.19
0.0000	0.0000	1.333	2.110	37.60	24.23	37.84

стоянных молярных концентраций ( $x_1 = const$ ) энергия Гельмгольца ( $A^r$ ) линейно зависит от молярной массы ( $M$ ) *n*-алкилпропаноата:  $A^r = k_i M + b_i$  (рис. 4). Это может быть объяснено «подобием молекулярно-статистической структуры» таких растворов, характеризуемой корреляционными

функциями распределения [9]. Если такое «подобие структур» существует, то увеличение размеров молекул *n*-алкилпропаноата должно быть связано с уменьшением плотности жидкости. Это согласуется с возрастанием молярных объемов ( $V$ ) для растворов систем постоянных молярных концентраций

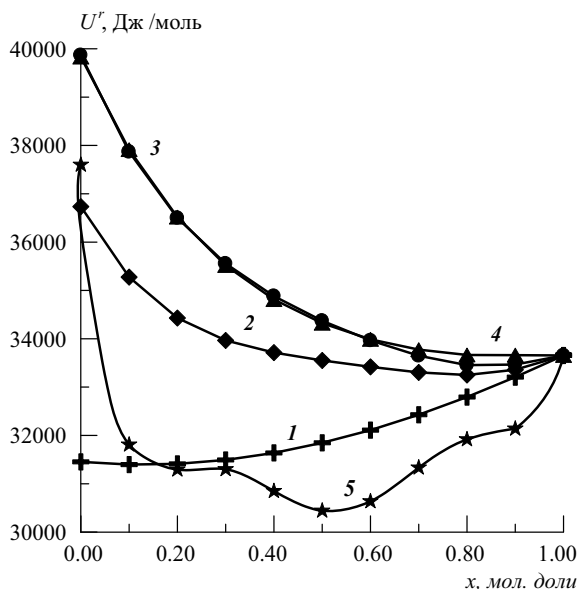


Рис. 1. Зависимость внутренней энергии ( $U^r$ ) растворов от состава систем при 353 К: 1 — этилпропаноат — метилпропаноат, 2 — этилпропаноат — *n*-пропилпропаноат, 3 — этилпропаноат — *n*-бутилпропаноат, 4 — этилпропаноат — *n*-пентилпропаноат, 5 — этилпропаноат — *n*-гептилпропаноат,  $x$  — содержание этилпропаноата

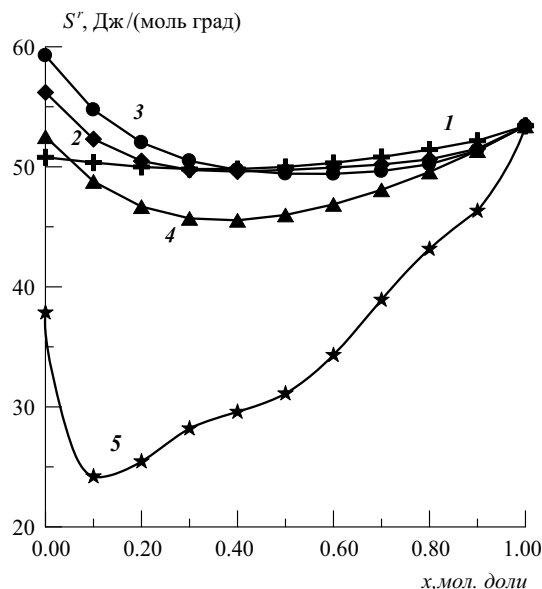


Рис. 2. Зависимость энтропии ( $S^r$ ) растворов от состава систем при 353 К. Обозначения: см. рис. 1

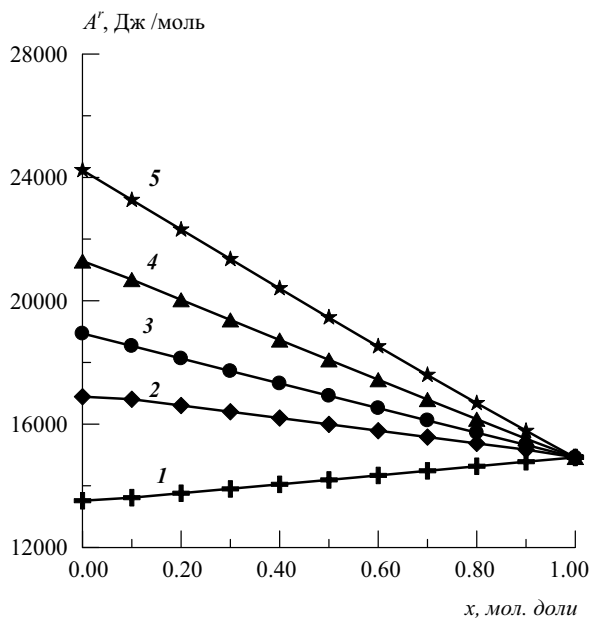


Рис. 3. Зависимость энергии Гельмгольца ( $A^r$ ) растворов от состава систем при 353 К. Обозначения: см. рис. 1

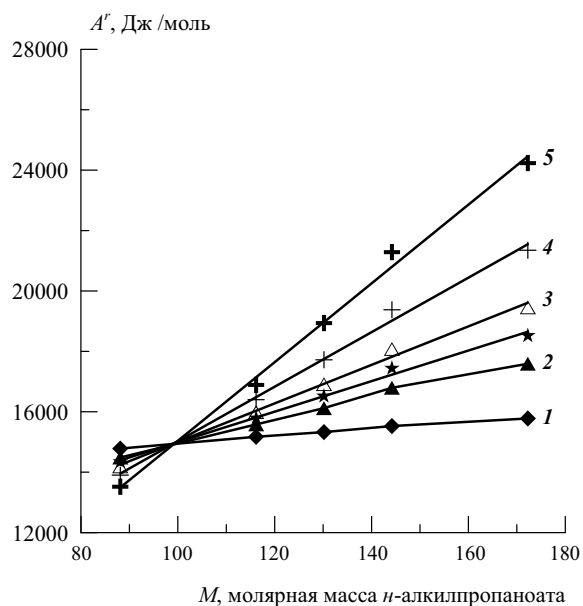


Рис. 4. Зависимость энергии Гельмгольца ( $A^r$ ) для растворов систем постоянных молярных концентраций при 353 К: 1 — 0.9, 2 — 0.7, 3 — 0.5, 4 — 0.3, 5 — 0.0 — мол. доля этилпропаноата;  $M$  — молярная масса *n*-алкилпропаноата

(см. табл. 1). В свою очередь, значения коэффициентов  $k_i$  и  $b_i$  изотерм  $A^r = k_i M + b_i$  оказались линейно зависящими от состава систем.

Установленные закономерности позволили предложить уравнение:

$$A^r = (-133.04x + 130.78)M + 13340x + 1852.0, \quad (7)$$

где  $x$  — мольная доля этилпропаноата в растворе,  $M$  — молярная масса  $n$ -алкилпропаноата (второй компонент раствора). Уравнение (7) описывает энергию Гельмгольца (Дж/моль) растворов систем при  $T = 353$  К с точностью менее  $\approx 1\%$  отн. Вид уравнения (7) сохраняется и при других температурах. Установленная функциональная зависимость, связывает энергию Гельмгольца с молярной массой компонента (количеством групп  $-\text{CH}_2-$  в молекуле компонента раствора) и мольной концентрацией раствора, что является основной задачей теории растворов. Отметим, что установленная закономерность подтверждает правомерность гипотезы, лежащей в основе статистических моделей растворов, известных как «групповые» [4].

Выше были рассмотрены термодинамические функции, характеризующие межмолекулярное взаимодействие одновременно всех молекул в растворе. Рассмотрим функции, характеризующие взаимодействие одной молекулы с остальными молекулами раствора. Парциальной мольной энергией Гельмгольца является производная при  $T, p = \text{const}$  [1]:

$$\bar{A}_i^r = \left( \frac{\partial A^r}{\partial x_i} \right)_{T,p}, \quad (8)$$

С учетом уравнения Гиббса:

$$x_1 RT d \ln \bar{f}_1 + x_2 RT d \ln \bar{f}_2 - V dp = 0 \quad (9)$$

где  $\bar{f}_1, \bar{f}_2$  — фугитивности 1 и 2 компонентов в растворе состава  $x_1$  мол. долей 1-го компонента. После преобразования для бинарного раствора состава  $x_i$  мол. долей получим:

$$\bar{A}_i^r = \left( \frac{\partial A^r}{\partial x_i} \right)_{T,p,j} = RT \ln \frac{x_i RT}{\bar{f}_i V} - RT \frac{\bar{V}_i}{V} + p \bar{V}_i \quad (10)$$

где  $\bar{V}_i, \bar{f}_i$  — соответственно парциальный мольный объем и фугитивность  $i$ -го компонента в растворе состава  $x_i$  мол. долей;  $V, p$  — мольный объем и давление насыщенного пара раствора. Для избыточной парциальной энергии Гельмгольца  $i$ -го компонента раствора состава  $x_i$  при  $p, T = \text{const}$  имеем:

$$\begin{aligned} \bar{A}_i^e &= A_i^r - \bar{A}_i^r = \\ &= RT \ln \gamma_i - RT \left( \ln \frac{V_i}{V} - \frac{\bar{V}_i}{V} + 1 \right) + p_i V_i - p \bar{V}_i, \quad (11) \end{aligned}$$

где  $\gamma_i$  — коэффициент активности  $i$ -го компонента,  $p_i, V_i$  — давление насыщенного пара и мольный объем чистого  $i$ -го компонента;  $\bar{V}_i$  — парциальный мольный объем  $i$ -го компонента в растворе состава  $x_i$  мол. долей. Между величиной  $\bar{A}_i^e$  и  $RT \ln \gamma_i$  (широко применяемой для оценки межмолекулярного взаимодействия в растворах) наблюдается существенное различие. Это различие связано с изменением объемов растворов и учитывается тремя последними членами уравнения (11). Роль объемных эффектов возрастает с увеличением размеров молекул компонентов, образующих раствор. По уравнению (11) были рассчитаны значения парциальных мольных величин энергии Гельмгольца  $\bar{A}_i^r$ .

Оказалось, что величина  $\bar{A}_1^r$  для молекул общего растворителя (этилпропаноата) меняется незначительно (рис. 5), а для второго компонента раствора — дискретно возрастает с увеличением его молекулярной массы (числа групп  $-\text{CH}_2-$ ) в гомологическом ряду (рис. 6). Отметим, что по уравнению (11) можно рассчитывать (при необходимости) значения коэффициентов активности ( $\gamma_i$ ) компонентов растворов. Далее, используя известные термодинамические соотношения, можно вычислить значения химических потенциалов, энергии Гиббса и другие термодинамические функции. Ранее уравнение вида (7) было получено для растворов 56 бинарных систем, образованных  $n$ -спиртами и веществами гомологических рядов сложных эфиров

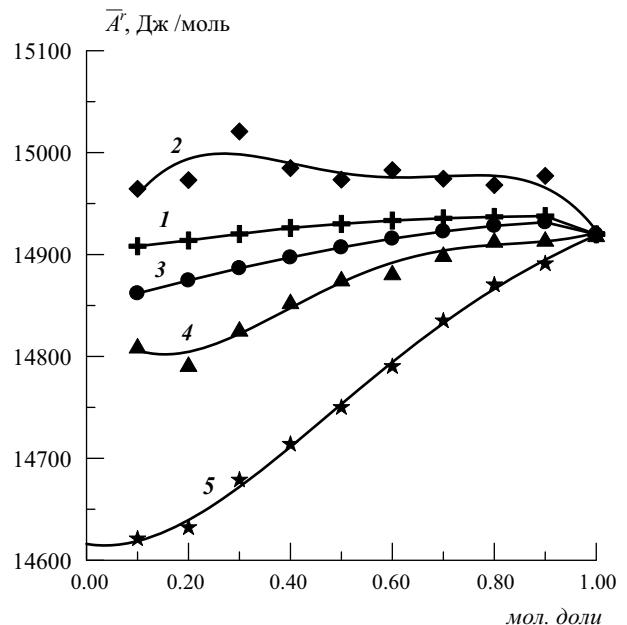


Рис. 5. Зависимость парциальной энергии Гельмгольца  $\bar{A}_i^r$  этилпропаноата от состава систем при 353 К. Обозначения: см. рис. 1

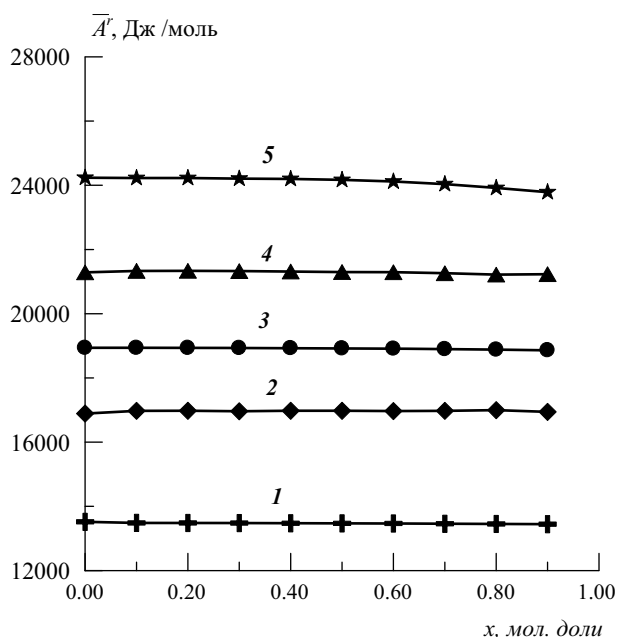


Рис. 6. Зависимость парциальной энергии Гельмгольца  $A_1^r$  второго компонента растворов от состава систем при 353 К. Обозначения: см. рис. 1

органических кислот, а также растворов бензол — *n*-алкилбензолы [см. например 2, 3, 9]. Полагаем, что закономерность носит общий характер и позволяет с высокой точностью ( $\geq 1$  отн. %) предсказывать термодинамические свойства бинарных растворов. Для нахождения коэффициентов в уравнении (7) необходимы данные о фазовых равновесиях (при  $T = const$ ) для двух растворов одинаковой мольной концентрации, образованных общим растворителем и веществами гомологического ряда.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что энергия Гельмгольца ( $A^r$ ), для бинарных растворов постоянных мольных концентраций, образованных этилпропаноатом и членами гомологического ряда *n*-алкилпропаноатов, линейно зависит от молярной массы вещества (числа групп  $-CH_2-$ ) в гомологическом ряду. По-

лучено уравнение (7), описывающее термодинамические свойства растворов с точностью 1 % отн. Установленная закономерность подтверждает правомерность гипотезы об аддитивном вкладе функциональных групп в термодинамические свойства растворов, лежащей в основе статистических моделей растворов, известных как «групповые» [4].

2. Установленная закономерность позволяет прогнозировать термодинамических свойств растворов бинарных систем, используя экспериментальные данные всего для двух веществ гомологического ряда и, двух растворов (одинаковой мольной концентрации), образованных общим растворителем и двумя членами этого гомологического ряда. Точность прогнозирования термодинамических свойств зависит от точности экспериментальных данных.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудаков Е. С. Молекулярная, квантовая и эволюционная термодинамика: Нац. акад. наук Украины. Ин-т физ.-орг. химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко, М-во образования Украины. Донецк. 1998. — 139 с.
2. Сунцов Ю. К. // Журн. физ. химии. — 2002. — Т. 76, №5. — С. 838—840.
3. Сунцов Ю. К. // Журн. физ. химии. — 2008. — Т. 82, №4. — С. 625—630.
4. Морачевский А. Г. и др. Термодинамика равновесия жидкость-пар. Л. Химия. 1989. 342 с.
5. Батуева И. Ю., Гайле А. А., Поконова Ю. В. и др. Химия нефти. — Л.: Химия, 1984. 360 с.
6. Кейл Б. Лабораторная техника органической химии. Изд-во Мир. М. 1967. 750 с.
7. TCI American Organic Chemical 88/89 Catalog. — Portland.: American Tokyo Kasei, 1988.
8. Сунцов Ю. К. Legitimacies change of properties of binary systems on an example of solutions formed by *n*-alcohols and complex ethers of organic acids. Тез. док. 18 Международной конф. «Термодинамика-2003» — Кембридж (Англия), 2003. — С. 99.
9. Скрышевский А. Структурный анализ жидкостей. Изд. Высшая школа, М. 1971. 254 с.

Сунцов Юрий Константинович — зав. каф. физической и коллоидной химии Воронежской государственной технологической академии, д.х.н., профессор; тел.: (4732) 553471, e-mail: physchem@vgta.vrn.ru

Горюнов Василий Александрович — аспирант кафедры физической и коллоидной химии Воронежской государственной технологической академии; тел. (4732) 553471, e-mail: physchem@vgta.vrn.ru

Suntsov Yu. K. — professor, doctor of chemistry, superintendent faculty of physical and colloid chemistry, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 553471, e-mail: physchem@vgta.vrn.ru

Goryunov Vasilii Aleksandrovich — the post-graduate student of faculty physical and colloid chemistry, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 553471, e-mail: physchem@vgta.vrn.ru