

РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ, ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

© А. П. Шевчик¹, А. И. Сусанин^{2,3,*}, Ю. Э. Зевацкий^{1,2,3}

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

² АО «Новбытхим»,

188300, г. Гатчина, ул. Железнодорожная, д. 45

³ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18

* E-mail: drsusanin@yandex.ru

Поступила в Редакцию 13 августа 2019 г.

После доработки 6 февраля 2023 г.

Принята к публикации 6 февраля 2023 г.

Рассмотрена возможность практического применения модели растворов неэлектролитов, основанной на равновесных процессах гомо- и гетероассоциации. С учетом только симметричной сольватации для растворов бинарных смесей определены расчетные значения плотности, показателя преломления и давления паров над раствором в зависимости от состава, а также значения констант сольватации K , значения изменений мольного объема (ΔV), показателя преломления (Δn) и давления паров над раствором (ΔP) при сольватации. На основании данных о плотности чистых компонентов, рассчитанных констант сольватации и значений изменения мольного объема (ΔV) определены значения зависимости плотности бинарных смесей от их составов. Отклонение вычисленных значений плотности от экспериментальных составляет 0.05–1.67% в зависимости от состава бинарной смеси, что свидетельствует о возможности практического применения рассматриваемой модели растворов неэлектролитов.

Ключевые слова: растворы неэлектролитов; моделирование; сольватация; плотность; показатель преломления; давление пара

DOI: 10.31857/S0044461822100012; EDN: AVKAYE

В химико-технологических процессах, как правило, используются бинарные и многокомпонентные растворы. Поведение таких растворов не подчиняется законам идеальных смесей, в связи с чем при проведении инженерных расчетов требуется значительное количество справочных данных о поведении бинарных и многокомпонентных смесей в зависимости от состава.

К настоящему времени разработаны различные математические модели, описывающие растворы

неэлектролитов [1–5]. Такие модели могут быть использованы для расчета значений физико-химических параметров бинарных растворов [5].

Знак числового значения некоторых термодинамических параметров бинарной системы может меняться на противоположный при изменении состава компонентов в бинарной смеси. Например, инверсия знака теплового эффекта смешения наблюдается в системе уксусная кислота–хлороформ при содержании уксусной кислоты более 20 мас%. Математическое

моделирование поведения таких смесей достаточно сложно. Таким образом, разработка новых моделей, описывающих свойства растворов неэлектролитов, с целью повышения точности соответствия экспериментальным данным является актуальной задачей.

Цель работы — верификация математической модели сольватации в растворах неэлектролитов, основанной на равновесных процессах гомо- и гетероассоциации, для расчета физико-химических параметров бинарных растворов, таких как давление паров над раствором, показатель преломления и плотность бинарных растворов.

Экспериментальная часть

Теоретические основы предлагаемой модели сольватации подробно описаны в работе [6]. В данной работе на основе модели сольватации неэлектролитов рассчитаны значения давлений насыщенных паров над бинарными растворами P^{th} , значения плотности ρ^{th} и показателя преломления n^{th} в зависимости от состава.

Экспериментальные значения плотности растворов определяли при температуре 25°C с точностью $\pm 0.01^\circ\text{C}$ на плотномере DMA 5000 M (Anton Paar GmbH). Плотномер был откалиброван по деионизированной воде, полученной на деионизаторе «Водолей» (НПП «Химэлектроника»). Погрешность составляла менее 0.01 мас%.

Бинарные смеси трихлорметан–уксусная кислота и ацетон–тетрахлорметан готовили весовым методом смешения чистых растворителей, используя аналитические весы МВ-210А (ООО «Сартогосом») с точностью до ± 0.0002 г. Растворители: трихлорметан, тетрачлорметан, уксусная кислота и ацетон (все х.ч., ООО «НеваРеактив») — использовали без дополнительной очистки.

Расчетное значение давления пара бинарной смеси зависит от значений давления насыщенных паров чистых компонентов, состава раствора (мольной доли компонента x), константы сольватации (K), значения изменения давления пара при сольватации ΔP (где ΔP равен сумме гипотетических давлений насыщенных паров сольватированных молекул за вычетом суммы давлений насыщенных паров чистых компонентов) и числа сольватации g — в случае несимметричной сольватации.

Обработка экспериментальных значений давления насыщенных паров растворов от состава (x), представляющая собой минимизацию отклонений расчетных значений $P^{\text{th}}(x, K, \Delta P)$ от экспериментальных $P^{\text{exp}}(x)$ нелинейным методом наименьших квадратов

(процедура обработки подробно описана в [6]), позволила получить значения K и ΔP для 53 бинарных растворов. Расчеты проводили с использованием программного пакета Mathcad. Экспериментальные значения давления пара бинарных растворов $P^{\text{exp}}(x)$ определены ранее в работах [7–36]. Результаты расчетов, включая значения статистических параметров, характеризующих расхождение $P^{\text{th}}(x_i)$, рассчитанных по найденным K и ΔP , с данными экспериментов $P^{\text{exp}}(x_i)$, приведены в табл. 1. Значения относительных дисперсий σ рассчитывали по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^I \left(\frac{F^{\text{exp}}(x_i) - F^{\text{th}}(x_i)}{F^{\text{exp}}(x_i)} \right)^2}{N - 1}}, \quad (1)$$

где N — общее число данных в экспериментальной зависимости плотности раствора от состава; i — порядковый номер экспериментального данного; F — физический параметр: давление насыщенного пара (P), плотность (ρ) или показатель преломления раствора (n).

Значение первого момента ошибки (M) рассчитывали в относительных единицах:

$$M = \frac{1}{N} \sum_i^I \left(\frac{F^{\text{exp}}(x_i) - F^{\text{th}}(x_i)}{F^{\text{exp}}(x_i)} \right). \quad (2)$$

Обсуждение результатов

Расчет по предложенной модели с учетом симметричной сольватации (при $g = 1$) позволяет получать близкие к экспериментальным (табл. 1) значения (среднее значение относительной дисперсии 4.68%, медиана 2.7% для 53 бинарных смесей). Минимальное значение относительной дисперсии, характеризующей расхождение между экспериментальными и рассчитанными значениями, у системы бензол–циклогексан (см. рисунок, *a*). Следует отметить, что использование несимметричной модели сольватации приводит к улучшению сходимости экспериментальных и теоретически рассчитанных значений (среднее значение $\sigma = 1.25\%$, медиана 0.7%).

Подобно процедуре обработки экспериментальных значений давления насыщенного пара бинарных растворов от состава была проведена обработка экспериментальных значений плотности и показателя преломления. Предварительный анализ моделей для описания механической плотности и показателя преломления бинарной смеси показал, что в предлагаемой модели достаточно учесть только симметричную сольватацию.

Таблица 1
 Параметры бинарных растворов неэлектролитов, рассчитанные исходя из экспериментальных (литературных) данных зависимости давления пара от состава

Бинарная смесь	Литературный источник*	Температура T , °С	Рассчитанные значения				отношение первого момента ошибки к относительной дисперсии $ M/\sigma$
			константа сольватации K	изменение давления насыщенного пара при сольватации ΔP	относительная дисперсия σ , %	первый момент ошибки M , %	
Ацетон–2-пропанол	[7]	25.0	0.059	45.65	4.70	11.33	0.24
Ацетон–циклогексан	[7]	25.0	0.48	64.67	6.20	5.084	0.08
Ацетон–бензол	[8]	25.0	0.051	42.83	4.00	9.000	0.23
Бензол–циклогексан	[9]	30.0	0.43	10.92	0.20	0.17	0.08
Ацетон–диметилсульфоксид	[10]	25.0	0.49	14.84	7.40	22.94	0.31
Уксусная кислота–хлороформ	(1)	25.0	0.13	30.39	2.20	9.55	0.43
Ацетонитрил–дихлорметан	[11]	25.0	0.11	7.63	1.10	3.40	0.31
Вода–диметилформамид	[12]	25.0	0.062	1.67	0.80	-0.43	-0.05
Вода–ацетонитрил	[13]	30.0	0.027	110.26	15.80	23.54	0.15
Пропанол–1-гептан	[14]	25.0	0.0107	77.23	6.20	7.94	0.13
1,3-Дихлорпропан–гексан	[15]	25.0	0.11	46.37	14.30	34.606	0.24
Тетрагидрофуран–циклогексан	[16]	25.0	0.53	14.26	0.90	0.75	0.08
1,4-Дихлорбутан–гексан	[15]	25.0	3.53	16.91	12.00	25.44	0.21
Тетрахлорметан–1,2-дихлорэтан	[17]	30.0	0.099	24.89	1.10	2.068	0.19
Бензол–хлорбензол	[18]	25.0	0.14	0.41	0.40	2.044	0.51
Бензол–гексан	[19]	25.0	0.11	22.09	1.70	1.45	0.09
Бензол–гептан	[20]	25.0	0.079	13.709	0.90	0.33	0.04
Бензол–октан	[21]	25.0	4.55	3.74	2.00	3.50	0.18
Ацетон–циклогексанол	[22]	25.0	0.054	55.60	13.90	48.37	0.35
Ацетон–циклопентанол	[23]	25.0	8.83	3.22	1.60	-4.560	-0.29
Диэтиламин–ацетон	[24]	25.0	0.26	33.903	0.80	-0.67	-0.084
Диэтиламин–ацетонитрил	[24]	25.0	0.075	75.41	5.20	9.98	0.19
Бензол–этанол	[25]	25.0	0.028	90.12	2.00	3.82	0.19
Бензол–метанол	[26]	25.0	0.19	71.76	11.80	46.73	0.40
Бензол–1-пропанол	[26]	25.0	0.043	50.39	8.80	18.74	0.21
Гексан–1-пропанол	[26]	25.0	0.013	185.18	14.10	31.302	0.22

Таблица 1 (продолжение)

Бинарная смесь	Литературный источник*	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Расчитанные значения					отношение первого момента ошибки к относительной дисперсии $ M /\sigma$
			константа сольватации K	изменение давления насыщенного пара при сольватации ΔP	относительная дисперсия $\sigma, \%$	первый момент ошибки $M, \%$		
Хлорбензол–этанол	[18]	25.0	0.021	45.59	19.70	40.19	0.20	
Хлорбензол–нитрометан	[18]	25.0	0.015	27.50	6.20	4.84	0.08	
Нитрометан–этанол	[27]	25.0	0.0095	92.96	6.20	7.56	0.12	
Метанол–нитрометан	[27]	25.0	0.047	66.040	11.80	24.072	0.20	
Дихлорметан–нитрометан	[24]	25.0	0.35	28.83	4.00	14.640	0.37	
Дихлорметан–хлорбензол	[24]	25.0	5.95	1.26	0.80	3.38	0.42	
Ацетонитрил–нитрометан	[28]	25.0	0.013	0.15	0.30	0.93	0.31	
Этилацетат–нитрометан	[28]	25.0	0.106	4.72	2.10	5.019	0.24	
Метанол–дихлорметан	[11]	25.0	0.25	123.69	2.70	1.809	0.07	
Хлорбензол–хлорбутан	[18]	25.0	0.019	2.28	0.70	2.57	0.37	
Ацетон–этанол	[29]	32.0	0.085	53.88	3.80	8.056	0.21	
Гексан–этанол	[25]	25.0	0.013	241.63	8.20	14.84	0.18	
Ацетон–нитрометан	[28]	25.0	16.63	-1.83	0.30	0.32	0.11	
Дихлорметан–бензол	[24]	25.0	1.42	-3.83	0.80	-2.34	-0.29	
Дихлорметан–толуол	[24]	25.0	0.68	-6.50	2.20	-8.82	-0.40	
Этилацетат–дихлорметан	[11]	25.0	5.89	-19.76	3.60	-12.28	-0.34	
Ацетон–дихлорметан	[11]	25.0	3.98	-21.54	0.70	-0.83	-0.12	
Ацетон–хлороформ	[30]	25.0	4.74	-18.207	2.90	-2.12	-0.07	
Хлороформ–диметилсульфоксид	[31]	25.0	8.045	-15.19	9.50	19.10	0.20	
Вода–диметилсульфоксид	[32]	25.0	6.30	-2.25	2.70	2.38	0.09	
Пиридин–метанол	[33]	25.0	4.93	-1.63	0.70	0.20	0.03	
2-Метилпиридин–метанол	[33]	25.0	2.16	-3.62	2.00	-4.280	-0.21	
Тетрахлорметан–1,4-диметилбензол	[34]	30.0	8.33	-0.91	2.20	-6.75	-0.31	
Гексан–трибутиламин	[35]	25.0	0.83	-1.35	1.90	-0.89	-0.05	
Диэтиламин–метанол	[24]	25.0	2.67	-18.73	7.20	-13.32	-0.19	
Бензол–хлороформ	[8]	25.0	0.050	-9.54	1.40	-2.16	-0.15	
Тетрахлорметан–1-пропанол	(1)	20.0	0.12	34.62	3.60	3.13	0.09	

* (1) — <http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE%20Chloroform%3BAcetic%20acid.php>

Таблица 2
 Параметры бинарных растворов неэлектролитов, рассчитанные исходя из экспериментальных (литературных) данных зависимости плотности от состава

Бинарная смесь	Литературный источник	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Рассчитанные значения				отношение первого момента ошибки к относительной дисперсии $ M /\sigma$
			константа сольватации K	изменение мольного объема при сольватации $\Delta V, \text{мл-моль}^{-1}$	относительная дисперсия $\sigma, \%$	первый момент ошибки $M, 0/00$	
Анизол–бензол	[36]	20	0.032	0.46	0.025	-0.038	-0.15
Анизол–метилбензол	[36]	20	0.062	-0.46	0.007	-0.0094	-0.14
Анизол–этилбензол	[36]	20	9.39	-0.29	0.004	-0.011	-0.27
Анизол–пропилбензол	[36]	20	2.75	-0.92	0.009	0.0061	0.072
Ацетон–1-пропанол	[37]	25	0.860	-0.230	0.029	0.020	0.069
Ацетон–бензол	[38]	25	0.75	-0.40	0.011	-0.0108	-0.093
Бензол–циклогексан	[39]	25	1.83	2.58	0.035	-0.0305	-0.088
Ацетон–уксусная кислота	[40]	25	1.17	-2.73	0.041	0.0850	0.207
Бензол–уксусная кислота	[41]	25	2.011	2.97	0.074	-0.026	-0.036
Ацетонитрил–1-пропанол	[42]	25	0.98	0.28	0.058	0.0007	0.0012
Ацетон–диметилсульфоксид	[43]	25	0.76	-2.36	0.05	0.11	0.24
Диметилсульфоксид–уксусная кислота	[44]	25	0.95	-3.89	0.29	0.067	0.023
Диметилформамид–бензол	[45]	25	2.12	-1.603	0.063	0.0026	0.0042
1-Пропанол–2-пропанол	[46]	25	0.47	-0.12	0.008	0.0034	0.043
Ацетон–этиленгликоль	(1)	25	0.66	-4.63	0.12	0.083	0.069
2-Пропанол–этиленгликоль	(1, с. 294)	25	0.55	-2.20	0.14	0.056	0.039
Ацетон–метанол	(1, с. 237)	25	0.15	-1.85	0.26	0.27	0.105
Ацетон–2.5-гександион	[47]	25	3.40	-1.28	0.049	-0.044	-0.091
2.5-Гександион–2-пропанол	[47]	25	1.64	6.79	0.24	0.035	0.015
Ацетон–сероуглерод	[48]	25	0.72	4.509	0.30	-0.606	-0.203
Сероуглерод–бензол	(1, с. 97)	25	1.33	1.99	0.102	-0.26	-0.25
Ацетон–гексан	[49]	25	1.03	4.16	0.209	-0.41	-0.20
Гексан–2-пропанол	[50]	25	7.65	1.53	0.15	-0.12	-0.076
Ацетон–гептан	[38]	25	1.107	5.067	0.043	-0.00010	-0.0002
Гептан–этанол	(1, с. 271)	25	0.321	2.70	0.03	-0.0085	-0.033
Ацетон–дихлорметан	(1, с. 123)	25	2.15	0.24	0.049	-0.065	-0.13

Таблица 2 (продолжение)

Бинарная смесь	Литературный источник	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Расчитанные значения					отношение первого момента ошибки к относительной дисперсии $ M /\sigma$
			константа сольватации K	изменение мольного объема при сольватации $\Delta V, \text{мл}\cdot\text{моль}^{-1}$	относительная дисперсия $\sigma, \%$	первый момент ошибки $M, 0/00$		
Дихлорметан-1-пропанол	[51]	25	1.106	0.015	0.33	0.72	0.22	
Ацетон-тетрахлорметан		25	0.88	-0.64	0.09	-0.0307	-0.034	
Ацетонитрил-тетрахлорметан	[52]	25	6.14	-0.37	0.063	-0.19	-0.30	
Ацетон-толуол	[53]	25	0.62	-0.84	0.039	0.12	0.307	
Хлороформ-толуол	[54]	25	2.00	-0.24	0.046	0.18	0.40	
Ацетон-хлороформ	[44]	25	0.98	0.17	0.14	-0.022	-0.015	
Хлороформ-диметилсульфоксид	(1, с. 105)	25	1.00	-0.35	0.242	0.049	0.02	
Этанол-тетрахлорметан	(1, с. 51)	25	1.48	-0.69	0.022	-0.43	-0.201	
Ацетонитрил-хлороформ	(1, с. 102)	25	2.003	0.94	0.30	-0.98	-0.33	
Хлороформ-тетрахлорметан	[55]	25	2.109	0.68	0.012	-0.0106	-0.087	
Уксусная кислота-хлороформ		25	1.470	1.530	0.067	-0.17	-0.25	
Уксусная кислота-тетрахлорметан	(1, с. 48)	20	2.28	1.25	0.20	0.69	0.34	
Ацетонитрил-2-пропанол	[56]	20	2.15	0.105	0.092	-0.15	-0.17	
Ацетонитрил-дихлорметан	[57]	25	1.18	5.76	0.20	-0.306	-0.15	
Диметилсульфоксид-толуол	(1, с. 287)	25	2.13	-0.96	0.037	0.069	0.19	
Диметилсульфоксид-ацетонитрил	[44]	20	0.130	-2.50	0.13	0.029	0.023	
Вода-метанол	[58]	25	1.607	-3.66	0.046	-0.011	-0.024	
Вода-этиленгликоль	[59]	25	0.93	-0.94	0.0560	-0.049	-0.087	
Вода-диметилформамид	[16]	25	0.86	-4.820	0.18	-0.41	-0.23	
Вода-диметилсульфоксид	[17]	25	1.36	-3.820	0.18	-0.47	-0.26	
Вода-ацетонитрил	[12]	25	0.067	-5.68	0.33	-0.78	-0.23	
Тетрахлорметан-1-пропанол	[30]	20	0.301	-1.50	0.096	0.018	0.018	
Бензол-гексан	(1, с. 517)	25	1.152	2.89	0.04	-0.011	-0.254	
Бензол-гептан	(1, с. 530)	25	0.38	2.98	0.03	0.038	0.13	
Бензол-октан	(1, с. 538)	25	1.15	2.89	0.044	-0.11	-0.25	
Ацетон-этанол	(1, с. 254)	25	1.009	-0.27	0.02	0.016	0.095	
Диметилсульфоксид-этанол	(1, с. 251)	25	0.39	-1.209	0.0152	0.013	0.083	
Метанол-диметилсульфоксид	(1, с. 168)	25	0.18	-3.91	0.15	0.0039	0.0025	

Таблица 2 (продолжение)

Бинарная смесь	Литературный источник	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Расчитанные значения				отношение первого момента ошибки к относительной дисперсии $ M /\sigma$
			константа сольватации K	изменение мольного объема при сольватации $\Delta V, \text{мл}\cdot\text{моль}^{-1}$	относительная дисперсия $\sigma, \%$	первый момент ошибки $M, 0/00$	
Диметилсульфоксид–ацетонитрил	(1, с. 210)	25	0.101	-2.707	0.15	0.109	0.087
Трихлорэтилен–толуол	[60]	25	5.39	2.048	0.042	-0.063	-0.15
Трихлорэтилен–тетрахлорметан	[60]	25	6.061	2.42	0.024	-0.039	-0.16
Тетрахлорэтилен–метанол	[60]	25	0.72	1.608	0.035	-0.0052	-0.015
Тетрахлорэтилен–этанол	[60]	25	0.84	1.84	0.037	0.063	0.17
Тетрахлорэтилен–1-пропанол	[60]	25	1.13	2.009	0.03	-0.046	-0.15
Тетрахлорэтилен–2-пропанол	[60]	25	1.033	2.35	0.034	0.0086	0.025
Тетрахлорэтилен–бутанол-1	[60]	25	1.16	1.79	0.029	-0.039	-0.14
Тетрахлорэтилен–бутанол-2	[60]	25	0.98	2.00	0.025	-0.035	-0.14
Тетрахлорэтилен–ацетон	[60]	25	0.37	2.084	0.027	-0.024	-0.09
Тетрахлорэтилен–бензол	[60]	25	0.55	3.92	0.05	-0.070	-0.14
Тетрахлорэтилен–толуол	[60]	25	0.24	4.98	0.31	0.0011	0.0037
Тетрахлорэтилен–тетрахлорметан	[60]	25	1.48	3.27	0.025	0.014	0.058
Трихлорэтилен–бутанон-2	[60]	25	0.75	1.70	0.062	0.039	0.063
Трихлорэтилен–метилацетат	[60]	25	0.700	3.86	0.06	-0.063	-0.106
Трихлорэтилен–этилацетат	[60]	25	0.13	6.94	0.058	-0.11	-0.19
Тетрахлорэтилен–бутанон-2	[60]	25	2.52	1.08	0.048	0.032	0.067
Тетрахлорэтилен–метилацетат	[60]	25	0.69	3.75	0.037	-0.020	-0.054
Тетрахлорэтилен–этилацетат	[60]	25	0.93	3.52	0.066	-0.14	-0.22
1-Пропанол–диметилсульфоксид	[32]	25	0.014	-0.75	0.02	0.019	0.098
Диметилформамид–диметилсульфоксид	[32]	25	0.059	0.37	0.0059	-0.0030	-0.062
Бензол–толуол	(1, с. 524)	25	0.18	0.87	0.0092	-0.022	-0.24
Толуол–циклогексан	(1, с. 561)	25	0.68	1.907	0.11	0.0054	0.0050
Метанол–толуол	(1, с. 186)	25	0.049	-0.93	0.022	-0.015	-0.068
Гексан–толуол	(1, с. 572)	25	2.66	0.063	0.096	0.095	0.099
Бензол–ацетонитрил	(1, с. 217)	25	0.057	-14.0	0.200	-0.108	-0.054
Ацетонитрил–1-бутанол	(1, с. 216)	25	0.035	1.47	0.039	0.029	0.075
Этанол–ацетонитрил	(1, с. 210)	25	0.54	-0.104	0.078	0.0037	0.0048

Таблица 2 (продолжение)

Бинарная смесь	Литературный источник	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Расчитанные значения				отношение первого момента ошибки к относительной дисперсии $ M /\sigma$
			константа сольватации K	изменение мольного объема при сольватации ΔV , мл-моль $^{-1}$	относительная дисперсия σ , %	первый момент ошибки M , 0/00	
Ацетонитрил–метанол	(1, с. 143)	25	0.096	-1.38	0.063	-0.053	-0.084
Ацетонитрил–трихлорэтилен	(1, с. 194)	25	1.94	-0.78	0.055	-0.098	-0.18
Бензол–1-пропанол	(1, с. 346)	25	0.056	1.45	0.047	-0.0209	-0.046
Циклогексан–1-пропанол	(1, с. 348)	25	0.15	3.72	0.030	-0.00050	-0.0017
1-Пропанол–гексан	(1, с. 350)	25	0.0505	1.29	0.072	-0.086	-0.12
1-Пропанол–гептан	(1, с. 352)	25	0.23	1.76	0.049	-0.092	-0.19
1-Пропанол–метанол	(1, с. 160)	25	0.0106	1.108	0.062	-0.091	-0.15
1-Пропанол–тетрахлорметан	(1, с. 59)	25	0.13	-1.95	0.096	-0.031	-0.032
2-Пропанол–диметилсульфоксид	(1, с. 278)	25	0.39	2.26	0.066	-0.074	-0.11
Вода–ацетон	(2)	25	0.43	-5.470	0.30	-0.47	-0.16
Вода–ацетон	(2, с. 749)	25	0.47	-7.67	0.32	-0.203	-0.062
Ацетон–тетрахлорметан	эксп	25	0.88	-0.64	0.09	-0.0307	-0.034
Уксусная кислота – хлороформ	эксп	25	1.470	1.530	0.067	-0.17	-0.25

* (1) — физико-химические свойства бинарных растворителей. Справ. изд. / Г. А. Крестов, В. Н. Афанасьев, Л. С. Ефремова, Л.: Химия, 1988. 688 с;
 (2) — Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб: НПО «Профессионал», 2007. 998 с.

Примечание. Значения K и ΔV для бинарных растворов трихлорметан–уксусная кислота и ацетон–тетрахлорметан были определены на основе экспериментальных значений плотностей бинарных смесей, представленных в табл. 3.

Таблица 3

Значения плотности бинарной смеси в зависимости от ее мольного состава при 25 $^\circ\text{C}$

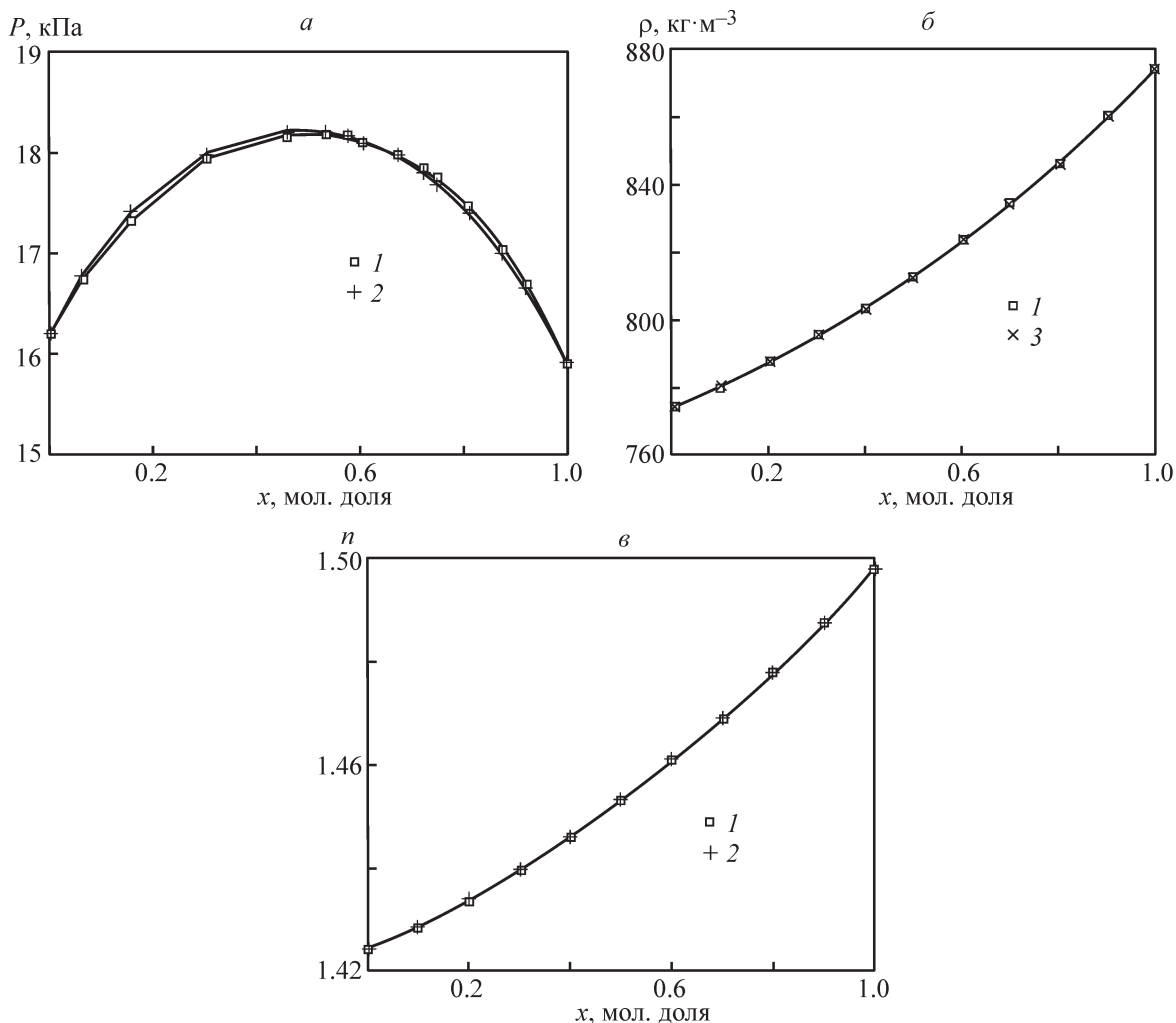
Трихлорметан–уксусная кислота	Ацетон–тетрахлорметан		
	Трихлорметан–уксусная кислота	Ацетон–тетрахлорметан	
мольная доля уксусной кислоты x	плотность ρ , г·см $^{-3}$	мольная доля тетрахлорметана x	плотность ρ , г·см $^{-3}$
0.000	1.4693	0.000	1.5839
0.200	1.4011	0.195	1.4619
0.392	1.3290	0.396	1.3189
0.512	1.2802	0.586	1.1706
0.801	1.1484	0.787	0.9962
1.000	1.0440	1.000	0.7844

Расчетное значение плотности раствора ρ^{th} зависит от значений плотности чистых компонентов, состава раствора (мольной доли компонента x), константы сольватации (K) и изменения мольного объема при сольватации ΔV . После обработки зависимости экспериментальных значений плотности растворов от состава (x) (процедура обработки и формула для расчета представлены в работе [6]) были получены значения констант сольватации K и ΔV для 95 бинарных растворов (табл. 2).

Расчетное значение показателя преломления раствора n^{th} зависит от значений показателя преломления чистых компонентов, а также от состава смеси, константы сольватации (K) и изменения показателя преломления при сольватации Δn . После обработки экспериментальных значений показателя преломления от состава смеси (x) были получены значения констант сольватации K и Δn для 32 бинарных растворов (табл. 4).

Следует отметить, что значения относительных дисперсий, полученных в результате математической обработки концентрационной зависимости давления насыщенного пара от состава, выше значений относительных дисперсий, полученных в результате математической обработки зависимостей плотности и показателя преломления бинарных смесей от состава. Так, например, относительная дисперсия для системы бензол–циклогексан составляет 0.2, 0.035 и 0.080% соответственно (см. рисунок).

Поскольку константа сольватации — величина постоянная и не зависит от значений рассчитываемого физико-химического параметра, в качестве примера для 13 бинарных смесей проведена математическая обработка экспериментальных данных значений плотности, давления пара и показателя преломления, представляющая собой минимизацию суммы отклонений расчетных значений физико-химических параметров от соответствующих экспериментальных



Зависимость экспериментальных (1) и расчетных (2, 3) значений давления пара (а), плотности (б) и показателя преломления (в) от мольного состава системы бензол–циклогексан при 30 (а) и 25°C (б, в).

Таблица 4
 Параметры бинарных растворов неэлектролитов, рассчитанные исходя из экспериментальных (литературных) данных зависимости показателя преломления от состава

Бинарная смесь	Литературный источник*	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Рассчитанные значения					отношение первого момента ошибки к относительной дисперсии $ M /\sigma$
			константа сольватации K	изменение показателя преломления при сольватации Δn	относительная дисперсия $\sigma, \%$	первый момент ошибки $M, \%$		
Ацетон–2-пропанол	(1, с. 309)	25	0.94	0.002	0.03	-0.034	-0.12	
Ацетон–диметилформамид	(1, с. 307)	20	0.010	0.14	0.30	0.460	0.15	
Ацетон–циклогексан	[38]	25	4.280	0.008	0.18	-0.100	-0.059	
Ацетон–бензол	[38]	25	0.68	0.030	0.04	-0.080	-0.19	
Ацетонитрил–1-пропанол	[42]	25	1.14	0.010	0.02	-0.007	-0.028	
Ацетон–диметилсульфоксид	[43]	25	0.71	0.013	0.07	-0.042	-0.059	
1-Пропанол–2-пропанол	(1, с. 340)	20	0.55	0.004	0.02	-0.002	-0.0094	
Ацетон–метанол	[48]	25	0.18	0.039	0.21	0.034	0.017	
Ацетон–сероуглерод	[48]	25	1.74	-0.103	0.45	-0.280	-0.061	
Сероуглерод–бензол	(1, с. 97)	25	1.16	-0.071	0.26	-0.220	-0.083	
Ацетон–гексан	[38]	25	1.035	-0.004	0.11	-0.250	-0.24	
Ацетон–гептан	[38]	25	1.108	0.006	0.08	-0.016	-0.021	
Дихлорметан–1-пропанол	(1, с. 124)	25	1.062	-0.014	0.05	-0.006	-0.013	
Ацетон–тетрахлорметан	(1, с. 58)	20	0.74	0.047	0.29	0.350	0.12	
Ацетон–хлороформ	(1, с. 105)	25	0.99	0.010	0.08	-0.075	-0.096	
Хлороформ–диметилсульфоксид	[31]	25	1.00	0.003	0.19	0.058	0.031	
Ацетонитрил–дихлорметан	[57]	25	1.27	0.001	0.09	0.210	0.24	
Вода–этиленгликоль	[59]	25	0.49	0.12	1.10	1.330	0.13	
Вода–диметилформамид	[59]	25	0.27	0.23	2.10	0.920	0.044	
Вода–диметилсульфоксид	[59]	25	0.35	0.27	2.10	0.202	0.097	
Вода–ацетонитрил	[59]	30	0.052	0.094	0.8	0.303	0.037	
Уксусная кислота–хлороформ	[61]	25	1.2053	0.0196	0.04	0.001	-0.002	
Бензол–циклогексан	[39]	25	1.204	-0.032	0.08	-0.360	-0.45	
Тетрахлорметан–1-пропанол	(1, с. 60)	20	0.22	0.042	0.13	-0.054	-0.04	
Бензол–гексан	[62]	25	13.76	-0.048	0.90	0.740	0.082	
Бензол–гептан	[63]	25	0.36	-0.097	0.24	0.042	0.017	

Таблица 4 (продолжение)

Бинарная смесь	Литературный источник*	Температура T, °C	Расчитанные значения				
			константа сольватации K	изменение показателя преломления при сольватации Δn	относительная дисперсия σ , %	первый момент ошибки M, %	отношение первого момента ошибки к относительной дисперсии $ M /\sigma$
Бензол–октан	(1, с. 530)	25	1.96	-0.073	0.5	0.018	0.034
Гексан–трибутиламин	(1, с. 580)	25	0.67	0.039	0.17	0.108	0.063
Анизол–метилбензол	[36]	20	0.100	0.011	0.04	0.025	0.06
Анизол–этилбензол	[36]	20	0.49	-0.005	0.02	0.032	0.14
Анизол–пропилбензол	[36]	20	0.98	-0.005	0.02	-0.027	-0.11
Анизол–бутилбензол	[36]	20	0.78	-0.007	0.02	-0.003	-0.013

* (1) — Физико-химические свойства бинарных растворов: Справ. изд. / Г. А. Крестов, В. Н. Афанасьев, Л. С. Ефремова Л.: Химия, 1988. 688 с.

Таблица 5

Расчетные параметры бинарных растворов, полученные в результате математической обработки экспериментальных значений давления насыщенного пара, плотности и показателя преломления от состава нелинейным методом наименьших квадратов

Бинарная смесь	Константа сольватации K	Изменение мольного объема при сольватации ΔV , мл·моль ⁻¹	Относительная дисперсия σ_r , %	Изменение показателя преломления при сольватации Δn	Относительная дисперсия σ_n , %	Изменение давления пара при сольватации ΔP	Относительная дисперсия σ_P , %
Ацетон–2-пропанол	0.246	1.570	0.04	0.005	1.90	29.84	4.90
Ацетон–циклогексан	0.70	5.47	0.05	0.012	0.08	59.35	6.30
Ацетон–бензол	0.66	-0.406	0.01	0.030	0.01	24.79	1.60
Бензол–циклогексан	0.450	3.505	0.04	-0.041	0.01	10.78	0.24
Ацетон–диметилсульфоксид	0.504	-4.310	0.38	0.043	0.32	18.031	5.8
Ацетон–хлороформ	0.62	-0.085	0.15	0.013	0.03	5.900	131.05
Хлороформ–диметилсульфоксид	1.93	-0.201	0.24	0.001	0.06	-17.41	13.30
Ацетонитрил–дихлорметан	0.23	8.98	0.20	0.003	0.03	7.38	1.00
Вода–диметилформамид	0.24	-6.68	0.22	0.24	0.59	0.75	0.84
Вода–диметилсульфоксид	5.980	-3.19	0.23	0.15	0.77	-2.27	2.800
Тетрахлорметан–1-пропанол	0.16	-1.63	0.10	0.045	0.05	32.84	3.50
Бензол–гептан	0.304	3.15	0.03	-0.102	0.07	8.86	0.47
Бензол–октан	0.29	4.059	0.03	-0.110	0.19	7.016	1.70

(литературных) значений нелинейным методом наименьших квадратов. В результате были определены константы сольватации K и значения изменения расчетных параметров ΔV , Δn и ΔP (табл. 5).

Предположение о том, что значения физико-химических параметров сольватированных молекул (сольватированный объем V^s , гипотетическое давление насыщенного пара сольватированных молекул P^s и показатель преломления сольватированных молекул n^s) второго компонента бинарной смеси остаются постоянными при изменении второго компонента бинарной смеси, дает возможность практического применения расчетных параметров бинарных растворов (констант сольватации K и значений изменения физико-химических параметров ΔV , ΔP и Δn) для прогнозирования значений физико-химических параметров бинарных или многокомпонентных смесей растворов неэлектролитов от их состава.

Для решения задачи прогнозирования значений физико-химических параметров на примере прогнозирования значений плотности бинарных смесей от их состава были определены значения V^s для 23 растворителей, используемых в расчетах (табл. 6). Вычисления проводили с использованием обратной матрицы [6].

Следует отметить, что наибольшее отрицательное изменение сольватированного объема (-3.88 мл·моль $^{-1}$) у молекулы воды, а наибольшие положительные значения изменения сольватированного объема у алифатических гептана и циклогексана (3.79 и 3.75 мл·моль $^{-1}$ соответственно).

Значения плотности бинарных растворов рассчитывали с использованием полученных величин — константы сольватации K (табл. 2, 5) и мольного объема сольватированных молекул V^s (табл. 6) по формулам (3)–(7):

Таблица 6
Физико-химические параметры растворителей

Растворитель	Мольный объем компонента V^0 , мл·моль $^{-1}$	Мольный объем компонента при сольватации V^s , мл·моль $^{-1}$	Изменение мольного объема при сольватации $V^s - V^0$, мл·моль $^{-1}$
Вода	18.07	14.19	-3.88
Ацетон	73.89	73.44	-0.45
Изопропиловый спирт	76.96	78.17	1.21
Метанол	40.73	39.32	-1.40
Ацетонитрил	52.87	53.27	0.40
Уксусная кислота	57.53	56.76	-0.77
Этанол	58.68	58.309	-0.37
Диметилсульфоксид	71.32	70.217	-1.10
Толуол	106.3	106.37	0.07
Бензол	89.4	89.606	0.21
Диметилформамид	77.49	77.67	0.18
Сероуглерод	60.63	64.001	3.37
Циклогексан	108.8	112.55	3.75
Гептан	147.5	151.29	3.79
Хлороформ	80.64	81.17	0.53
Тетрахлорметан	97.09	96.73	-0.36
1-Пропанол	75.16	74.46	-0.70
2,5-Гександиол	117.97	114.95	-3.02
Дихлорметан	65	67.26	2.26
Гексан	131.3	133.22	1.92
Трихлорэтилен	90	92.68	2.68
Тетрахлорэтилен	103	105.98	2.98
Этиленгликоль	55.91	54.36	-1.55

$$\rho^{\text{th}} = \frac{xM_A + (1-x)M_B}{V^{\text{th}}}, \quad (3)$$

где M_A и M_B — молярные массы компонентов А и В;

$$V^{\text{th}} = V_A^0x + V_B^0(1-x) + x_s\Delta V, \quad (4)$$

где индексы А и В соответствуют компонентам смеси, V_A^0 и V_B^0 — мольные объемы чистых компонентов А и В соответственно, x — мольная доля компонента А, x_s — мольная доля сольватированных молекул;

$$\Delta V = V_A^S + V_B^S - V_A^0 - V_B^0, \quad (5)$$

где V_A^S и V_B^S — мольные объемы сольватированных молекул компонентов А и В соответственно.

В случае бинарного раствора число сольватированных молекул А и В одинаково при симметричной сольватации, и их мольные доли равны

$$x_s = \frac{K}{2(1-K)} \left(\sqrt{1 + \frac{4x(1-x)(1-K)}{K}} - 1 \right) \text{ при } K \neq 1, \quad (6)$$

$$x_s = x(1-x) \text{ при } K = 1. \quad (7)$$

В качестве примера рассчитаны значения плотности нескольких бинарных смесей в зависимости от их состава. Так, для определения значений плотности от состава смесевых растворов ацетона с ацетонитрилом по формуле (5), используя значения V^S для ацетона и ацетонитрила из данных табл. 6, установили значе-

ние ΔV , равное $-3.48 \text{ мл} \cdot \text{моль}^{-1}$. В формуле (6) использовали значение констант сольватации (табл. 2) для бинарных смесей с ацетоном и ацетонитрилом. Зависимость значений плотности бинарной смеси от состава определена с использованием формул (3) и (4). Относительное отклонение результатов расчета от литературных данных составило 0.4–1.3% в зависимости от используемого в расчетах значения константы сольватации из данных табл. 2 для пар растворов, где один из компонентов ацетон либо ацетонитрил. Также были рассчитаны и сопоставлены с литературными данными значения плотности для других бинарных систем (табл. 7).

Использование константы сольватации (табл. 5), полученной в результате одновременной математической обработки экспериментальных значений давления насыщенного пара, плотности и показателя преломления от состава нелинейным методом наименьших квадратов, приводит к сокращению диапазона относительного отклонения результатов расчета от литературных данных до 0.6–0.8%.

Значения плотности бинарных растворов в зависимости от их составов, рассчитанные по формулам (3) и (4) с использованием фиксированных значений V^S , показали незначительные отличия от результатов экспериментально определенных значений плотности в зависимости от мольного состава, приведенных в табл. 3. Отклонение рассчитанных значений от экспериментальных составляет 0.5 и 0.2% для бинарных

Таблица 7

Отклонение расчетных значений концентрационной зависимости плотности бинарных смесей от экспериментальных (литературных) значений

Бинарная смесь	Литературный источник экспериментальных данных зависимостей плотности от состава бинарной смеси*	Отклонение расчетных значений от экспериментальных, %
Циклогексан–1-пропанол	(1, с. 348)	0.1–0.3
Ацетон–диметилсульфоксид	[43]	0.1–0.5
Ацетон–толуол	[53]	0.1
Ацетон–1-пропанол	[37]	0.03–0.3
Ацетон–бензол	[38]	0.02–0.06
Ацетон–уксусная кислота	[40]	0.3–0.6
Ацетон–сероуглерод	[48]	0.3–0.8
Ацетон–2.5-гександиол	[47]	0.1–0.7
Ацетон–хлороформ	[44]	0.1
Ацетон–тетрахлорметан	Эксперимент	0.2
Ацетон–вода	(2, с. 749)	0.8–2.0
Ацетон–метанол	(1, с. 237)	0.3–0.6

Таблица 7 (продолжение)

Бинарная смесь	Литературный источник экспериментальных данных зависимостей плотности от состава бинарной смеси*	Отклонение расчетных значений от экспериментальных, %
Ацетон–этанол	(1, с. 254)	0.03–0.3
Ацетон–дихлорметан	(1, с. 123)	0.2–0.6
Ацетон–гексан	[49]	0.5–0.7
Ацетон–гептан	[38]	0.2–0.5
Ацетон–тетрахлорэтилен	[60]	0.04–0.37
Диметилсульфоксид–толуол	(1, с. 287)	0.19–0.06
Диметилсульфоксид–ацетонитрил	(1, с. 210)	0.49–0.71
Диметилсульфоксид–1-пропанол	[32]	0.05–0.56
Диметилсульфоксид–диметилформамид	[32]	0.09–0.33
Диметилсульфоксид–уксусная кислота	[44]	1.0–0.58
Диметилсульфоксид–хлороформ	(1, с. 105)	0.24–0.26
Диметилсульфоксид–вода	[17]	0.74–1.25
Диметилсульфоксид–этанол	(1, с. 251)	0.17–0.20
Диметилсульфоксид–метанол	(1, с. 168)	0.21–0.63
Толуол–бензол	(1, с. 524)	0.04–0.08
Толуол–циклогексан	(1, с. 561)	0.13–0.54
Толуол–хлороформ	[54]	0.10–0.19
Толуол–метанол	(1, с. 186)	0.033–0.35
Толуол–гексан	(1, с. 572)	0.16–0.46
Толуол–трихлорэтилен	[60]	0.18–0.30
Толуол–тетрахлорэтилен	[60]	0.13–0.39
Ацетонитрил–1-пропанол	[42]	0.12–0.21
Ацетонитрил–бензол	(1, с. 217)	1.53–1.67
Ацетонитрил–хлороформ	(1, с. 102)	0.32–0.41
Ацетонитрил–тетрахлорметан	[52]	0.14–0.15
Ацетонитрил–метанол	(1, с. 143)	0.20–0.27
Ацетонитрил–этанол	(1, с. 210)	0.09
Ацетонитрил–дихлорметан	[57]	0.75–1.45
Ацетонитрил–трихлорэтилен	(1, с. 194)	0.44–1.1
1-Пропанол–2-пропанол	[46]	0.05–0.13
1-Пропанол–бензол	(1, с. 346)	0.17–0.27
1-Пропанол–циклогексан	(1, с. 348)	0.19–0.32
1-Пропанол–тетрахлорметан	[30]	0.12–0.18
1-Пропанол–метанол	(1, с. 160)	0.21–0.69
1-Пропанол–дихлорметан	[51]	0.36–0.63
1-Пропанол–гексан	(1, с. 350)	0.09–0.21
1-Пропанол–гептан	(1, с. 352)	0.09–0.30
1-Пропанол–тетрахлорэтилен	[60]	0.06–0.33
2-Пропанол–этиленгликоль	(1, с. 294)	0.42–0.46

Таблица 7 (продолжение)

Бинарная смесь	Литературный источник экспериментальных данных зависимостей плотности от состава бинарной смеси*	Отклонение расчетных значений от экспериментальных, %
2-Пропанол–2.5-гександиол	[47]	2.1–2.6
2-Пропанол–вода	(2, с. 746)	0.82–1.12
2-Пропанол–гексан	[50]	0.32–0.39
2-Пропанол–тетрахлорэтилен	[60]	0.10–0.26
Вода–этиленгликоль	[59]	0.80–2.71
Вода–диметилформамид	[16]	0.24–1.33
Бензол–диметилформамид	[45]	0.48–0.56
Бензол–уксусная кислота	[41]	0.91–1.04
Бензол–сероуглерод	(1, с. 97)	0.25–0.44
Бензол–циклогексан	[39]	0.31
Бензол–гексан	(1, с. 517)	0.62–0.95
Бензол–гептан	(1, с. 530)	0.15–0.31
Бензол–тетрахлорэтилен	[60]	0.09–0.46
Тетрахлорметан–трихлорметан	(1, с. 102)	0.11–0.14
Тетрахлорметан–этанол	(1, с. 51)	0.23
Тетрахлорметан–трихлорэтилен	[60]	0.04–0.32
Тетрахлорметан–тетрахлорэтилен	[60]	0.04–0.38
Вода–метанол	[58]	0.61–1.20
Метанол–тетрахлорэтилен	[60]	0.10–0.23
Уксусная кислота–трихлорметан	Эксперимент	0.5
Этанол–гептан	(1, с. 271)	0.04–0.31
Этанол–тетрахлорэтилен	[60]	0.09–0.30

* (1) — Физико-химические свойства бинарных растворителей: Справ. изд. / Г. А. Крестов, В. Н. Афанасьев, Л. С. Ефремова. Л.: Химия, 1988. 688 с.; (2) — Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб: НПО «Профессионал», 2007. 998 с.

систем уксусная кислота–трихлорметан и ацетон–тетрахлорметан соответственно.

Возможность использования фиксированного значения мольного объема сольватированных молекул для конкретного компонента в любых бинарных смесях для прогнозирования значений плотности этой смеси приводит к предположению о постоянстве значения мольного объема сольватированных молекул этого компонента независимо от природы второго компонента смеси.

Выводы

Рассматриваемая модель растворов неэлектролитов, которую можно описать простейшей (симметрич-

ной) схемой сольватации, применена для обработки экспериментальных значений давления насыщенного пара, плотности и показателя преломления от состава бинарных смесей. В результате были получены значения констант сольватации и величины изменений физико-химических параметров ΔV , Δn и ΔP , которые могут быть применены для прогнозирования свойств бинарных растворов.

Модель верифицирована для расчета значений плотности бинарных растворов от состава. Диапазон отклонения рассчитанных значений от экспериментальных данных составляет 0.02–1.67% в зависимости от состава бинарной смеси.

Таким образом, рассматриваемая модель сольватации может быть использована для расчета значений

физико-химических параметров: плотности, давления паров, показателя преломления бинарных растворов неэлектролитов при отсутствии литературных данных о них.

Благодарности

Авторы выражают благодарность доценту Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, к.х.н. С. С. Лысовой и инженеру-исследователю АО «Новбытхим», к.х.н. А. В. Селитренникову за полезные советы при обсуждении работы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Шевчик Андрей Павлович, доцент, д.т.н., ректор Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2680-6729>

Сусанин Александр Иванович, инженер-исследователь АО «Новбытхим», старший преподаватель Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1823-5863>

Зевацкий Юрий Эдуардович, д.х.н., генеральный директор АО «Новбытхим»
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0414-926X>

Дополнительная информация

Материалы статьи обсуждались на IX Научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий, посвященных 150-летию открытия Периодического закона химических элементов Д. И. Менделеевым «Неделя науки-2019». СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, 1–3 апреля 2019 г.

Список литературы

- [1] *Tovar C. A., Carballo E., Cerdirina C. A., Legido J. L., Romani L.* Effect of temperature on W-shaped excess molar heat capacities and volumetric properties: Oxaalkane-nonane systems // *Int. J. Thermophys.* 1997. V. 18. P. 761–777. <https://doi.org/10.1007/BF02575132>
- [2] *Lee J. W., Park S. B., Lee H. J.* Densities, surface tensions, and refractive indices of the water + 1,3-propanediol system // *J. Chem. Eng. Data.* 2000. V. 45. P. 166–168. <https://doi.org/10.1021/je990196m>
- [3] *Jimenez E., Cabanas M., Segade L., Garcia-Garabal S., Casas H.* Excess volume, changes of refractive index and surface tension of binary 1,2-ethanediol + 1-propanol or 1-butanol mixtures at several temperatures // *Fluid Phase Equilib.* 2001. V. 180. P. 151–164. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00519-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00519-7)
- [4] *Tasic A. Z., Djordjevic B. D., Grozdanic D. K.* Use of mixing rules in predicting refractive indexes and specific refractivities for some binary liquid mixtures // *J. Chem. Eng. Data.* 1992. V. 37. P. 310–313. <https://doi.org/10.1021/je00007a009>
- [5] *Jouyban A., Fathi-Azarbayjani A., Khoubnasabjafari M., Acree Jr. W. E.* Mathematical representation of the density of liquid mixtures at various temperatures using Jouyban-Acree model // *Indian J. Chem.* 2005. V. 44A. P. 1553–1560. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/18069>
- [6] *Зевацкий Ю. Э.* Модель сольватации и ассоциации в растворах неэлектролитов // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. № 11. С. 1724–1731. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19110131>
[Zevatsky Y. E. Model of solvation and association processes in non-electrolytes solutions // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. P. 2239–2245. <https://doi.org/10.1134/S1070363219110136>]
- [7] *Puri S., Polak J., Ruether A.* Vapor-liquid equilibriums of acetone-cyclohexane and acetone-isopropanol systems at 25°C // *J. Chem. Eng. Data.* 1974. V. 19. N 1. P. 87–89. <https://doi.org/10.1021/je60060a007>
- [8] *Campbell A. N., Kartzmark E. M., Chatterjee R. M.* Excess volumes, vapor pressures, and related thermodynamic properties of the system acetone–chloroform–benzene, and its component binary systems // *Canad. J. Chem.* 1966. V. 44. N 10. P. 1183–1189. <https://doi.org/10.1139/v66-175>
- [9] *Oracz P., Warycha S.* Total vapour pressure measurements and excess Gibbs energies for the binary systems methanol + ethanol, ethanol + 2-propanol, benzene + cyclohexane, benzene + carbon tetrachloride and benzene + ethanol at 303.15 and 313.15 K // *Fluid Phase Equilib.* 1990. V. 58. P. 191–209. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(90\)87014-G](https://doi.org/10.1016/0378-3812(90)87014-G)
- [10] *Sassa Y., Konishi R., Katayama T.* Isothermal vapor-liquid equilibrium data of DMSO [dimethyl sulfoxide] solutions by total pressure method. DMSO-acetone, DMSO-tetrahydrofuran, and DMSO-ethyl acetate systems // *J. Chem. Eng. Data.* 1974. V. 19. N 1. P. 44–48. <https://doi.org/10.1021/je60060a004>
- [11] *Khurma J. R., Muthu O., Munjal S., Smith B. D.* Total-pressure vapor-liquid equilibrium data for binary systems of dichloromethane with pentane, acetone,

- ethyl acetate, methanol, and acetonitrile // *J. Chem. Eng. Data*. 1983. V. 28. P. 412–419.
<https://doi.org/10.1021/je00034a020>
- [12] *Wu H. S., Hagewieshe D., Sandler S. I.* Vapor–liquid equilibria of 2-propanol + water + N,N-dimethyl formamide // *Fluid Phase Equilib.* 1988. V. 43. P. 77–89. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(88\)80073-6](https://doi.org/10.1016/0378-3812(88)80073-6)
- [13] *Vilcu R., Cenuse Z.* Isothermal liquid-vapor equilibrium in acetonitrile-water system // *Analele Universităţii din Bucureşti – Chimie, Anul*. 2005. V. XIV. N I–II. P. 383–388.
- [14] *Sipowska J., Wiczorek S.* Vapour pressures and excess Gibbs free energies of (propan-1-ol + n-heptane) between 278.164 and 303.147 K // *J. Chem. Thermodyn.* 1980. V. 12. N 5. P. 459–464.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90059-2](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90059-2)
- [15] *Royo F. M., Losa C. G.* Vapour pressures of (n-hexane + an α,ω -dichloroalkane) // *J. Chem. Thermodyn.* 1985. V. 17. N 9. P. 843–847.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(85\)90077-1](https://doi.org/10.1016/0021-9614(85)90077-1)
- [16] *Deshpande D. D., Oswal S. L.* Thermodynamics of mixtures containing *p*-dioxan or tetrahydrofuran 1. Excess Gibbs free energies and excess volumes // *J. Chem. Thermodyn.* 1975. V. 7. N 2. P. 155–159.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(75\)90263-3](https://doi.org/10.1016/0021-9614(75)90263-3)
- [17] *Cowie J. M. G., Toporowski P. M.* Association in the binary liquid system dimethyl sulphoxide — water // *Canad. J. Chem.* 1961. V. 39. N 11. P. 2240–2243.
<https://doi.org/10.1139/v61-296>
- [18] *Khurma J. R., Muthu O., Munjal S., Smith B. D.* Total-pressure vapor-liquid equilibrium data for binary systems of chlorobenzene with nitromethane, ethanol, benzene, and 1-chlorobutane // *J. Chem. Eng. Data*. 1983. V. 28. P. 100–107.
<https://doi.org/10.1021/je00031a028>
- [19] *Murray R. S., Martin M. L.* A continuous-dilution device for the measurement of static vapour pressures of binary liquid mixtures // *J. Chem. Thermodyn.* 1975. V. 7. N 9. P. 839–846.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(75\)90092-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(75)90092-0)
- [20] *Harris K. R., Dunlop P. J.* Vapour pressures and excess Gibbs energies of mixtures of benzene with chlorobenzene, n-hexane, and n-heptane at 25°C // *J. Chem. Thermodyn.* 1970. V. 2. N 6. P. 805–811.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(70\)90023-6](https://doi.org/10.1016/0021-9614(70)90023-6)
- [21] *Jain D. V. S., Gupta V. K., Lark B. S.* Thermodynamics of n-alkane mixtures V. Vapour pressures and excess Gibbs energies of n-heptane + benzene and n-octane + benzene // *J. Chem. Thermodyn.* 1973. V. 5. N 3. P. 451–454.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(73\)80036-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(73)80036-9)
- [22] *Benson G. C., Murakami S., Jones D. E. G.* The thermodynamic properties of acetone + cyclohexanol mixtures at 25°C // *J. Chem. Thermodyn.* 1971. V. 3. N 5. P. 719–731.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(71\)80096-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(71)80096-4)
- [23] *Kiyohara O., Anand S. C., Benson G. C.* The thermodynamic properties of acetone + cyclohexanol mixtures at 25°C // *J. Chem. Thermodyn.* 1974. V. 6. N 4. P. 355–360.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90164-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90164-5)
- [24] *Srivastava R., Smith B. D.* Total-pressure vapor-liquid equilibrium data for binary systems of diethylamine with acetone, acetonitrile, and methanol // *J. Chem. Eng. Data*. 1985. V. 30. P. 308–313.
<https://doi.org/10.1021/je00041a022>
- [25] *Smith V. C., Robinson R. L. Jr.* Vapor-liquid equilibria at 25 deg. in the binary mixtures formed by hexane, benzene, and ethanol // *J. Chem. Eng. Data*. 1970. V. 15. N 3. P. 391–395.
<https://doi.org/10.1021/je60046a005>
- [26] *Hwang S. C., Robinson R. L.* Vapor-liquid equilibria at 25.ETA. for nine alcohol-hydrocarbon binary systems // *J. Chem. Eng. Data*. 1977. V. 22. N 3. P. 319–325. <https://doi.org/10.1021/je60074a025>
- [27] *Khurma J. R., Muthu O., Munjal S., Smith B. D.* Vapor-liquid equilibria at 25.ETA. for nine alcohol-hydrocarbon binary systems // *J. Chem. Eng. Data*. 1983. V. 28. P. 119–123.
<https://doi.org/10.1021/je00031a031>
- [28] *Khurma J. R., Muthu O., Munjal S., Smith B. D.* Total-pressure vapor-liquid equilibrium data for binary systems of nitromethane with ethyl acetate, acetonitrile and acetone // *J. Chem. Eng. Data*. 1983. V. 28. P. 113–119. <https://doi.org/10.1021/je00031a030>
- [29] *Gordon By A. R., Hines W. G.* Liquid–vapour equilibrium for the system ethanol–acetone // *Canad. J. Res.* 1946. V. 24. Sec. B. P. 254–262.
<https://doi.org/10.1139/cjr46b-034>
- [30] *Apelblat A., Tamir A., Wagner M.* Thermodynamics of acetone–chloroform mixtures // *Fluid Phase Equilib.* 1980. V. 4. P. 229–255.
[https://doi.org/10.1016/0378-3812\(80\)80018-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(80)80018-5)
- [31] *Philippe R., Jambon C., Clechet P.* Thermodynamic properties of dimethylsulfoxide + halomethane mixtures II. Vapour pressures and excess thermodynamic functions // *J. Chem. Thermodyn.* 1973. V. 5. P. 431–444.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(73\)80034-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(73)80034-5)
- [32] *Lam S. Y., Benoi R. L.* Some thermodynamic properties of the dimethylsulfoxide–water and propylene carbonate–water systems at 25°C // *Canad. J. Chem.* 1974. V. 52. P. 718–722.
<https://doi.org/10.1139/v74-113>
- [33] *Nakanishi K., Ashitani K., Touhara H.* Excess Gibbs free energy and excess volume of methanol + pyridine, + 2-methylpyridine, and + 2,6-dimethylpyridine // *J. Chem. Thermodyn.* 1976. V. 8. N 2. P. 121–126.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(76\)90084-7](https://doi.org/10.1016/0021-9614(76)90084-7)
- [34] *Jain D. V. S., Wadi R. K.* Vapour pressures and excess Gibbs energies of o-xylene +, m-xylene +, p-xylene +, and isopropylbenzene + carbon tetrachloride at

- 303.15 K // *J. Chem. Thermodyn.* 1976. V. 8. N 5. P. 493–497.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(76\)90069-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(76)90069-0)
- [35] *Budoo B., Philippe R.* Excess Gibbs free energies and excess enthalpies for triethylamine + n-hexane, triethylamine + n-octane, and tributylamine + n-hexane at 298.15 K // *J. Chem. Thermodyn.* 1978. V. 10. N 12. P. 1147–1152.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(78\)90031-9](https://doi.org/10.1016/0021-9614(78)90031-9)
- [36] *Al-Kandary J. A., Al-Jimaz A. S., Abdul-Latif A. M.* Densities, viscosities, and refractive indices of binary mixtures of anisole with benzene, methylbenzene, ethylbenzene, propylbenzene, and butylbenzene at (293.15 and 303.15) K // *J. Chem. Eng. Data.* 2006. V. 51. N 1. P. 99–103.
<https://doi.org/10.1021/je0502546>
- [37] *Johari P.* Gyan Dielectric constants, densities, and viscosities of acetone-1-propanol and acetone-n-hexane mixtures at 25.deg.C // *J. Chem. Eng. Data.* 1968. V. 13. N 4. P. 541–543.
<https://doi.org/10.1021/je60039a027>
- [38] *Mato F., Fernandez-Polanco F.* Propiedades dielectricas de mezclas liquidas. I. Sys-temas no polar no polar y polar-polar // *An. Quim.* 1974. V. 70. N 1. P. 76–81.
- [39] *Donald M. B., Ridgway K.* The binary systems benzene-ethyl methyl ketone and benzene-cyclohexane // *J. Appl. Chem.* 1958. V. 8. N 7. P. 403–407.
<https://doi.org/10.1002/jctb.5010080702>
- [40] *Howard K.S., Pike P.* Viscosities and densities of acetone-benzene and acetone-acetic acid systems up to their normal boiling points // *J. Chem. Eng. Data.* 1959. V. 4. N 4. P. 331–333.
<https://doi.org/10.1021/je60004a013>
- [41] *Howard K. S., Hammond L. W., Mcallister R. A., Pike F. P.* Viscosities and densities of acetone-benzene and acetone-acetic acid systems up to their normal boiling points // *J. Phys. Chem.* 1958. V. 62. N 12. P. 1597–1598. <https://doi.org/10.1021/j150570a036>
- [42] *Mato F., Fernandes-Polanco F.* Propiedades dielectricas de mezclas liquidas. II. Sysistemas acetoni-trilo alcoholes normales // *An. Quim.* 1975. V. 71. N 9–10. P. 815–820.
- [43] *Tommila E., Yrjovuori R.* Refractive indexes, densities, partial molar volumes, surface tensions, and dielectric constants of dimethyl sulfoxide-acetone, and dimethyl sulfoxide-dioxane mixtures // *Suomen Kem.* 1969. V. 42. N 3. P. B90–B93.
- [44] *Fort R. J., Moore W. R.* Adiabatic compressibilities of binary liquid mixtures // *Trans. Faraday. Soc.* 1965. V. 61. N 10. P. 2102–2111.
<https://doi.org/10.1039/TF9656102102>
- [45] *Liszi J., Gruschka R., Bittrich H. J.* Static dielectric properties of solutions of n, n'-dimethylformamide and n-methyl-caprolactam in benzene // *Mag. Kem. Folyoirat.* 1976. V. 86. P.393–395.
- [46] *Крестов Г. А., Виноградов В. И., Парфенюк В. И.* Ультразвуковые и транспортные свойства бинарных неводных смесей одноатомных спиртов // *Термодинамика и строение растворов.* Иваново: Изд-во ИХТИ, 1980. С. 28–38.
- [47] *Nakanishi K., Touhara H., Sato K., Nagao M.* Excess volumes of binary solutions containing some diketones // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1968. V. 41. N 10. P. 2536–2537. <https://doi.org/10.1246/bcsj.41.2536>
- [48] *Campbell A. N., Kartzmark E. M., Chatterjee R. M.* Thermodynamic and other properties of methanol + acetone, carbon disulphide + acetone, carbon disulphide + methanol, and carbon disulphide + methanol + acetone // *J. Chem. Thermodyn.* 1973. V. 5. N 2. P. 163–172.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(73\)80076-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(73)80076-X)
- [49] *Wei I. C., Rowley R. L.* Binary liquid mixture viscosities and densities // *J. Chem. Eng. Data.* 1984. V. 29. N 3. P. 332–335. <https://doi.org/10.1021/je00037a032>
- [50] *Miller C., Mass O.* Determination of dielectric constant in binary organic systems // *Canad. J. Chem.* 1960. V. 38. N 9. P. 1606–1616.
<https://doi.org/10.1139/v60-221>
- [51] *Postigo M. A., Zurita J. L., De Soria M. L. G., Katz M.* Excess thermodynamic properties of n-pentane + dichloromethane system at 298.15 K // *Canad. J. Chem.* 1986. V. 64. N 10. P. 1966–1968.
<https://doi.org/10.1139/v86-325>
- [52] *Kalliorinne K.* Densities, partial molar volumes and dielectric constants of acetonitrile carbon tetrachloride mixtures // *Suomen Kem.* 1969. V. 42. Nil. P. B424–B426.
- [53] *Hafez M., Hartland S.* Densities and viscosities of binary systems toluene-acetone and 4-methyl-2-pentanone-acetic acid at 20, 25, 35, and 45.degree.C // *J. Chem. Eng. Data.* 1976. V. 21. N 2. P. 179–182.
<https://doi.org/10.1021/je60069a011>
- [54] *Asfour A. F. A., Dullion F. A. L.* Viscosities and densities of four binary liquid systems at 25.00. degree.C // *J. Chem. Eng. Data.* 1981. V. 26. N 3. P. 312–316. <https://doi.org/10.1021/je00025a028>
- [55] *Koefoed J., Villadsen J. V.* A micro-method applied to the systems: Chloroform-carbontetrachloride, benzene-diphenylmethane and heptan-hexadecanev // *Acta Chem. Scand.* 1958. V. 12. N 5. P. 1124–1135. http://www.actachemscand.dk/pdf/acta_vol_12_p1124-1135.pdf
- [56] *Paez S., Contreras M.* Densities and viscosities of binary mixtures of 1-propanol and 2-propanol with acetonitrile // *J. Chem. Eng. Data.* 1989. V. 34. P. 455–459. <https://doi.org/10.1021/je00058a025>
- [57] *Tsierkezos N. G.* Investigation of electron-transfer kinetics for bis(benzene) chromium(1+/0) redox couple in acetonitrile/dichloromethane binary mixtures at 298.15 K // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. V. 360. N 11. P. 3626–3632.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.05.008>

- [58] *Iglesias M., Orge B., Tojo J.* Refractive indices, densities and excess properties on mixing of the systems acetone + methanol + water and acetone + methanol + 1-butanol at 298.15 K // *Fluid Phase Equilib.* 1996. V. 126. N 2. P. 203–223. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(96\)03130-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(96)03130-5)
- [59] *Aminabhavi T. M., Gopalakrishna B.* Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in aqueous mixtures of n,n-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, n,n-dimethylacetamide, acetonitrile, ethylene glycol, diethylene glycol, 1,4-dioxane, tetrahydrofuran, 2-methoxyethanol, and 2-ethoxyethanol at 298.15 K // *J. Chem. Eng. Data.* 1995. V. 40. P. 856–861. <https://doi.org/10.1021/je00020a026>
- [60] *Agarwal D., Singh M.* Densities and viscosities of binary liquid mixtures of trichloroethylene and tetrachloroethylene with some polar and nonpolar solvents // *J. Chem. Eng. Data.* 2004. V. 49. P. 1218–1224. <https://doi.org/10.1021/je034203p>
- [61] *Campbell A. N., Kartzmark E. M., Gieskes J. M. T. M.* Vapor–liquid equilibria, densities, and refractivities in the system acetic acid–chloroform–water at 25°C // *Canad. J. Chem.* 1963. V. 41. P. 407–429. <https://doi.org/10.1139/v63-059>
- [62] *Ridgway K., Butler P. A.* Physical properties of the ternary system benzene–cyclohexane–hexane // *J. Chem. Eng. Data.* 1967. V. 12. N 4. P. 509–515.
- [63] *Mato F., Fernandes-Polanco F.* Propriete dielectrique des melanges liquides. III. Systeme acetone–hydrocarbures (fr) // *An. Quim.* 1976. V. 72. N 3. P. 280–284.
-