

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.016.2:544.038.4

ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ
СМЕСЕЙ, ОБРАЗОВАННЫХ АЦЕТОНИТРИЛОМ, ЦИКЛОГЕКСЕНОМ
И ЦИКЛОГЕКСАНОНОМ

© 2020 г. В. И. Жучков^а, А. А. Малюгин^а, В. М. Раева^{а,*}, А. К. Фролкова^а

^аМИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: raevalentina1@gmail.com

Поступила в редакцию 30.05.2019 г.

После доработки 30.05.2019 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

Измерены плотности при 298.15, 303.15 и 313.15 К и динамические вязкости для диапазона 293.15–333.15 с шагом 5 К при атмосферном давлении для ацетонитрила, циклогексена и циклогексанона. Изучены плотности и вязкости бинарных систем, образованных ацетонитрилом, циклогексеном и циклогексаноном при трех значениях температуры. Из экспериментальных данных рассчитаны избыточные молярные объемы и изменения вязкости бинарных систем. Все системы проявляют отклонения от идеального поведения.

Ключевые слова: плотность, динамическая вязкость, избыточный молярный объем, ацетонитрил, циклогексен, циклогексанон

DOI: 10.31857/S0044453720040287

Физико-химические свойства бинарных смесей необходимы для теоретических и прикладных исследований, а также используются в расчетах при проектировании химико-технологических процессов. Избыточные термодинамические свойства, получаемые из данных физических свойств, отражают структуру растворов и характер межмолекулярных взаимодействий [1–6].

Например, вязкость проявляется при движении жидкости, т.е. непосредственно связана с силами межмолекулярного взаимодействия (ММВ). Многообразие типов ММВ в растворах является одной из причин, по которым до настоящего времени не предложена единая теоретическая модель для расчета вязкости бинарных смесей. Существующие модели базируются на конкретных представлениях о ММВ и структуре раствора, поэтому их возможности, а также возможности эмпирических уравнений, описывать концентрационные зависимости вязкости, ограничены определенными типами растворов. Например, уравнение Аррениуса–Кендала:

$$\lg \eta = x_1 \lg \eta_1 + x_2 \lg \eta_2,$$

где η_1, η_2 – вязкости чистых компонентов, x_1, x_2 – состав смеси, мол. доли, дает хорошие результаты, когда вещества, образующие раствор, не по-

лярны, не ассоциированы, а концентрация одного из компонентов значительно преобладает над концентрацией другого.

Это обуславливает актуальность экспериментальных данных о динамической вязкости бинарных растворов, в том числе, для определения других транспортных свойств: кинематической вязкости, коэффициента текучести, энергии активации вязкого течения свободного потока. Данные о плотностях бинарных систем также имеют самостоятельное значение и используются в расчетах различных термодинамических свойств смесей.

В последнее время актуальны экспериментальные исследования физических свойств бинарных смесей неэлектролитов, в состав которых входят высококипящие растворители и промышленно значимые органические вещества [3, 6–10].

В частности, промышленные процессы каталитического окисления циклогексена (циклогексана) с целью получения циклогексанона (циклогексанона и циклогексанола) могут проводиться в среде ацетонитрила или в его водном растворе [11–13]. Для разработки вариантов разделения жидких смесей, образованных этими веществами, представляют интерес, в том числе, транс-

Таблица 1. Плотность ацетонитрила (ρ , г/см³)

T , К	[1]	[4]	[10]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19]*
293.15	0.7865	0.7820	0.782	0.7823	0.7819	0.7820	0.7821		
298.15	0.7811		0.776	0.7769	0.7765	0.77666	0.7768	0.7778	0.7766
303.15	0.7733	0.7710	0.771	0.7714	0.7711	0.7712	0.7712		
308.15	0.7665					0.7658	0.7662	0.7669	
313.15	0.7605	0.7600				0.7603	0.7609		
323.13									0.7496
318.15							0.7556	0.7557	
328.15								0.7447	
348.18									0.7213
373.18									0.6938

Примечание: * 0.1 МПа; плотность ацетонитрила при 298.15–0.77674 К [20], 0.77601 [21] и при 303.15–0.7682 К [22].

Таблица 2. Динамическая вязкость ацетонитрила (η , мП с)

T , К	[19] ¹⁾	[23]	[24]	[25]	[26]
273.15		0.400	0.419		
288.15			0.388 ³⁾	0.388	
298.15	0.3410	0.369	0.347 ⁴⁾	0.346	0.344
303.15					0.328
308.15			0.318 ⁵⁾	0.308	0.314
318.15			0.290 ⁶⁾		0.289
323.13	0.2715	0.254			
348.15	0.2232 ²⁾	0.234			
373.18	0.1885				

Примечания: 1) 0.1 МПа; 2) 348.15 К; 3) 288 К; 4) 298 К; 5) 308 К; 6) 318 К.

портные и термодинамические свойства в политермических условиях.

Целью настоящей работы является экспериментальное изучение плотности и динамической вязкости бинарных смесей, образованных ацетонитрилом, циклогексенном и циклогексаноном, для полной области составов.

Экспериментальные политермические данные по плотности и динамической вязкости веществ приведены в табл. 1–3. Наибольшее число наборов данных имеется в литературе для ацетонитрила (АЦН) (табл. 1, 2), а для циклогексанона (ЦОН) и циклогексена (ЦЕН) информация ограничена (табл. 3). Данные о свойствах бинарных

смесей, образованных ацетонитрилом, циклогексенном и циклогексаноном, в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: ацетонитрил (LAS-SCAN analytical sciences, Польша), циклогексен (ACROS ORGANICS, Япония), циклогексанон (ACROS ORGANICS, Нидерланды). Чистота веществ: ацетонитрил (extra pure, 99.9%), циклогексен (pure, stabilized, 99%), циклогексанон (extra pure, 99.8%).

Таблица 3. Свойства циклогексанона и циклогексена

T, K	ЦОН					ЦЕН	
	ρ, г/см ³			η, мПа с		ρ, г/см ³	η, мПа с
298.15	0.94201 [27]	0.9429 [28]	0.9422 [29, 30]				
303.15	0.93754 [7]	0.9377 [28]	0.93754 [31]	1.816 [33]	1.821 [31]	0.80181 [34]	0.581 [34]
308.15	0.93380 [7]	0.9328 [28]	0.93285 [31, 32]	1.657 [33]	1.659 [31]	0.79725 [34]	0.549 [34]
313.15	0.93040 [7]	0.9282 [28]	0.92902 [31]	1.542 [33]	1.481 [31]	0.7926 [34]	0.516 [34]
318.15	0.92965 [7]		0.92695 [31]		1.285 [31]	0.7880 [34]	0.488 [34]

Примечание: по данным [35] плотность ЦЕН при 303.15–0.80172 г/см³, вязкость – 0.573 мПа с.

Таблица 4. Экспериментальные значения свойств чистых веществ

T,	АЦН	ЦЕН	ЦОН	АЦН	ЦЕН	ЦОН
K	ρ, г/см ³			η, мПа с		
293.15	0.7841	0.8137	0.9475	0.3593	0.6585	2.2315
298.15				0.3418	0.6171	2.0152
303.15				0.3257	0.5796	1.8283
313.15	0.7537	0.7854	0.9288	0.2971	0.5143	1.5250
318.15				0.2844	0.4859	1.4013
323.13	0.7412	0.7724	0.9224	0.2726	0.4598	1.2926
328.15				0.2616	0.4359	1.1966
333.15				0.2514	0.4139	1.1116

Таблица 5. Экспериментальные значения плотности и избыточные молярные объемы смесей циклогексен (x)–циклогексанон (1 – x)

x, мол. доли	ρ, г/см ³	v ^E , см ³ /моль	x, мол. доли	ρ, г/см ³	v ^E , см ³ /моль	x, мол. доли	ρ, г/см ³	v ^E , см ³ /моль
293.15 K			313.15 K			323.15 K		
0	0.9475	0	0	0.9231	0	0	0.9224	0
0.1457	0.9284	0.0035	0.1434	0.9038	–0.020	0.1452	0.8894	0.347
0.2848	0.9100	0.011	0.2845	0.8830	0.166	0.2491	0.8827	0.729
0.5441	0.875	0.065	0.5444	0.8473	0.174	0.5002	0.8408	0.251
0.7815	0.8427	0.100	0.7819	0.8150	0.106	0.7718	0.8042	0.377
0.8879	0.8297	–0.080	1	0.7854	0	1	0.7724	0
1	0.8137	0						

Таблица 6. Экспериментальные значения плотности и избыточные молярные объемы смесей ацетонитрил (x)–циклогексен (1 – x)

x, мол. доли	ρ , г/см ³	v^E , см ³ /моль	x, мол. доли	ρ , г/см ³	v^E , см ³ /моль	x, мол. доли	ρ , г/см ³	v^E , см ³ /моль
293.15 K			313.15 K			323.15 K		
0	0.8137	0	0	0.7854	0	0	0.7724	0
0.1987	0.8093	0.116	0.2002	0.7794	0.284	0.2005	0.7658	0.376
0.3993	0.8039	0.224	0.4047	0.7732	0.426	0.406	0.7596	0.520
0.6668	0.7962	0.209	0.6666	0.7649	0.403	0.662	0.7509	0.556
0.8549	0.7893	0.158	0.857	0.7586	0.227	0.8608	0.7441	0.377
1	0.7841	0	1	0.7537	0	1	0.7412	0

Таблица 7. Экспериментальные значения плотности и избыточные молярные объемы смесей ацетонитрил (x)–циклогексанон (1 – x)

x, мол. доли	ρ , г/см ³	v^E , см ³ /моль	x, мол. доли	ρ , г/см ³	v^E , см ³ /моль	x, мол. доли	ρ , г/см ³	v^E , см ³ /моль
293.15 K			313.15 K			323.15 K		
0	0.9475	0	0	0.9288	0	0	0.9224	0
0.1994	0.9300	–0.077	0.2007	0.9042	0.479	0.1995	0.8934	0.883
0.4440	0.9009	–0.0345	0.4432	0.8724	0.520	0.4434	0.8594	0.964
0.7053	0.8585	–0.035	0.7051	0.8292	0.247	0.7052	0.8154	0.562
0.8774	0.8198	–0.022	0.8789	0.7893	0.103	0.8776	0.7756	0.309
1	0.7841	0	1	0.7537	0	1	0.7412	0

Таблица 8. Экспериментальные значения вязкости смесей циклогексен (x)–циклогексанон (1 – x)

x, мол. доли	η , мПа с	$\Delta\eta$, мПа с	x, мол. доли	η , мПа с	$\Delta\eta$, мПа с	x, мол. доли	η , мПа с	$\Delta\eta$, мПа с
298.15 K			303.15 K			311.95 K		
0	2.0152	0	0	1.8283	0	0	1.5572	0
0.0839	1.8267	–0.0712	0.0838	1.6729	–0.0508	0.1628	1.3501	–0.0386
0.2299	1.4851	–0.2087	0.2293	1.4004	–0.1415	0.2877	1.1898	–0.0697
0.4438	1.0943	–0.3004	0.4410	1.0513	–0.2263	0.5438	0.8782	–0.1162
0.6418	0.8726	–0.2453	0.6385	0.8443	–0.1867	0.7910	0.677	–0.0616
0.8256	0.7341	–0.1268	0.8230	0.7025	–0.0981	1	0.5223	0
1	0.6171	0	1	0.5796	0			

Для приготовления навесок с точностью 0.0001 г использовали аналитические весы Adventurer AR2140 (OHAUS COMP., США). Плотность определяли вибрационным измерителем ВИП-2МП (Термэкс, Россия) с точностью ± 0.0001 г/см³. Для измерений вязкости использовали вискози-

метр SV-1A (A&D Company, Limited, Япония), допускаемая относительная погрешность измерений $\pm 5\%$.

Полученные экспериментальные данные для чистых веществ приведены в табл. 4.

Таблица 9. Экспериментальные значения вязкости смесей ацетонитрил (x)–циклогексен (1 – x)

x, мол. доли	η, мПа с	Δη, мПа с	x, мол. доли	η, мПа с	Δη, мПа с	x, мол. доли	η, мПа с	Δη, мПа с
298.15 К			303.15 К			311.65 К		
0	0.6171	0	0	0.5796	0	0	0.5233	0
0.1207	0.6024	0.0185	0.1374	0.5646	0.0103	0.2479	0.4867	0.0185
0.3259	0.5458	0.0184	0.3171	0.5175	0.0184	0.3568	0.4597	0.0157
0.5871	0.4626	0.0071	0.5522	0.4472	0.0078	0.4940	0.4253	0.0118
0.7073	0.42	–0.0024	0.7336	0.3913	–0.0020	0.7719	0.3503	–0.0015
0.8531	0.378	–0.0043	0.8748	0.3500	–0.0075	0.8645	0.3298	–0.0014
1	0.3418	0	1	0.3257	0	1	0.3011	0

Таблица 10. Экспериментальные значения вязкости смесей ацетонитрил (x)–циклогексанон (1 – x)

x, мол. доли	η, мПа с	Δη, мПа с	x, мол. доли	η, мПа с	Δη, мПа с	x, мол. доли	η, мПа с	Δη, мПа с
298.15 К			303.35 К			312.25 К		
0	2.0152	0	0	1.8213	0	0	1.549	0
0.1952	1.516	–0.1725	0.1594	1.3376	–0.2452	0.1175	1.2325	–0.1697
0.3520	1.129	–0.2971	0.3546	0.9192	–0.3715	0.1956	1.053	–0.2516
0.5898	0.6688	–0.3594	0.5913	0.5804	–0.3561	0.3315	0.8268	–0.3080
0.7661	0.4849	–0.2483	0.7682	0.4185	–0.2535	0.5884	0.503	–0.3108
0.8945	0.3896	–0.1287	0.8978	0.3372	–0.1409	0.7662	0.368	–0.2236
1	0.3418	0	1	0.3251	0	0.8974	0.3069	–0.1208
						1	0.2995	0

Значения плотности ацетонитрила совпадают с результатами измерений [1, 4, 14, 15], относительная ошибка не превышает 0.2%. При 313.15 К максимальное различие данных [33] и настоящей работы составляет 1.1%.

Измеренные значения вязкости ацетонитрила также совпадают с литературными данными [19], для циклогексена – с данными [34]; относительная ошибка не превышает 0.5% для всех температур. Для циклогексанона результаты наших измерений полностью согласуются с данными [31, 33] при 298.15 и 303.15 К, относительная ошибка менее 0.7%. При 313.15 К определенное в настоящей работе значение вязкости находится в интервале литературных данных (относительная ошибка не превышает 3%), при 318.15 К данные существенно различаются (табл. 3, 4).

Экспериментальные данные по плотности бинарных смесей представлены в табл. 5–7, по вязкости – в табл. 8–10.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости состав–плотность систем циклогексен–циклогексанон и ацетонитрил–циклогексен близки к линейным (рис. 1а, б), а для ацетонитрил–циклогексанон являются нелинейными (рис. 1в). Зависимости состав–вязкость всех бинарных систем нелинейны (рис. 2а, 3а, 4а).

По полученным экспериментальным данным рассчитаны избыточные молярные объемы (табл. 5–7):

$$V^E = (x_1M_1 + x_2M_2)/\rho - (x_1M_1/\rho_1 + x_2M_2/\rho_2)$$

и изменения вязкости (табл. 8–10):

$$\Delta\eta = \eta - (x_1\eta_1 + x_2\eta_2).$$

Избыточные молярные объемы бинарных смесей увеличиваются при возрастании температуры. В системе ацетонитрил–циклогексанон влияние температуры наиболее выражено (табл. 7): происходит смена знака величин ΔV^E ,

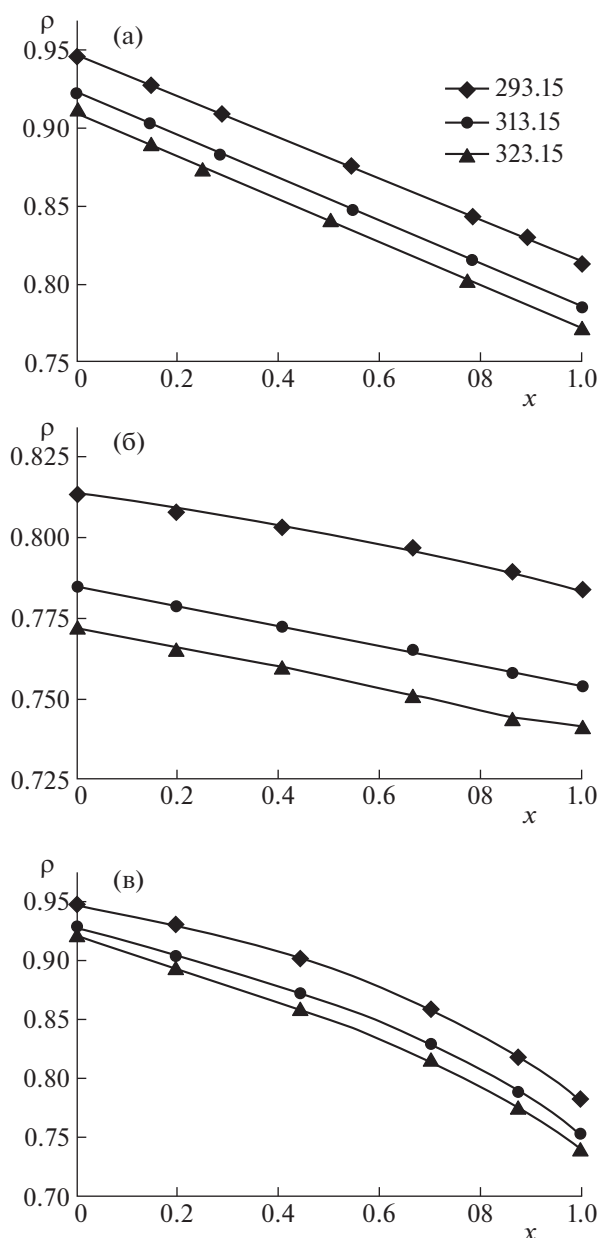


Рис. 1. Плотность смесей (г/см^3): а – циклогексен (x)–циклогексанон ($1 - x$); б – ацетонитрил (x)–циклогексен ($1 - x$); в – ацетонитрил (x)–циклогексанон ($1 - x$).

что может свидетельствовать о кардинальном изменении характера ММВ, обусловленном разрушением водородных связей.

Обычно при повышении температуры вязкость смесей уменьшается. Смеси циклогексана с ацетонитрилом или циклогексеном в изученном температурном интервале проявляют отрицательные отклонения от идеального поведения (рис. 2, 4). Отрицательные отклонения свидетельствуют о наличии специфических взаимодействий в растворе [1]. Система ацетонитрил–циклогексен характеризуется смешанными отклоне-

ниями от идеального поведения, абсолютные значения $\Delta\eta$ близки к нулю (рис. 3). Знаки величин $\Delta\eta/\Delta T$ противоположны в областях составов, обогащенных ацетонитрилом и циклогексеном, что, по-видимому, является следствием различий ММВ и структуры растворов разных составов.

Бинарные смеси, образованные ацетонитрилом, циклогексеном и циклогексаном в изученных температурных диапазонах характеризуются различными отклонениями от идеального поведения, что в дальнейшем должно быть учтено

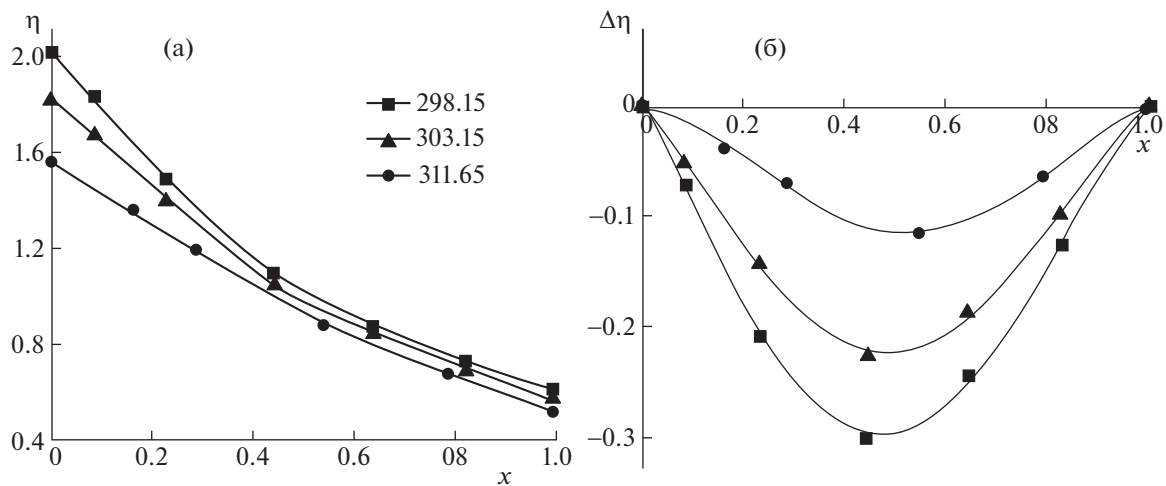


Рис. 2. Смеси циклогексен (x)–циклогексанон ($1-x$): а – вязкость; б – изменение вязкости, (мПа·с).

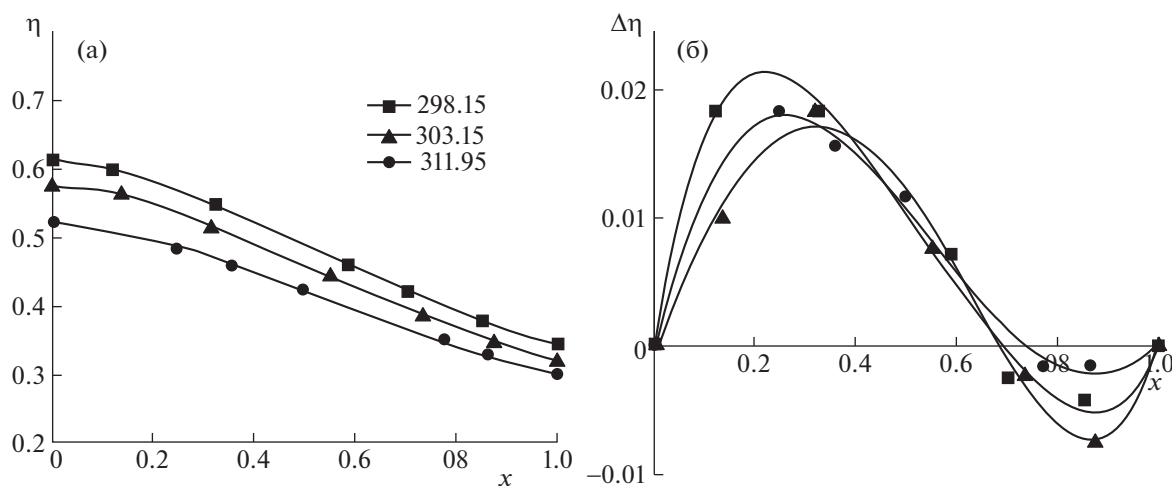


Рис. 3. Смеси ацетонитрил (x)–циклогексен ($1-x$): а – вязкость; б – изменение вязкости, (мПа·с).

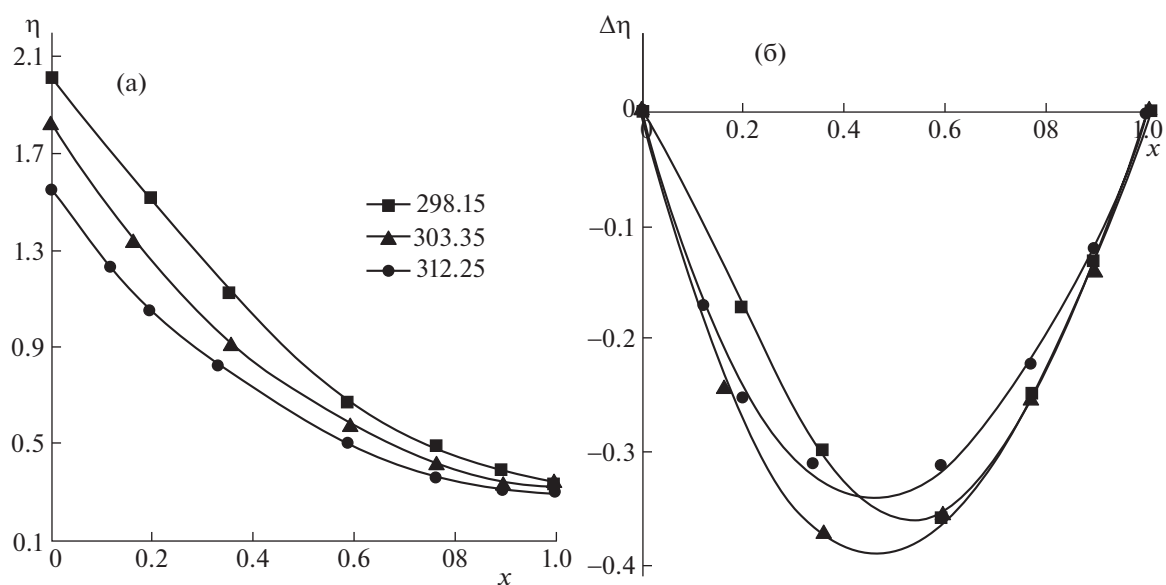


Рис. 4. Смеси ацетонитрил (x)–циклогексанон ($1-x$): а – вязкость; б – изменение вязкости (мПа·с).

при моделировании свойств трехкомпонентных смесей этих веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект 16-19-10632).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shukla R.K., Kumar A., Srivastava U. et al.* // Int. J. Thermophys. 2016. V. 37. № 9. P. 1.
2. *Gowrisankar M., Venkatesulu A., Srinivasa Krishna T. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2017. V. 107. P. 104.
3. *Venkateswara Rao P., Gowrisankar M., Venkatramana L. et al.* // Ibid. 2016. V. 101. P. 92.
4. *Ouaar F., Negadi A., Bahadur I. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2017. V. 113. P. 291.
5. *Raghavendra M., Gowrisankar M., Krishna T.S. et al.* // J. Solution Chemistry. 2018. V. 47. № 4. P. 684.
6. *Mukesh B., Gowrisankar M., Srinivasa Krishna T. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 132. № 2. P. 1167.
7. *Nagamani N., Gowrisankar M., Srinivasa Krishna T. et al.* // Ibid. 2018. V. 132. № 1. P. 1.
8. *Ahmed Amin Touazi, Essaid Khellili, Sae'da Didaoui et al.* // Ibid. 2018. 134. № 2. P. 1223.
9. *Yadav K., Yadava S.S.* // J. Solution Chemistry. 2018. V. 47. № 7. P. 1172.
10. *Moosavi M., Taghizadeh K., Gholami M. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2017. V. 113. P. 236.
11. *Temkin O.N., Bruk L.G., Zakharova D.S. et al.* // Kinetics and Catalysis. 2010. V. 51. № 5. P. 691.
12. *Rekkab-Hammoumraoui I., Choukhou-Braham A., Pirault-Roy L. et al.* // Bull. Mater. Sci. 2011. V. 34. № 5. P. 1127.
13. *Rekkab-Hammoumraoui I., Choukhou-Braham A.* // Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis. 2018. V. 13. № 1. P. 22.
14. *Chen F.C., Yang Z.Y., Chen Z.Y. et al.* // J. Molecular Liquids. 2015. V. 209. P. 683.
15. *Iulian O., Ciocirlan O.* // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. P. 2640–2646.
16. *Singh S., Bahadur I., Redhi G.G. et al.* // J. Molecular Liquids. 2014. V. 200. Part B. P. 160.
17. *Droliya P., Nain A.K.* // J. Chem. Thermodyn. 2018. V. 123. P. 146–157.
18. *Grant-Taylor D.F., Macdonald D.D.* // Can. J. Chem. 1976. V. 54. P. 2813.
19. *Dymond J.H., Awan M.A., Glen N.F. et al.* // Int. J. Thermophys. 1991. V. 12. № 3. P. 433.
20. *Miyayana S., Tamura K., Murakami S.* // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. № 10. P. 1077.
21. *Sadeghi R., Shekaari H., Hosseini R.* // Int. J. Thermophys. 2009. V. 30. № 5. P. 1491.
22. *Jogdand A.P., Kadam Dr. P.L.* // J. Applied Physics. 2014. V. 6. № 1. P. 14.
23. По данным сайта <http://thermalinfo.ru/svoystva-zhidkostej/organicheskie-zhidkosti/dinamicheskaya-vyazkost-zhidkostej>. Дата обращения 03.03.2019.
24. *Vyunnik I.N., Zholnovach A.M., Belous S.A. et al.* // Oniitekhim. 1983. S. 1.
25. *Ritzoulis G., Papadopoulos N., Jannakoudakis D.* // J. Chem. Eng. Data. 1986. V. 31. № 2. P. 146.
26. *Moutouzas G., Panopoulos D.K., Ritzoulis G.* // J. Chem. Eng. Data. 1991. V. 36. № 1. P. 20.
27. *Purna Chandra Rao K., Reddy K.S., Ramakrishna M.* // Fluid Phase Equil. 1988. V. 41. № 3. P. 303.
28. *Sharma V.K., Kataria J., Bhagour S.* // J. Molecular Liquids. 2014. V. 195. P. 132.
29. *Dernini S., Polcaro A.M., Ricci P.F. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 1987. V. 32. № 2. P. 194.
30. *Comelli F., Francesconi R.* // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. № 2. P. 25.
31. *Rahul D., Gowri Sankar M., Chandra Sekhar M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 125. P. 935.
32. *Tsierkezos N.G., Molinou E.A., Filippou A.C.* // J. Solution Chemistry. 2005. V. 34. № 12. P. 1371.
33. *Rathnam M.V., Mohite S., Kumar M.S.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 12. P. 5946.
34. *Srinivasa Rao G., Anila P., Rambabu C. et al.* // Thermochim. Acta. 2014. V. 590. P. 116.
35. *Raja Sekar P., Venkateswarlu R., Kalluru S. Red.* // Canadian J. Chemistry. 1990. V. 68. № 2. P. 363.