

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СИСТЕМ Н-ПРОПАНОЛ — Н-АЛКИЛ-2-МЕТИЛПРОПАНОАТЫ

Ю. К. СУНЦОВ, В. А. ГОРЮНОВ

Воронежская Государственная Технологическая Академия

Поступила в редакцию 16.05.2011 г.

Аннотация. Исследованы фазовые равновесия жидкость – пар бинарных систем, образованных н-пропанолом – н-алкил-2-метилпропаноатами. Рассчитаны вклады межмолекулярного взаимодействия в термодинамические свойства н-алкил-2-метилпропаноатов и их бинарных растворов с н-пропанолом. Установлено, что вклады межмолекулярных взаимодействий в энергию Гельмгольца для бинарных растворов постоянных молярных концентраций экспоненциально зависят от молярной массы н-алкил-2-метилпропаноата 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-propanol - n-alkyl-2-methylpropanoates. The contributions of intermolecular interactions to the thermodynamic functions of n-alkyl-2-methylpropanoates 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 exponential on the molecular weight of n-alkyl-2-methylpropanoates 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

Для установления связи термодинамическими свойствами растворов с молекулярными характеристиками образующих их компонентов необходимы данные о свойствах бинарных систем, образованных веществами гомологического ряда. Существующие методы расчета свойств многокомпонентных систем также базируются на свойствах их бинарных составляющих [1]. Ранее, установлена закономерность изменения энергии Гельмгольца (A^r) от состава и молярной массы компонентов (M) растворов для систем, образованных: 1) предельными спиртами и сложными эфирами алифатических кислот; 2) бензолом и н-алкилбензолами, 3) галоген аренами, 4) изо-спиртами и н-алкилпропаноатами [2-5]. В предлагаемой работе предпринята попытка установления связи между вкладом межмолекулярного взаимодействия в изменения термодинамических функций бинарных растворов н-пропанол – н-алкил-2-метилпропаноаты, концентрацией и молярной массой (молекулярной структурой) компонентов растворов. Нами исследованы фазовые равнове-

сия жидкость-пар и объёмные свойства растворов бинарных систем, образованных н-пропанолом (общий растворитель) и: метил-2- метилпропаноатом, этил-2-метилпропаноатом, н-пропил-2-метилпропаноатом, н-бутил-2-метилпропаноатом во всём диапазоне концентраций при различных температурах. В производствах спиртов и сложных эфиров органических кислот часто встречаются растворы образованные этими компонентами. Литературные данные о свойствах этих растворов носят фрагментарный характер, так как исследования проводились в технологических целях[1].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Н-пропанол и н-алкил-2-метилпропаноаты - марки “хч” очищались методами [6] и перегонялись без доступа воздуха на лабораторной ректификационной колонне. Контроль остаточной влаги в реактивах осуществлялся потенциометрическим титрованием с использованием реактива Фишера [7], причём содержание воды в реактивах не превышало 0.1%. Физические константы очищенных веществ удовлетворительно

совпали с имеющимися литературными данными [8]. Температура кипения растворов (Т) измерялась платиновым термометром сопротивления с точностью $\pm 0,1$ кг/м³ [7]. Опытные данные аппроксимировались (с точностью проведенного эксперимента) уравнениями с использованием программ CurveExpert 1.3 и TableCurve 2D v5.01. По полученным уравнениям экспериментальные свойства растворов рассчитывались для составов одинаковых мольных концентраций и приведены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе экспериментальных $P = f(T)$ данных построены изотермы давления насыщенного пара $P = f(x)$ растворов систем, послужившие основой для расчёта составов равновесных паровых фаз систем. Составы паровых фаз рассчитывали численным интегрированием на ЭВМ уравнения Дюгема - Маргулеса методом Рунге-Кутты четвертого порядка, которое при $T = \text{const}$ приобретает вид [2]:

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

где x, y – мольная доля высококипящего компонента соответственно в жидкости и паре. Давления равновесного пара растворов систем уменьшается с возрастанием концентрации и молекулярной массы сложного эфира. Экстремумы на изотермах $P = f(x, y)$ для систем *n*-пропанол – метил-2-метилпропаноат, пропанол – этил-2-метилпропаноат указывают на наличие азеотропных растворов. Растворы остальных систем – зетропны (таблица). Установлено, что составы азеотропных растворов ($x=y$) линейно зависят от температуры систем:

$$x = y = 3.000 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.7595, \quad R^2 = 0.9999 \quad (2)$$

$$x = y = 6.250 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.498, \quad R^2 = 0.9999 \quad (3)$$

где уравнения (2) и (3) – соответственно относятся к азеотропным растворам систем *n*-пропанол – метил-2- метилпропаноат и *n*-пропанол – этил-2- метилпропаноат; R^2 - коэффициент корреляции. Результаты расчетов свидетельствуют, что при ректификации азеотропных систем метил-2-метилпропаноат и этил-2-метилпропаноат в бинарных смесях с *n*-пропанолом проявляют “головной характер” в области высоких концентраций *n*-пропанола в растворах. При малых концентрациях *n*-пропанола в жидкой фазе - паровая фаза систем обогащена его молекулами. Увеличение молекулярной массы *n*-алкил-2- метилпропаноата обогащает паровую фазу систем *n*-пропанолом. Повышение температуры (давления) смещает фа-

зовое равновесие растворов систем и азеотропных растворов в одну сторону, обогащая паровую фазу *n*-пропанолом [1].

На основе полученных P - x - y - T данных по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны значения коэффициентов активности (γ_i), избыточные химические потенциалы компонентов (μ_i^E), и величины избыточной энергии Гиббса (G^E) растворов систем. Значения $\gamma_i > 1$ и $\Delta \mu_i > 0$ во всем интервале концентраций, численно характеризуют степень положительного отклонения систем от закона Рауля.

Значения энергий термодинамических функций растворов систем (рассчитанных с использованием стандарта идеального раствора) не удалось связать с молярной массой (структурой) компонентов, образующих эти растворы. Основной недостаток расчета по методу Льюиса заключается в том, что изменения значений термодинамических функций (при $P, T = \text{const}$) недостаточно чувствительны к межмолекулярному взаимодействию в растворах [9].

Для установления связи термодинамических функций с молярными (структурными) свойствами компонентов растворов, значения термодинамических функций были рассчитаны с использованием стандарта идеального газа, взятого при температуре (Т), объеме (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), «связной» энергии (TS^r), внутренней энергии (U^r) ММВ имеем [2, 3, 9]:

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

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

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

где \bar{p}_i , x_i – парциальное давление и мольная доля i -компонента в растворе; H_x – мольная энтальпия испарения раствора состава x_i ; P_x, V_x – давление насыщенного пара и мольный объем раствора состава x_i ; R – газовая постоянная; T – температура, К. По уравнениям (4,5,6) рассчитаны значения A^r , U^r , TS^r для растворов систем. Значения U^r растворов систем возрастают с увеличением молярной массы и концентрации сложного эфира в растворах.

Для растворов систем наблюдается симбатный ход изотерм $U^r = f(x)$ и $S^r = f(x)$ (рис. 1, 2), что может быть объяснено близостью механизмов структурирования растворов систем.

Для растворов систем наблюдается симбатный ход изотерм $U^r = f(x)$ и $S^r = f(x)$ (рис. 1, 2), что может быть объяснено близостью механизмов структурирования растворов систем. Возрастание значений «связной» энергии TS^r вероятно связано с уменьшением плотности упаковки молекул в жидкости, что согласуется с увеличением мольных объёмов растворов систем. Наличие минимума на изотермах $A^r = f(x)$ для растворов систем пропанол-2 – метилпропаноат, пропанол-2 – этилпропаноат означает, что при данном составе межмолекулярное взаимодействие в растворах слабее, чем при любом другом составе (рис. 3), что согласуется с появлением азеотропов в растворах систем.

Значения энергии Гельмгольца (A^r) для растворов постоянных мольных концентраций оказались (как и в случае растворов пропанол-2 – н-алкилпропаноат) экспоненциально зависящими от молярной массы (M) (числа групп $-CH_2-$ в эфирной части молекулы) н-алкил-2-метилпропаноата (рис. 4). Экспоненциальная зависимость величины A^r для растворов постоянного мольного состава может быть объяснена «подобием структур» таких растворов, описываемых корреляционными функциями распределения [10]. Если такое «подобие структур» существует, то эта закономерность должна отразиться на объёмных свойствах растворов систем, что согласуется с линейным возрастанием мольных объёмов (V) для растворов систем постоянных мольных концентраций (таблица 1).

Анализом данных установлено, что для растворов постоянных мольных концентраций, коэффициенты в изотермах $A^r = k \cdot e^{b \cdot M}$ в свою очередь закономерно зависят от состава систем: k – по экспоненциальной зависимости, b – по линейной зависимости.

Установленные закономерности позволили предложить уравнение, связывающее энергию Гельмгольца с молярной массой и концентрацией компонента при $T = 353.15$ К:

$$A^r = 6128.1 \cdot e^{(0.97327 \cdot X + (-8.1826 \cdot 10^{-3} \cdot X + 7.9987 \cdot 10^{-3}) \cdot M)}, \quad (7)$$

при $T = 343.15$ К:

$$A^r = 6461.9 \cdot e^{(0.96525 \cdot X + (-8.407 \cdot 10^{-3} \cdot X + 7.8561 \cdot 10^{-3}) \cdot M)}, \quad (8)$$

при $T = 333.15$ К:

$$A^r = 6810.1 \cdot e^{(0.95749 \cdot X + (-7.9029 \cdot 10^{-3} \cdot X + 7.7104 \cdot 10^{-3}) \cdot M)}, \quad (9)$$

где: X – мольная доля н-пропанола в растворе, M – молекулярная масса н-алкил-2-метилпропаноата. Уравнения (7, 8, 9) описывают энергию Гельмгольца A^r растворов систем с точностью менее 1% относительного.

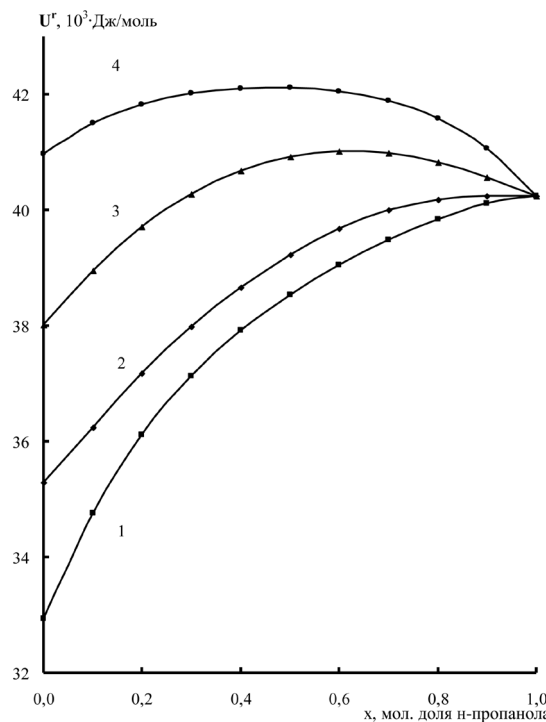


Рис. 1. Зависимость внутренней энергии (U^r) для растворов систем при $T = 353,15$ К. Обозначения: 1 – н-пропанол – метил-2-метилпропаноат; 2 – н-пропанол – этил-2-метилпропаноат; 3 – н-пропанол – пропил-2-метилпропаноат; 4 – н-пропанол – бутил-2-метилпропаноат

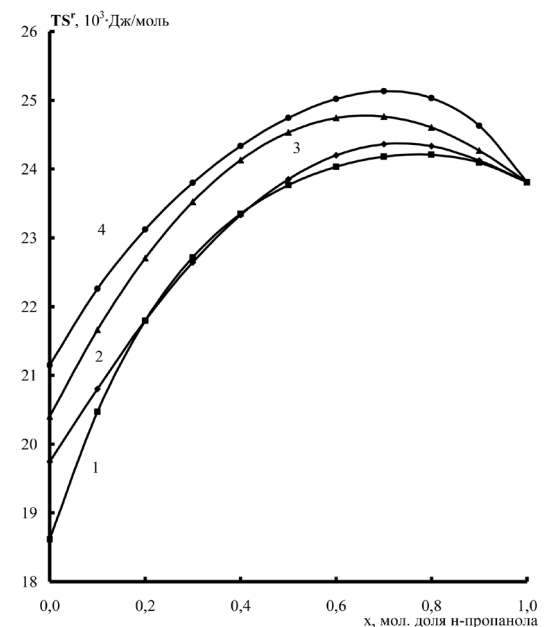


Рис. 2. Зависимость «связной» энергии (TS^r) для растворов систем при $T = 353,15$ К. Обозначения: см. Рис.1.

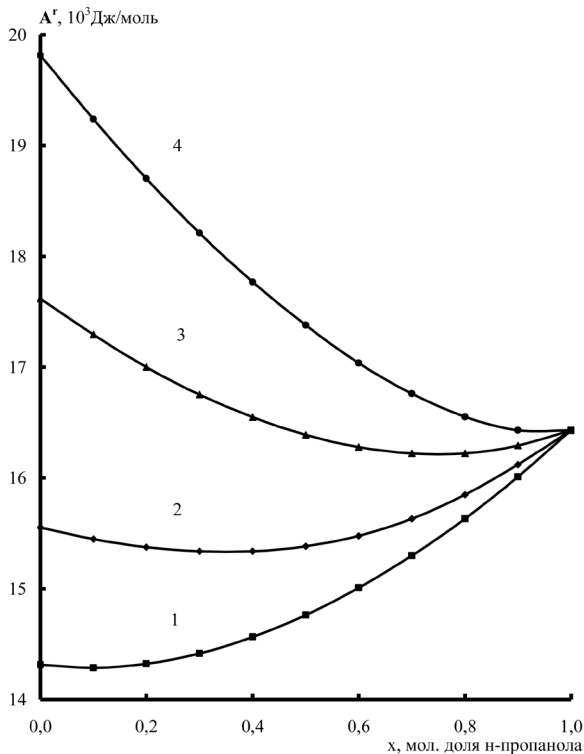


Рис. 3. Зависимость энергии Гельмгольца (A^r) для растворов систем при $T = 353$ К. Обозначения: см. Рис.1.

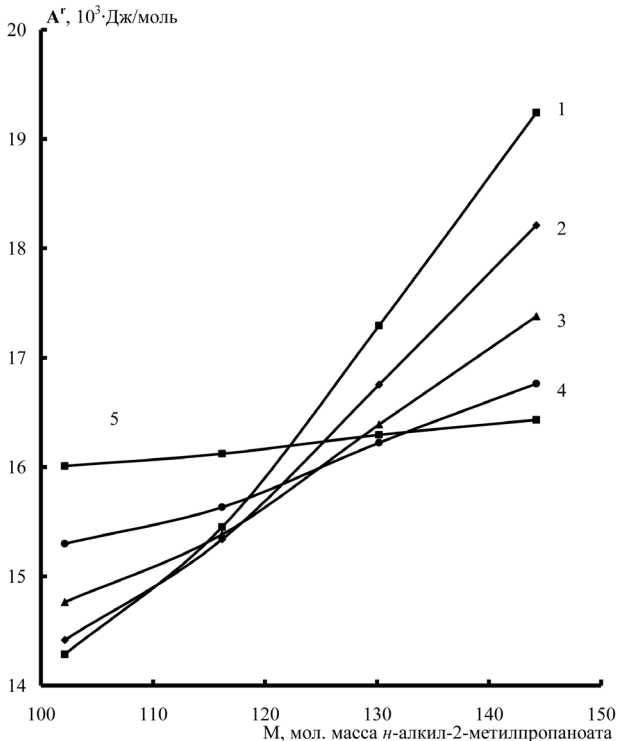


Рис. 4. Зависимость энергии Гельмгольца (A^r) от молярной массы (M) n -алкил-2-метилпропаноата (M) для растворов постоянных молярных концентраций n -пропанол– n -алкил-2-метилпропаноата, $T = 353$ К: 1 – 0.1; 2 – 0.3; 3 – 0.5; 4 – 0.7; 5 – 0.9 мол. долей n -пропанола

Рассмотренные выше термодинамические функции характеризуют межмолекулярное взаимодействие одновременно всех молекул в растворе. Для установления величины вклада молекул компонента в межмолекулярное взаимодействие в растворах были рассчитаны значения парциальных молярных энергий Гельмгольца (\bar{A}_i) [9]:

$$\bar{A}_i^r = \left(\frac{\partial A^r}{\partial x_i} \right)_{T,P}, \quad (10)$$

С учетом уравнения Гиббса:

$$x_1 RT d \ln \bar{f}_1 + x_2 RT d \ln \bar{f}_2 - V dp = 0, \quad (11)$$

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_1 мол. долей получим:

$$\bar{A}_i^r = \left(\frac{\partial A^r}{\partial x_i} \right)_{T,p,j} = RT \ln \frac{x_i RT}{\bar{f}_i V} - RT \frac{\bar{V}_i}{V} + p \bar{V}_i, \quad (12)$$

где \bar{V}_i, \bar{f}_i - соответственно парциальный мольный объем и фугитивность i -го компонента в растворе состава x_1 мол. долей; V, p - мольный объем и давление насыщенного пара раствора.

Для избыточной парциальной энергии Гельмгольца i -го компонента раствора состава x_1 при $p, T = \text{const}$ имеем:

$$\begin{aligned} \bar{A}_i^E &= A_i^r - \bar{A}_i^r = RT \ln \gamma_i - \\ &- RT \left(\ln \frac{V_i}{V} - \frac{\bar{V}_i}{V} + 1 \right) + P_i V_i - P \bar{V}_i, \end{aligned} \quad (13)$$

где γ_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_1 мол. долей.

Значения \bar{A}_i для молекул n -пропанола в растворах меняется незначительно (рис. 5). Для молекул n -алкил-2-метилпропиноата величина (рис. 6) \bar{A}_i дискретно возрастает с увеличением молярной массы сложного эфира, свидетельствуя о дискретном увеличении энергетического вклада его молекул в межмолекулярное взаимодействие в растворах систем.

Установленные закономерности (рис. 5, 6) подтверждают правомерность идеи, лежащей в основе “групповых моделей растворов”, которые представляют молекулы в виде совокупности хи-

Термодинамические свойства растворов *n*-пропанол - *n*-алкил-2-метилпропаноат при 353 К.

X	Y	P, кПа	$V_m \cdot 10^{-4}$	A_1^r , кДж/моль	\bar{A}_1 , кДж/моль	\bar{A}_2 , кДж/моль	H, кДж/моль	U_r , кДж/моль
н-пропанол - метил-2-метилпропаноат при T=353,15 К								
1.0000	1.0000	50.47	0.7961	16.43	16.43	0.000	43.2	40.2
0.9000	0.7948	57.41	0.8409	16.01	16.41	12.39	43.0	40.1
0.8000	0.6625	62.43	0.8853	15.63	16.34	12.78	42.8	39.8
0.7000	0.5654	66.09	0.9296	15.30	16.23	13.12	42.4	39.5
0.6000	0.4873	68.74	0.9740	15.01	16.08	13.40	42.0	39.0
0.5000	0.4198	70.58	1.018	14.76	15.88	13.65	41.5	38.5
0.4000	0.3575	71.74	1.063	14.56	15.62	13.86	40.8	37.9
0.3000	0.2952	72.18	1.107	14.41	15.28	14.04	40.1	37.1
0.2000	0.2254	71.80	1.151	14.32	14.87	14.19	39.0	36.1
0.1000	0.1368	70.26	1.196	14.29	14.33	14.28	37.7	34.8
0.0000	0.0000	66.70	1.240	14.31	0.000	14.31	35.9	32.9
н-пропанол - этил-2-метилпропаноат при T=353.15 К								
1.0000	1.0000	50.47	0.7961	16.43	16.43	0.000	43.2	40.2
0.9000	0.8697	52.13	0.8601	16.12	16.43	13.35	43.1	40.2
0.8000	0.7754	53.05	0.9247	15.85	16.34	13.87	43.0	40.1
0.7000	0.7000	53.33	0.9893	15.63	16.20	14.29	42.9	40.0
0.6000	0.6454	53.02	1.054	15.48	15.97	14.74	42.7	39.7
0.5000	0.5853	52.13	1.118	15.38	15.72	15.04	42.3	39.3
0.4000	0.5166	50.67	1.183	15.34	15.46	15.25	41.7	38.7
0.3000	0.4343	48.58	1.248	15.34	15.20	15.39	40.9	38.0
0.2000	0.3313	45.80	1.312	15.37	14.92	15.49	40.0	37.1
0.1000	0.1948	42.18	1.377	15.45	14.63	15.54	39.1	36.2
0.0000	0.0000	37.60	1.441	15.55	0.000	15.55	38.2	35.3
н-пропанол - <i>n</i> -пропил-2-метилпропаноат при T=353.15 К								
1.0000	1.0000	50.47	0.7961	16.43	16.43	0.000	43.2	40.2
0.9000	0.9412	48.60	0.8775	16.29	16.40	15.35	43.5	40.5
0.8000	0.8928	46.64	0.9594	16.22	16.29	15.94	43.7	40.8
0.7000	0.8494	44.52	1.041	16.22	16.13	16.42	43.9	41.0
0.6000	0.8058	42.16	1.123	16.28	15.94	16.79	44.0	41.0
0.5000	0.7580	39.49	1.205	16.39	15.71	17.07	43.9	40.9
0.4000	0.7014	36.42	1.287	16.55	15.45	17.28	43.6	40.7
0.3000	0.6287	32.84	1.369	16.75	15.15	17.44	43.2	40.3
0.2000	0.5252	28.53	1.451	17.00	14.83	17.54	42.6	39.7
0.1000	0.3539	23.20	1.533	17.29	14.49	17.60	41.9	38.9
0.0000	0.0000	16.59	1.615	17.62	0.000	17.62	41.0	38.0
н-пропанол - <i>n</i> -бутил-2-метилпропаноат при T=353.15 К								
1.0000	1.0000	50.47	0.7961	16.43	16.43	0.000	43.2	40.2
0.9000	0.9719	47.49	0.8961	16.43	16.36	17.07	44.0	41.1
0.8000	0.9504	44.61	0.9951	16.55	16.22	17.90	44.5	41.6
0.7000	0.9300	41.62	1.094	16.76	16.03	18.48	44.8	41.9
0.6000	0.9080	38.44	1.193	17.04	15.80	18.90	45.0	42.1
0.5000	0.8823	34.94	1.292	17.38	15.55	19.21	45.1	42.1
0.4000	0.8496	31.06	1.391	17.77	15.26	19.44	45.0	42.1
0.3000	0.8036	26.61	1.490	18.21	14.94	19.62	44.9	42.0
0.2000	0.7290	21.40	1.589	18.70	14.58	19.73	44.8	41.8
0.1000	0.5736	15.03	1.688	19.24	14.20	19.80	44.4	41.5
0.0000	0.0000	7.10	1.787	19.81	0.000	19.81	43.9	41.0

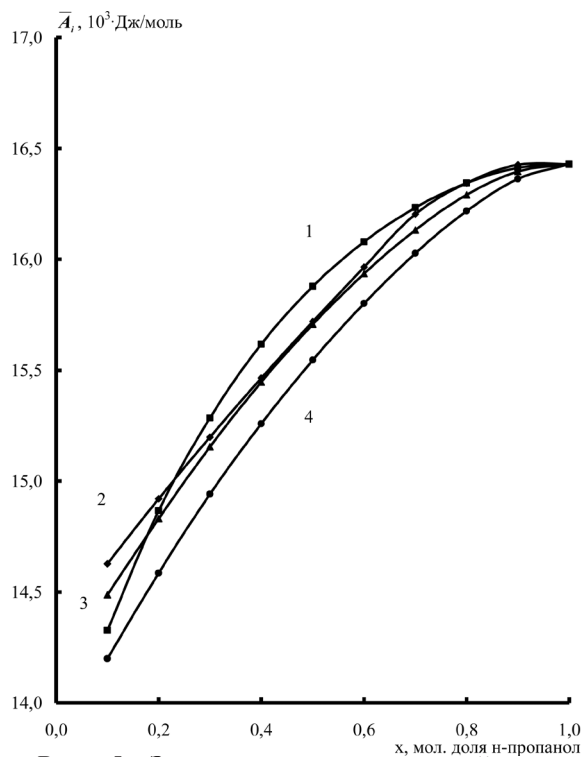


Рис. 5. Зависимость парциальной энергии

Гельмгольца (\bar{A}_i) н-пропанола от состава систем при $T = 353$ К. Обозначения: см. рис.1.

мических групп, дающих аддитивные вклады в термодинамические свойства растворов [1].

Уравнение (13) позволяет переходить без потери точности от термодинамических функций рассчитанных по стандарту идеального газа к термодинамическим функциям рассчитанным по стандарту идеального раствора. Отметим, что

между величинами \bar{A}_i^A и $RT \ln \gamma_i$ (широко используемой для оценки межмолекулярного взаимодействия в растворах) наблюдаются различие, связанное с объёмными эффектами взаимодействия. Это различие учитывается тремя последними членами уравнения (13).

ВЫВОДЫ

1. Растворы изученных систем обладают значительными положительными отклонениями от закона Рауля. Растворы систем н-пропанол – метил-2- метилпропаноат, н-пропанол – этил-2-метилпропаноат азеотропны – растворы остальных систем – зеотропны. Возрастание молярной массы сложного эфира «обогащает» паровую фазу систем н-пропанолом. Повышение температуры увеличивает содержание н-пропанола в паровой фазе систем и азеотропных растворах – как компонента, обладающего большей молярной теплотой испарения.

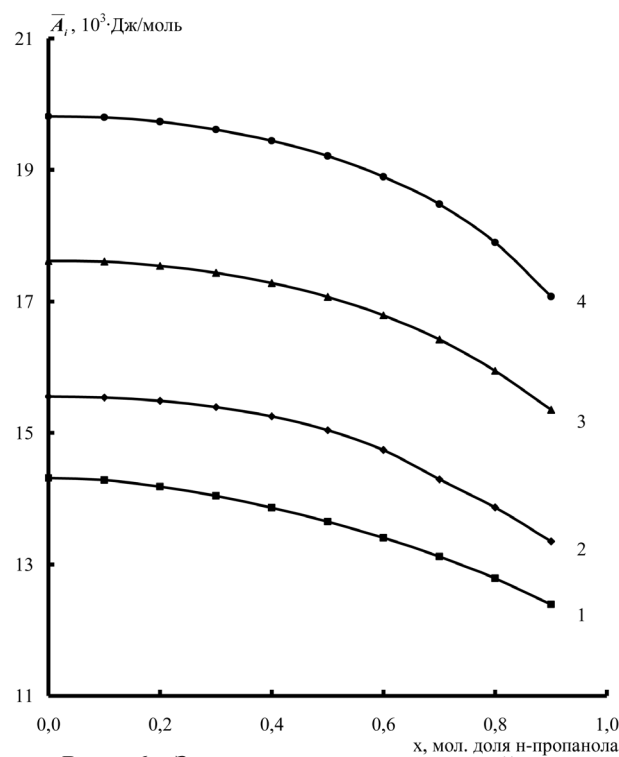


Рис. 6. Зависимость парциальной энергии

Гельмгольца (\bar{A}_i) алкил-2-метилпропаноата от состава систем, при $T = 353$ К: Обозначения: см. рис.1.

2. Значения энергии Гельмгольца (A^r) для растворов постоянного мольного состава, образованных н-пропанолом и веществами гомологического ряда н-алкил-2-метилпропаноатов, экспоненциально зависят от молярной массы сложного эфира. Получено уравнение, связывающее значения энергии Гельмгольца с концентрацией и молярной массой компонента раствора с точностью 1% относительного. Полученное уравнение позволяет прогнозировать термодинамические свойства растворов неизученных бинарных систем, используя свойства чистых компонентов и всего двух растворов одинаковой мольной концентрации.

3. Вклады межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамических функций растворов необходимо оценивать с использованием стандарта идеального газа, взятого при составе и температуре жидкой смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морачевский А.Г. Термодинамика равновесия жидкость-пар / А.Г. Морачевский [и др.] — Л.: Изд-во Химия, 1989. — 342с.
2. Сунцов Ю.К. Термодинамические функции жидких н-алкилпропаноатов и их бинарных смесей / Ю.К Сунцов //Журн. физ. химии. — 2002. —

Т. 76, №5. — С. 838-840.

3. Сунцов Ю.К. Фазовые равновесия жидкость-пар и термодинамические свойства бинарных растворов *n*-алкилбензолов / Ю.К Сунцов // Журн. физ. химии. — 2008. — Том 82, №4. — С. 625-630.

4. Yu. Suntsov. Legitimacies change of properties of binary systems on an example of solutions formed by *n*-alcohols and complex ethers of organic acids. / Yu. Suntsov. — Thermodynamics 2003. University of Cambridge. U.K., 2003. — С. 99.

5. Сунцов Ю.К., Горюнов В.А. Закономерности изменения термодинамических свойств бинарных растворов *n*-алкилпропаноатов/ Ю.К. Сунцов, В.А. Горюнов // Журнал “Вестник Воро-

нежского Гос. Университета”. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2009, № 1. — С. 42-47.

6. Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др. Химия нефти/ И.Ю. Батуева, А.А. Гайле, Ю.В. Поконова — Л.: Изд-во Химия, 1984. — 360 с.

7. Кейл Б. Лабораторная техника органической химии./ Б. Кейл — М.: Изд-во Мир, 1967. — 750 с.

8. Справочник химика. Т.2. — Л.: Госхимиздат. 1963. — 1168с.

9. Рудаков Е.С. Молекулярная, квантовая и эволюционная термодинамика/ Е.С.Рудаков. — Донецк: Изд-во Донецкого ун-та, 1998. — 139с.

10. Скрышевский А. Структурный анализ жидкостей/ А.Скрышевский. — М.:Изд. Высшая школа, 1971. — 254 с.

Сунцов Юрий Константинович — д. х. н., профессор физической и аналитической химии Воронежской государственной технологической академии; e-mail: jsyntsov2009@rambler.ru

Suntsov Yuri K. — professor of chair physical and analytical chemistry, doctor of chemistry, Voronezh State Technological Academy; e-mail: jsyntsov2009@rambler.ru

Горюнов Василий Александрович — аспирант кафедры физической и аналитической химии Воронежской государственной технологической академии; e-mail: goryunov_vrn@mail.ru

Goryunov Vasilii A. — Postgraduate Department of Physical and Analytical Chemistry, Voronezh State Technological Academy; e-mail: goryunov_vrn@mail.ru