

# ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ ПАР И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ Н-ПРОПАНОЛ — ДИМЕТИЛКЕТОН, Н-ПРОПАНОЛ — МЕТИЛЭТИЛКЕТОН

Ю. К. Сунцов, М. В. Власов

Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 07.04.10 г.

**Аннотация.** Эбуллиометрическим методом при различных давлениях измерены температуры кипения растворов двух бинарных систем. По изотермам давления насыщенного пара рассчитан состав равновесных паровых фаз и избыточные термодинамические функции смешения растворов. Установлена линейная зависимость объемных и рефрактометрических свойств растворов от молекулярной массы компонента и состава систем. Предложены соответствующие корреляционные уравнения. Парожидкостное равновесие систем описано уравнением Вильсона и NRTL.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия жидкость-пар, избыточные энергии Гиббса, энтальпии, энтропии, молярные объемы, рефракции растворов, уравнения Вильсона и NRTL.

**Abstract.** Boiling points of solutions for two binary systems were measured by the ebullioscopic method at various pressures. The composition of equilibrium vapor phases and excess thermodynamic functions of mixing for the solutions were calculated from saturated vapor pressure isotherms. It was shown that the volume and refraction properties of the solutions are linear with the composition of the system. The corresponding correlation equations were derived. The liquid-vapor equilibrium in the systems was described by the Wilson and NRTL equations.

**Keywords:** vapor-liquid equilibrium, excess molar Gibbs energy, enthalpy, entropy, molar volumes and refractions of solutions, Wilson and NRTL equations.

## ВВЕДЕНИЕ

Для установления связи молекулярных характеристик компонентов с термодинамическими свойствами растворов наибольшую ценность имеют данные о свойствах бинарных систем, включающих члены гомологического ряда. Существующие методы расчета свойств многокомпонентных систем также базируются на свойствах их бинарных составляющих [1]. При промышленном получении н-пропанола и кетонов часто встречаются растворы образованные н-пропанолом (1), диметилкетон (2) и метилэтилкетон (3) [2]. Литературные данные о свойствах этих растворов носят фрагментарный характер, так как исследования проводились в технических целях. Нами исследованы фазовые равновесия жидкость-пар, объемные и рефрактометрические свойства растворов бинарных систем, образованных общим компонентом — н-пропанолом с диметилкетон и метилэтилкетон.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные смеси готовились из реактивов марки «ХЧ», обезвоженных по методикам [3] и ректи-

фицированных (без доступа воздуха) на колонне «УЧВ». Константы очищенных веществ удовлетворительно совпадали с данными [4]. Температуры кипения растворов ( $T$ ) измерялись эбуллиометрическим методом при пониженных давлениях ( $P$ ) платиновым термометром сопротивления с точностью  $\pm 0,05$  К. Давление насыщенного пара растворов ( $P$ ) измерялось 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> [5]. Плотность жидких веществ и их растворов измерялась пикнометрическим методом с точностью  $\pm 0,1$  кг/м<sup>3</sup>; показатель преломления — рефрактометром ИРФ-25 с точностью  $\pm 0,0001$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе  $p = f(T)$  опытных данных построены изотермы давления насыщенного пара  $p = f(x)$  растворов систем. Вид изотерм свидетельствует о зеоетропности растворов систем и положительных отклонениях от закона Рауля. Возрастание концентрации н-пропанола и молекулярной массы кетона в смеси уменьшат давление насыщенного пара растворов систем (табл. 1).

## Парожидкостное равновесие и термодинамические свойства растворов систем

$x$ , мол. доля	$y$ , мол. доля	$P$ , кПа	$V \cdot 10^{-5}$ , м <sup>3</sup> /моль	$\mu^e$ , н-пропанол, Дж/моль	$\mu^e$ , кетон, Дж/моль	$H^e$ , Дж/моль	$G^e$ , Дж/моль	$R_m \cdot 10^{-5}$ , м <sup>3</sup> /моль	
н-пропанол		н-пропанол — диметилкетон, $T=338.15$ К							
1.0000	1.0000	25.64	7.828	0.00		0.000	0.00		
0.9000	0.5415	41.77	7.830	11.10	997.10	170.567	109.70		
0.8000	0.3607	56.36	7.832	41.70	824.50	320.034	198.30		
0.7000	0.2625	69.10	7.834	96.70	660.10	483.807	265.70		
0.6000	0.1992	80.37	7.836	179.30	507.10	653.622	310.40		
0.5000	0.1536	90.47	7.838	292.90	368.50	819.327	330.70		
0.4000	0.1174	99.75	7.840	440.50	248.00	965.794	325.00		
0.3000	0.0864	108.54	7.842	624.50	149.10	1 062.682	291.70		
0.2000	0.0577	117.18	7.844	844.50	75.80	1 052.995	229.60		
0.1000	0.0293	125.99	7.846	1092.00	31.90	827.743	137.95		
0.0000	0.0000	135.50	7.848		0.00	0.000	0.00		
н-пропанол		н-пропанол — диметилкетон, $T=328.15$ К							
1.0000	1.0000	15.6744	7.747	0.00		0.000	0.00	1.7628	
0.9000	0.5005	27.7043	7.746	10.90	990.80	167.867	108.80	1.7506	
0.8000	0.3226	38.5967	7.744	38.40	835.40	315.934	197.80	1.7384	
0.7000	0.2301	48.2226	7.743	88.60	685.60	479.357	267.70	1.7262	
0.6000	0.1723	56.7818	7.741	165.10	543.90	649.672	316.60	1.7139	
0.5000	0.1315	64.4745	7.740	272.80	412.70	816.877	342.70	1.7016	
0.4000	0.1001	71.5006	7.739	417.90	294.40	965.644	343.80	1.6893	
0.3000	0.0738	78.0467	7.737	609.20	191.80	1 065.182	317.00	1.6770	
0.2000	0.0499	84.3395	7.736	861.80	108.20	1 057.945	258.90	1.6647	
0.1000	0.0264	90.5523	7.735	1210.40	47.50	833.309	163.92	1.6523	
0.0000	0.0000	96.9994	7.733		0.00	0.000	0.00	1.6399	
н-пропанол		н-пропанол — диметилкетон, $T=318.15$ К							
1.0000	1.0000	9.24	7.668	0.00		0.000	0.00		
0.9000	0.4525	18.11	7.663	12.10	1023.80	170.567	113.30		
0.8000	0.2824	26.06	7.659	39.60	869.20	320.034	205.50		
0.7000	0.1985	33.06	7.654	89.80	719.10	483.807	278.60		
0.6000	0.1475	39.28	7.649	167.10	576.10	653.622	330.70		
0.5000	0.1123	44.82	7.645	276.80	442.50	819.327	359.60		
0.4000	0.0854	49.86	7.640	426.40	320.60	965.794	362.90		
0.3000	0.0632	54.53	7.636	627.00	213.10	1 062.682	337.30		
0.2000	0.0432	58.97	7.631	899.20	123.10	1 052.995	278.30		
0.1000	0.0233	63.34	7.626	1294.40	54.81	827.743	178.75		
0.0000	0.0000	67.83	7.622		0.00	0.000	0.00		

н-пропанол		н-пропанол — метилэтилкетон, $T=338.15$ К						
1.0000	1.0000	25.64	7.828	0.00		0.000	0.00	
0.9000	0.7093	33.05	7.991	19.70	1224.70	86.096	140.20	
0.8000	0.5517	38.48	8.154	72.80	922.10	186.805	242.60	
0.7000	0.4462	42.85	8.317	153.50	678.90	292.502	311.10	
0.6000	0.3657	46.53	8.480	258.80	482.90	397.432	348.40	
0.5000	0.2984	49.73	8.643	386.80	326.20	490.069	356.50	
0.4000	0.2380	52.61	8.806	536.20	203.80	559.879	336.70	
0.3000	0.1805	55.25	8.969	704.90	112.80	587.972	290.40	
0.2000	0.1229	57.73	9.132	888.10	51.50	548.496	218.80	
0.1000	0.0630	60.09	9.295	1072.00	18.43	391.139	124.00	
0.0000	0.0000	62.38	9.459		0.00	0.000	0.00	
н-пропанол		н-пропанол — метилэтилкетон, $T=328.15$ К						
1.0000	1.0000	15.6744	7.747	0.00		0.000	0.0000	1.7603
0.9000	0.6856	20.9982	7.908	20.20	1163.20	81.996	134.50	1.7964
0.8000	0.5247	24.8646	8.070	73.00	861.20	176.455	230.60	1.8325
0.7000	0.4196	28.0110	8.232	151.70	624.10	275.352	293.40	1.8687
0.6000	0.3405	30.6907	8.393	251.90	437.30	373.682	326.10	1.9050
0.5000	0.2750	33.0772	8.555	370.90	291.50	460.819	331.20	1.9412
0.4000	0.2168	35.2770	8.716	506.20	180.60	527.379	310.80	1.9775
0.3000	0.1621	37.3568	8.878	655.10	100.20	555.472	266.70	2.0139
0.2000	0.1087	39.3567	9.039	812.80	47.40	520.446	200.50	2.0503
0.1000	0.0548	41.3298	9.201	969.00	19.32	373.639	114.40	2.0868
0.0000	0.0000	43.2793	9.363		0.00	0.000	0.00	2.1233
н-пропанол		н-пропанол — метилэтилкетон, $T=318.15$ К						
1.0000	1.0000	9.2356	7.668	0.00		0.000	0.00	
0.9000	0.6507	13.1322	7.824	18.20	1206.60	86.096	137.00	
0.8000	0.4837	15.9986	7.981	67.10	927.90	186.805	239.30	
0.7000	0.3800	18.3318	8.137	142.70	700.30	292.502	310.00	
0.6000	0.3052	20.3183	8.294	243.20	513.40	397.432	351.30	
0.5000	0.2454	22.0781	8.451	368.10	360.60	490.069	364.40	
0.4000	0.1939	23.6647	8.607	518.70	237.40	559.879	349.90	
0.3000	0.1464	25.1445	8.764	697.80	141.00	587.972	308.00	
0.2000	0.1002	26.5444	8.920	909.70	70.50	548.496	238.30	
0.1000	0.0524	27.8910	9.077	1159.10	26.33	391.139	139.80	
0.0000	0.0000	29.1777	9.234		0.00	0.000	0.00	

При пониженных давлениях пар растворов подчиняется законам идеальных газов с точностью сравнимой с точностью эксперимента. Составы равновесных паровых фаз систем рассчитывались численным интегрированием на ЭВМ уравнения Дюгема — Маргулиса, которое при  $T = \text{const}$  и условии идеальности паровой фазы приобретает вид [5]:

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

где  $x, y$  — мольные доли н-пропанола в жидкости и паре. Результаты расчетов показывают, что паровая фаза систем обогащена кетоном. С увеличением молекулярной массы кетона концентрация н-пропанола в паровой фазе систем возрастает (табл. 1). Повышение температуры смещает фазовое равновесие систем в сторону обогащения паровой фазы н-пропанолом, компонентом, обладающим большей мольной энтальпией испарения. По известным термодинамическим соотношениям рассчитаны значения: коэффициентов активности ( $\gamma_i$ ), избыточные химические потенциалы компонентов ( $\mu^e$ ) и избыточные энергии Гиббса ( $G^E$ ) растворов систем [6]. Увеличение молекулярной массы кетона связано с возрастанием положительных отклонений растворов от закона Рауля ( $\Delta G > 0$ ) в ряду систем 1—2, 1—3 (рис. 1).

Экстремум на изотермах  $G^e = f(x)$  смещен в область большего содержания н-пропанола, молекулы которого способны образовывать водородные связи [7].

Известно, что теплота смешения непосредственно связана с межмолекулярным взаимодействием компонентов в растворах [7]. Энтальпии смешения растворов ( $H^e$ ) рассчитывали по данным

о температурной зависимости коэффициентов активности растворов систем:

$$H^e = -RT^2 \left[ x_1 \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{x_2} + (1-x_1) \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{x_1} \right], \quad (2)$$

где  $\gamma_1, \gamma_2$  — коэффициенты активности н-пропанола и кетона соответственно,  $x_i$  — мольная доля н-пропанола в смеси,  $R$  — газовая постоянная. Точность расчета  $H^e \approx \pm 100$  Дж/моль. В растворах систем наблюдаются эндотермические эффекты смешения, величина которых уменьшается с возрастанием молярной массы кетона, и концентрации н-пропанола в смеси (рис. 2).

Значения избыточной «связанной энергии» растворов систем, рассчитанные по уравнению Гиббса, также уменьшаются ( $TS^E < 0$ ) с увеличением молекулярной массы кетона и концентрации н-пропанола в смеси (рис. 3). В соответствии с общепринятыми воззрениями, уменьшение значений энтропии указывает на возрастании молекулярного порядка в растворах систем [8]. Увеличение содержания н-пропанола в смеси «улучшает» структурирование растворов систем, благодаря образованию его молекулами водородных связей. Отметим, что изотермы  $H^e = f(x)$  симбатно повторяют ход изотерм  $TS^e = f(x)$  (рис. 2, 3). Симбатный ход изотерм  $H^e = f(x)$  и  $TS^e = f(x)$  связан (на наш взгляд) с подобием структур растворов систем.

Парожидкостное равновесие бинарных систем описано уравнениями Вильсона [6]:

$$\ln \gamma_i = \ln(x_i + x_j \Lambda_{ij}) + x_j \left[ \frac{\Lambda_{ij}}{x_i + x_j \Lambda_{ij}} - \frac{\Lambda_{ji}}{x_j + x_i \Lambda_{ji}} \right], \quad (3)$$

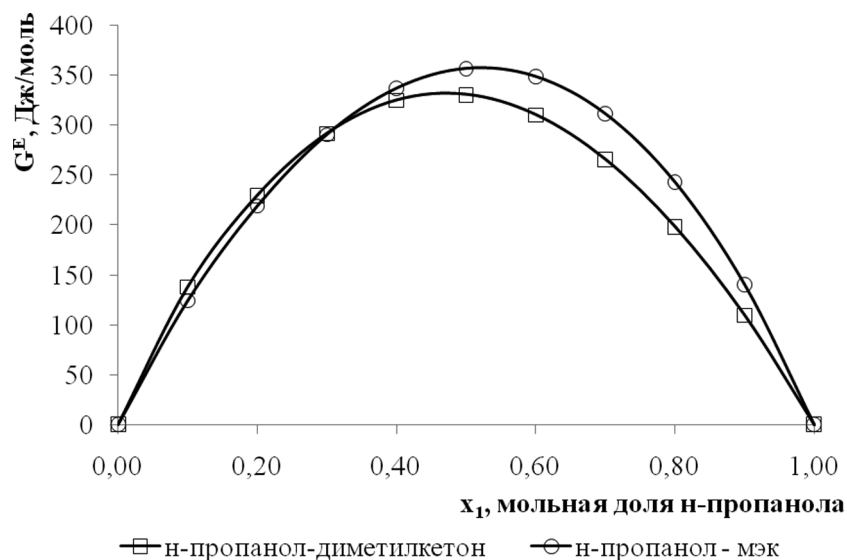


Рис. 1. Зависимость избыточной энергии Гиббса ( $G^e$ ) от состава растворов систем при 338.15 К

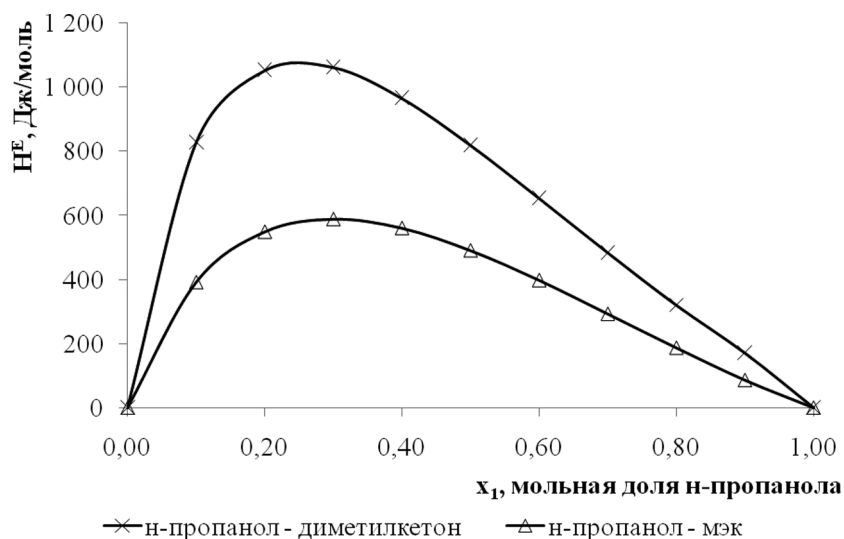


Рис. 2. Зависимость избыточной энтальпии ( $H^E$ ) от состава растворов систем при 338.15 К

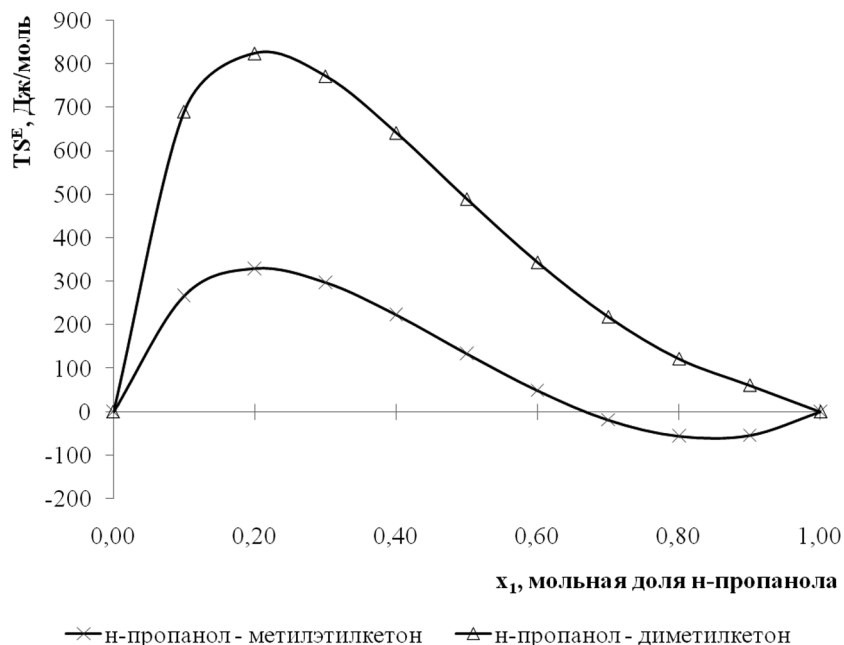


Рис. 3. Зависимость величины  $TS^E$  от состава растворов систем при 338.15 К

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 [9], с использованием ЭВМ и представлены таблице. В последнее время для описания равновесия жидкость-пар широко используется модель Ренона и Праузнаца — NRTL (Non Random Two Liquid equation), полученная применением концепции локального состава двух жидкостной теории Скотта [6].

Это уравнение кроме двух энергетических параметров парных взаимодействий ( $\tau_{12}, \tau_{21}$ ) содержит коэффициент формы ( $\alpha_{12}$ ), определяющий упоря-

дочение в жидкости. Уравнение NRTL разрешенное относительно коэффициента активности имеет вид:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right], \quad (4)$$

где  $\tau_{12} = (G_{12} - G_{22})/RT$ ,  $\tau_{21} = (G_{12} - G_{11})/RT$ ,  $G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})$ ,  $G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})$ . Подобно уравнениям Вильсона, многокомпонентные уравнения NRTL можно полностью выразить при помощи параметров бинарного взаимодействия. Значения констант в уравнении (3) для бинарных систем также находили методом нелинейной регрессии [9], с использованием ЭВМ и приведены в табл. 2.

Коэффициенты уравнений Вильсона и NRTL

Название системы	Коэффициенты уравнения Вильсона		Коэф. корреляции
	н-пропанол — диметилкетон	0.88813	
н-пропанол — метилэтилкетон	0.88813	0.64777	0.9998
	Коэффициенты уравнения NRTL		
н-пропанол — диметилкетон	-6.9728	0.4632	0.9996
н-пропанол — метилэтилкетон	-0.3802	0.5932	0.9996

Таблица 3

Коэффициенты уравнений  $n_D=f(x)$ ,  $R_m=f(x)$ 

Название системы	Коэффициенты уравнения $n_D=f(x)$		Коэф. корреляции
	н-пропанол — диметилкетон	318.15	
328.15		$k=0.0281$ $b=1.3444$	
338.15		$k=0.0283$ $b=1.3411$	
н-пропанол — метилэтилкетон	318.15	$k=0.0093$ $b=1.3666$	0.9995
	328.15	$k=0.0109$ $b=1.3610$	
	338.15	$k=0.0118$ $b=1.3569$	
	Коэффициенты уравнения $R_m=f(x)$		
н-пропанол — диметилкетон	328.15	$k=1.2287$ $b=16.401$	1
н-пропанол — метилэтилкетон	328.15	$k=-3.6298$ $b=21.229$	1

Оказалось, что (вопреки утверждениям Авторов) точность описания равновесия жидкость-пар уравнением Вильсона выше, чем NRTL (табл. 2).

Значения коэффициентов для бинарных систем позволяют рассчитывать парожидкостное равновесие многокомпонентной системы, образованной названными компонентами, с необходимой для технологических целей точностью.

Ранее, установлено, что симбатный ход изотерм  $H^E=f(x)$  и  $TS^E=f(x)$  связан с линейной зависимостью мольных объемов и рефракций растворов

систем (это наблюдалось для растворов: этанол + н-алкилэтанаты, этанол + н-алкилпропаноаты, этанол + н-алкилбутаноаты) [10]. Значения мольных рефракций рассчитывались по формуле Лоренц-Лорентца [11] и приведены в табл. 1:

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \times \frac{M}{\rho}, \quad (5)$$

где  $n_D$ ,  $\rho$  — показатель преломления и плотность раствора,  $M$  — молярная масса раствора. Для систем н-пропанол — диметилкетон и н-пропанол

— метилэтилкетон мольные объемы и рефракции растворов также линейно зависят от состава систем и описаны уравнениями:

Уравнения для мольного объема:

$$V_m = 0,1358x + 77,333, \quad (6)$$

$$V_m = -16,157x + 93,625. \quad (7)$$

Уравнения для мольной рефракции:

$$R_m = 1,2287x + 16,401, \quad (8)$$

$$R_m = -3,6298x + 21,229. \quad (9)$$

где  $x_1$  — мол. доля *n*-пропанола.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Положительные отклонения парожидкостного равновесия систем от стандарта идеального раствора связаны с определяющей ролью энтропии смешения растворов. Возрастание молярной массы кетона (размеров его молекул) усиливает влияние энтропийного фактора, увеличивая отклонение парожидкостного равновесия систем от закона Рауля. Эндотермические эффекты смешения, возникающие в растворах благодаря образованию водородных связей молекулами *n*-пропанола, изменяются симбатно со значениями энтропии, что может быть объяснено идентичностью механизма структурирования растворов. Линейная зависимость мольного объема и рефракций растворов от состава систем также связана с идентичностью механизма структурирования растворов систем.

Изученные свойства систем описаны уравнениями, что позволяет осуществлять оперативный контроль производственных процессов получения *n*-пропанола и кетонов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морачевский А. Г. и др. Термодинамика равновесия жидкость-пар. — Л.: Химия, 1989. 344 с.
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. National Institute of Standards and Technology (NIST). Search for Species Data by Chemical Formula. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>
5. Суңцов Ю. К. // Журн. физ. химии. — 2008. — Т. 82, № 4. — С. 625—630.
6. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х частях. — М.: «Мир», 1989.
7. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. — Л.: Химия, 1983. — 264 с.
8. Скрышевский А. Структурный анализ жидкостей. Изд. Высшая школа, М. 1971. 254 с.
9. Эберт Л., Эдерер Х. Компьютеры. Применение в химии. — М.: Мир, 1988. — 284 с.
10. Суңцов Ю. К., Рябова В. К. Журн. Вестн. Воронеж. Гос. Универ. 2003. №2. С. 76—80.
11. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. — Л.: ГН-ТИХЛ, 1960. — С. 59.

---

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

Власов Максим Владимирович — аспирант кафедры физической и коллоидной химии Воронежской государственной технологической академии; e-mail: fatemax@list.ru; тел.: (908) 1322212

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

Vlasov Maksim Vladimirovich — the post-graduate student of faculty physical and colloid chemistry; e-mail: fatemax@list.ru, tel.: (908) 1322212