

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА РАСТВОРОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ
ТОЛУОЛ–*n*-АЛКИЛБЕНЗОЛЫ

© 2021 г. Ю. К. Сунцов^{а,*}, Н. С. Сунцова^а

^а Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

*e-mail: jsyntsov@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.2020 г.

После доработки 20.11.2020 г.

Принята к публикации 24.11.2020 г.

Исследованы фазовые равновесия жидкость–пар растворов бинарных систем, образованных *n*-алкилбензолами. Рассчитаны вклады межмолекулярных взаимодействий в термодинамические функции *n*-алкилбензолов и их бинарных растворов с толуолом. Установлено, что вклады межмолекулярных взаимодействий в энергию Гельмгольца для бинарных растворов постоянных молярных концентраций, образованных толуолом и *n*-алкилбензолами, линейно зависят от молярной массы *n*-алкилбензола в гомологическом ряду. Предложены соответствующие уравнения.

Ключевые слова: фазовые равновесия жидкость–пар, энергия Гельмгольца, прогнозирование термодинамических свойств

DOI: 10.31857/S004445372106025X

Для установления связи молярных характеристик компонентов с термодинамическими свойствами растворов наибольшую ценность имеют данные о свойствах бинарных систем, образованных веществами гомологического ряда [1]. Существующие методы расчета свойств многокомпонентных систем также базируются на свойствах их бинарных составляющих [2]. При производстве толуола и его гомологов часто встречаются растворы, образованные *n*-алкилбензолами [3, 4]. Литературные данные о свойствах этих растворов носят фрагментарный характер, так как исследования часто проводились в технологических целях. Нами исследованы фазовые равновесия жидкость–пар и объемные свойства растворов бинарных систем, образованных толуолом (общий растворитель) и бензолом, этилбензолом, *n*-пропил бензолом, *n*-бутилбензолом (вторые компоненты растворов) от состава систем при различных температурах. В предлагаемой работе предпринята попытка расширить границы установленной ранее закономерности изменения энергии Гельмгольца от состава и молярной массы компонентов растворов с включением в круг объектов исследования растворы систем толуол – *n*-алкилбензолы. Ранее эта закономерность была установлена для растворов 150 бинарных систем, образованных веществами, относящимися к различным классам органических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензол и этилбензол – марки “х.ч.”, толуол марки “ос.ч.”, *n*-пропилбензол и *n*-бутилбензол – фирмы “Merk” марки “for synthesis” очищали методами, описанными в [5], и перегоняли без доступа воздуха на лабораторной ректификационной колонне. Контроль остаточной влаги в реактивах осуществляли потенциометрическим титрованием с использованием реактива Фишера [6], при этом содержание воды в реактивах не превышало 0.01%. Физические константы очищенных веществ, приведенные в табл. 1, удовлетворительно совпадают с данными [7–9]. Давление насыщенного пара (P) измеряли при температуре кипения жидкости (T) в эбуллиометрах Свентославского. Постоянство давления в системе поддерживали изодромным регулятором с отрицательной обратной связью с точностью ± 6.6 Н/м². Давление насыщенного пара растворов измеряли ртутным манометром с использованием катетометра В-630 ГОСТ 15150-69 с точностью ± 6.6 Н/м²; а атмосферное давление – ртутным барометром первого класса с той же точностью. Плотности растворов измеряли пикнометрами Оствальда с точностью ± 0.1 кг/м³ [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Построенные на основе экспериментальных зависимостей $P = f(T)$ изотермы давления насы-

Таблица 1. Свойства очищенных веществ

Вещество	Эксперимент			Литературные данные		
	ρ_4^{20}	T, K	n_D^{20}	ρ_4^{20}	T, K	n_D^{20}
Бензол	0.8789	353.3	1.5008	0.8790	353.25	1.5011
Толуол	0.8671	383.8	1.4965	0.8669	383.77	1.4969
						1.4961
Этилбензол	0.8672	409.4	1.4959	0.8671	409.3	1.4959
<i>n</i> -Пропилбензол	0.8620	432.3	1.4916	0.8619	432.4	1.4920
<i>n</i> -Бутилбензол	0.8613	456.4	1.4898	0.8609	456.4	1.4898

Обозначения: ρ_4^{20} – плотность, г/см³; T – температура кипения, К, при нормальном давлении; n_D – показатель преломления при $T = 293 K$.

щенного пара $P = f(x)$ растворов послужили основой для расчета составов равновесных паровых фаз систем. Ранее экспериментально было установлено, что при пониженных давлениях паровая фаза растворов подчиняется законам идеального газа с точностью, сравнимой с точностью проведенного нами эксперимента [11]. Составы равновесных паровых фаз растворов систем рассчитывали численным интегрированием на ЭВМ уравнения Дюгема–Маргулеса, которое при $T = const$ и условии идеальности паровой фазы приобретает вид [11]:

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

где x и y – мольные доли высококипящего компонента в жидкости и паре; P – давление насыщенного пара бинарного раствора. Анализ экспериментальных данных и результаты расчетов показывают, что растворы систем обладают положительными и отрицательными отклонениями от идеального состояния раствора, при этом относительное содержание толуола в паровой фазе систем увеличивается с возрастанием молярной массы второго компонента раствора (табл. 2). При ректификации растворов концентрация толуола в паровой фазе систем больше, чем концентрации этил-, пропил- и бутилбензола, и меньше, чем концентрация молекул бензола. Повышение температуры (давления) увеличивает содержание этил-, пропил- и бутилбензолов в паровой фазе систем, что согласуется с законом Вревского [12]. На основе полученных P – X – Y – T -данных по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны значения коэффициентов активности (γ_i) и избыточных химических потенциалов компонентов в смесях (μ_i^e), а также значения избыточной энергии Гиббса (G^e) растворов систем [1, 12]:

$$\gamma_i = Py_i/P_i^0 x_i, \quad (2)$$

$$\mu_i^e = RT \ln \gamma_i, \quad (3)$$

$$G^e = RTx_1 \ln \gamma_1 + RTx_2 \ln \gamma_2, \quad (4)$$

где x_i и y_i – концентрация i -го компонента в жидкой и паровой фазе раствора; P и P_i^0 – соответственно давление насыщенного пара раствора и чистого i -го компонента; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К. Результаты расчетов показывают, что для компонентов системы толуол–бензол значения $\gamma_i > 1$, $\mu_i^e > 0$ во всем интервале концентраций. С увеличением молекулярной массы второго компонента растворов в ряду систем: толуол–этилбензол, толуол–*n*-пропилбензол, толуол–*n*-бутилбензол появляются отрицательные отклонения свойств растворов от идеального состояния ($G^e < 0$) (рис. 1). Энтальпии смешения (избыточные энтальпии) растворов (H^e) рассчитывали с использованием экспериментальных и литературных данных [9, 12, 13] по уравнению:

$$H^e = -RT^2 \left[x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_{x_2} + (1 - x_1) \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_{x_1} \right], \quad (5)$$

где γ_1 и γ_2 – коэффициенты активности толуола и *n*-алкилбензола соответственно, x_1 – мольная доля толуола в смеси, R – газовая постоянная. Энтальпию испарения растворов систем (H_x) рассчитывали по уравнению:

$$H_x = H_1^0 x_1 + H_2^0 (1 - x_1) + H^e, \quad (6)$$

где H_1^0 и H_2^0 – энтальпии испарения чистых компонентов, H^e – избыточная энтальпия раствора, x_1 – мольная доля толуола в растворе [13, 14]. При смешении компонентов в растворах систем наблюдаются экзотермические тепловые эффекты ($H^e < 0$), величина которых возрастает с увеличением молярной массы второго компонента растворов (рис. 2). Значения избыточной энтропии растворов систем (S^e) рассчитывали по уравнению Гиббса. При анализе данных установлено, что концентрационная зависимость значений избыточной энтропии $S^e = f(x)$ симбатно повторяет ход кривой $H^e = f(x)$ (табл. 2), что может быть свя-

зано с близостью механизмов структурирования растворов систем, характеризуемых корреляционными функциями распределения [15, 16]. Преобладание энтальпийной составляющей в уравнении Гиббса над энтропийной составляющей обуславливает отрицательные отклонения свойств ($G^E < 0$) растворов систем от закона Рауля (табл. 2). Значения энергий Гиббса, энтальпий и энтропий растворов, рассчитанных на основе данных о равновесии жидкость–пар с использованием стандарта идеального раствора, не удалось связать с молярной массой и составом компонентов, образующих эти растворы. Для технических целей одинаково удобны любые формальные расчетные схемы, что оправдывает их существование, при анализе фазовых переходов и т.д. Однако, отсчет свойств растворов от свойств различных по природе чистых компонентов затрудняет оценку межмолекулярного взаимодействия (ММВ), которое в чистых жидкостях имеет иногда более сложный характер, чем в растворах [15, 16]. “Степень свободы”, оставленная термодинамикой для выбора стандартного состояния, использована Льюисом не лучшим образом. Например, для индивидуальной жидкости, находящейся в равновесии с паром, изменение энергии Гиббса $\Delta G = G_{\text{пар}} - G_{\text{жидк}} = 0$. Создается впечатление, что энергия Гиббса “не чувствует” межмолекулярного взаимодействия в жидкости. Раковский еще в 1935 г. писал, что “путь школы Льюиса практически полезен, но он стал довлеть над исследователями, заслоняя от них теоретическую сторону термодинамики” [17]. Ряд исследователей (Белл и Гетти, Гиршфельдер, Кертис и Берд, Никольский, Раулинсон) уже обращал внимание на недостаточность формального описания термодинамических свойств растворов (см., например, [18, 19]). Работы этих ученых содержат интересные попытки учета вкладов межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамических функций растворов. Возможность построения на этой основе общего подхода к оценке вкладов ММВ в термодинамические функции рассмотрена в работах [20–24]. Известно, что законы термодинамики не содержат понятия о взаимодействии. Используя статистические методы, уравнения состояния, механические аналогии, можно составить то или иное представление о взаимодействии молекул и оценить его вклад в термодинамические величины. Обычно энергия межмолекулярного взаимодействия определяется как работа разделения молекул на бесконечное расстояние. Однако возможно и другое решение задачи – изолирование молекул от взаимодействия друг с другом путем наложения внешнего энергетического поля при сохранении расстояния между ними. Если энергии “изолированных” и “разделенных” молекул равны, то на отключение межмолекулярного взаимодействия в обоих слу-

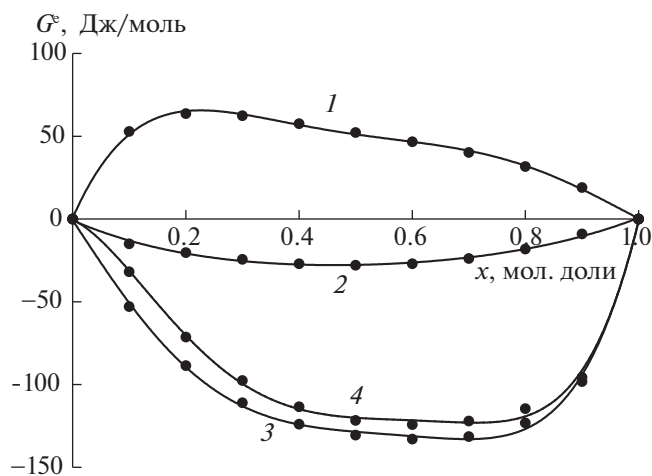


Рис. 1. Зависимости избыточной энергии Гиббса (G^E) от состава растворов систем при $T = 353$ К; 1 – толуол–бензол, 2 – толуол–этилбензол, 3 – толуол–*n*-пропилбензол, 4 – толуол–*n*-бутилбензол; x – содержание толуола.

чаях затрачивается одинаковая работа. В термодинамической системе результаты расчетов зависят также от способа проведения процесса: отключается ли межмолекулярное взаимодействие путем расширения системы до объема $V \rightarrow \infty$ или при $V = \text{const}$. Число возможностей проведения процесса увеличивается неограниченно, если принять во внимание промежуточные случаи (между $V \rightarrow \infty$ и $V = \text{const}$), а также случаи различного теплового обмена с окружающей средой. Недостаточно считать, что “отсчетная” система без межмолекулярного взаимодействия – идеальный газ; необходимо точно определить его состояние. Прежде всего, необходимо исключить работу против любых сил, кроме межмолекулярного взаимодействия, что ведет к условию $V = \text{const}$. Далее возможны два варианта: 1) адиабатический вариант, $S = \text{const}$; 2) изотермический вариант ($T = \text{const}$) – когда энтропия системы меняется за счет межмолекулярного взаимодействия, но не температуры. Эти соображения объясняют необходимость проведения процесса при условии $V, T = \text{const}$.

Примем два положения; первое – определяет “отсчетное состояние” системы. “Отсчетное состояние” системы без межмолекулярного взаимодействия при любых степенях сжатия – идеальный газ, взятый при температуре (T), объеме (V) и составе реальной жидкости. Второе положение – вклады межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамической функции определяются как разность значений этой функции для “отсчетного состояния” системы и реальной жидкой системы:

Таблица 2. Фазовые равновесия жидкость–пар и термодинамические свойства растворов систем толуол–*n*-алкилбензолы при $T = 353 \text{ K}$

Параметр	Толуол–бензол										
	1.0000	0.9000	0.8000	0.7000	0.6000	0.5000	0.4000	0.3000	0.2000	0.1000	0.0000
x	1.0000	0.9000	0.8000	0.7000	0.6000	0.5000	0.4000	0.3000	0.2000	0.1000	0.0000
y	1.0000	0.7712	0.6040	0.4734	0.3674	0.2793	0.2054	0.1431	0.0906	0.0453	0.0000
p	39.69	46.32	52.72	58.99	65.27	71.57	77.89	84.11	90.10	95.63	100.52
V	113.7	112.0	110.2	108.4	106.6	104.8	103.1	101.3	99.51	97.74	95.96
$-H^e$	0	1.698	2.116	2.334	2.352	2.230	2.258	2.146	1.964	1.632	0
$-S^e$	0	4.8	6.1	6.7	6.8	6.5	6.4	6.2	5.7	4.8	0
H	35.88	33.90	33.20	32.70	32.40	32.24	31.93	31.76	31.66	31.71	33.06
U^r	32.95	30.97	30.27	29.78	29.47	29.31	29.00	28.83	28.73	28.78	30.14
A^r	16.09	15.84	15.60	15.37	15.14	14.91	14.68	14.45	14.23	14.02	13.86
S^r	47.7	42.8	41.5	40.7	40.5	40.8	40.5	40.7	41.0	41.7	46.0
	Толуол–этилбензол										
y	1.0000	0.9571	0.9071	0.8494	0.7825	0.7043	0.6122	0.5024	0.3695	0.2058	0.0000
p	39.69	37.36	34.96	32.58	30.24	27.90	25.60	23.32	21.07	18.83	16.66
V	113.7	115.4	117.1	118.8	120.4	122.1	123.8	125.5	127.1	128.8	130.5
$-H^e$	0	0.585	1.180	1.555	1.700	1.625	1.360	0.995	0.580	0.215	0
$-S^e$	0	1.64	3.28	4.34	4.74	4.51	3.79	2.75	1.59	0.56	0.00
H	35.88	35.66	35.43	35.42	35.64	36.08	36.71	37.44	38.22	38.95	39.53
U^r	32.95	32.72	32.50	32.48	32.71	33.15	33.77	34.51	35.29	36.02	36.60
A^r	16.09	16.30	16.53	16.75	16.96	17.18	17.39	17.60	17.82	18.03	18.23
S^r	47.7	46.5	45.2	44.5	44.6	45.2	46.3	47.8	49.4	50.9	52.0
	Толуол– <i>n</i> -пропилбензол										
y	1.0000	0.9809	0.9565	0.9264	0.8869	0.8352	0.7682	0.6788	0.5485	0.3364	0.0000
p	39.69	35.68	32.14	28.84	25.66	22.52	19.37	16.24	13.16	10.24	7.621
V	113.7	117.2	120.6	124.1	127.5	131.0	134.4	137.8	141.3	144.7	148.2
$-H^e$	0	2.384	3.238	3.412	3.286	3.140	3.064	2.948	2.552	1.596	0
$-S^e$	0.0	5.2	7.6	8.2	8.0	7.8	7.7	7.6	6.6	4.2	0.0
H	35.88	34.31	34.27	34.91	35.85	36.81	37.70	38.63	39.84	41.61	44.02
U^r	32.95	32.44	32.56	32.82	33.24	33.82	34.61	35.65	36.99	38.74	41.08
A^r	16.09	16.57	17.01	17.43	17.82	18.21	18.61	19.03	19.44	19.80	20.15
S^r	47.7	44.9	44.0	43.5	43.6	44.2	45.3	47.0	49.7	53.6	59.2
	Толуол– <i>n</i> -бутилбензол										
y	1.0000	0.9922	0.9815	0.9680	0.9503	0.9262	0.8910	0.8360	0.7407	0.5477	0.0000
p	39.69	35.20	31.36	27.65	24.01	20.38	16.74	13.12	9.572	6.213	3.110
V	113.7	118.7	123.9	129.0	134.2	139.3	144.5	149.6	154.8	160.0	165.3
$-H^e$	0	2.205	3.500	4.465	5.310	6.015	6.380	6.145	5.050	2.955	0
$-S^e$	0	6.0	9.6	12.3	14.7	16.7	17.7	17.1	14.1	8.3	0.0
H	35.88	35.05	35.13	35.54	36.07	36.74	37.75	39.36	41.83	45.30	49.63
U^r	32.95	32.12	32.20	32.61	33.14	33.81	34.82	36.43	38.90	42.37	46.69
A^r	16.09	16.80	17.44	18.08	18.71	19.35	19.98	20.61	21.23	21.85	22.46
S^r	47.7	43.3	41.7	41.1	40.8	40.9	42.0	44.7	50.0	58.1	68.6

Обозначения: x и y – мол. доли толуола в жидкой и паровой фазе систем соответственно (x – относится к растворам всех систем); p – давление насыщенного пара растворов (кПа); V – мольный объем растворов ($\text{см}^3/\text{моль}$); H – энтальпия испарения растворов (кДж моль^{-1}); H^e – избыточная энтальпия растворов (кДж моль^{-1}); S^e – избыточная энтропия растворов ($\text{Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$); U^r – внутренняя энергия растворов (кДж моль^{-1}); A^r – энергия Гельмгольца растворов (кДж моль^{-1}); S^r – энтропия растворов ($\text{Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

$$F^r = F^* - F, \quad (7)$$

где F^r – вклад межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамической функции, F – в реальном состоянии; F^* – в состоянии идеального газа, используемого в качестве “отсчетного состояния” системы. Разность $F^* - F$ обеспечивает положительные значения F^r . Отметим, что при включении межмолекулярного взаимодействия в жидкости знак F^r изменится.

Рассмотрим бинарный жидкий раствор при температуре T , находящийся в равновесии с насыщенным паром при давлении P . Мольная энергия Гельмгольца для бинарного раствора (A) определяется как:

$$A = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 - PV, \quad (8)$$

где x_1 and x_2 – мольные доли; μ_1 and μ_2 – химические потенциалы компонентов в растворе; P и V – давление насыщенного пара и мольный объем раствора. Для химического потенциала компонента в растворе имеем:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \bar{p}_i, \quad (9)$$

где μ_i^0 – функция, зависящая только от температуры; \bar{p}_i – парциальное давление i -го компонента в растворе. Поскольку абсолютные значения энергии Гельмгольца неизвестны, берем в качестве “отсчетного” состояния системы смесь идеальных газов той же концентрации, что и жидкий бинарный раствор, при той же температуре (T) и с тем же мольным объемом (V). Давление в этом “отсчетном” состоянии определяется как $P^* = RT/V$, а мольная энергия Гельмгольца (A^*):

$$A^* = x_1\mu_1^* + x_2\mu_2^* - RT, \quad (10)$$

где μ_1^* и μ_2^* – химические потенциалы компонентов 1 и 2 в “отсчетном” состоянии смеси; R – универсальная газовая постоянная. Для химического потенциала компонента в “отсчетном” состоянии идеального газа имеем:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln(x_i P^*). \quad (11)$$

Так как $P^* = RT/V$, то уравнение (11) преобразуется к виду:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln \frac{x_i RT}{V}. \quad (12)$$

Определим вклад ММВ в изменение мольной энергии Гельмгольца (A^r) как разность ее значений в “отсчетном” состоянии системы и реальном:

$$A^r = A^* - A = x_1(\mu_1^* - \mu_1) + x_2(\mu_2^* - \mu_2) - RT + PV. \quad (13)$$

Подставляя в уравнение (13) выражения для химических потенциалов (9), (12), после деления на RT (уравнение делается безразмерным) получим:

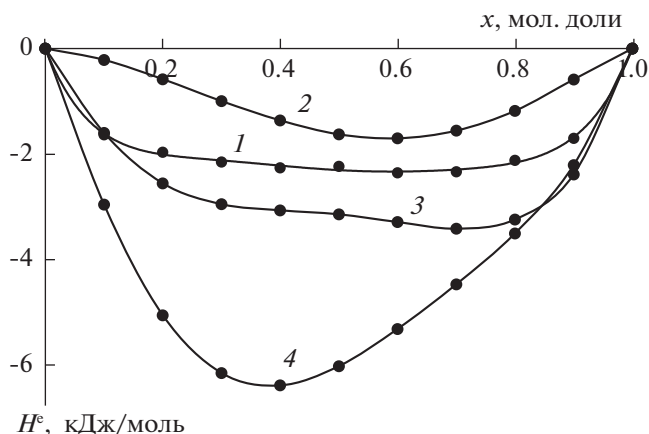


Рис. 2. Зависимости избыточной энthalпии (H^e) от состава растворов систем при $T = 353$ К; 1–4 – см. рис. 1.

$$\frac{A^r}{RT} = x_1 \ln \frac{x_1 RT}{\bar{p}_1 V} + x_2 \ln \frac{x_2 RT}{\bar{p}_2 V} - 1 + \frac{PV}{RT}. \quad (14)$$

Здесь \bar{p}_1 и \bar{p}_2 – парциальные давления компонентов раствора. В предельных случаях для чистых компонентов ($x_1 = 1$ ($x_2 = 0$) и $x_2 = 1$ ($x_1 = 0$)) имеем:

$$\frac{A_1^r}{RT} = \ln \frac{RT}{P_1 V_1} - 1 + \frac{P_1 V_1}{RT}, \quad (15)$$

$$\frac{A_2^r}{RT} = \ln \frac{RT}{P_2 V_2} - 1 + \frac{P_2 V_2}{RT}, \quad (16)$$

где P_1, P_2, V_1, V_2 – давления и мольные объемы соответственно чистых компонентов 1 и 2 при температуре T . Определим избыточную безразмерную молярную энергию Гельмгольца после деления на RT как:

$$\frac{A^e}{RT} = \frac{A^r}{RT} - x_1 \frac{A_1^r}{RT} - x_2 \frac{A_2^r}{RT}. \quad (17)$$

Это уравнение, при объединении с уравнениями (14)–(16) и с учетом выражения для коэффициента активности компонента раствора ($\gamma_i = \bar{p}_i/x_i P_i$) преобразуется к виду:

$$\frac{A^e}{RT} = x_1 \ln \frac{1}{\gamma_1} + x_2 \ln \frac{1}{\gamma_2} + x_1 \ln \frac{V_1}{V} + x_2 \ln \frac{V_2}{V} + \frac{PV - x_1 P_1 V_1 - x_2 P_2 V_2}{RT}. \quad (18)$$

Представим два соотношения для избыточных энергии Гиббса (G^e) и мольного объема (V^e) бинарного раствора:

$$G^e/RT = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2, \quad (19)$$

$$V^e = V - x_1 V_1 + x_2 V_2. \quad (20)$$

С учетом соотношений (19), (20) уравнение (18) преобразуется к виду:

$$\frac{A^e}{RT} = \frac{G^E}{RT} - \ln(V^e + x_1V_1 + x_2V_2) + x_1 \ln V_1 + x_2 \ln V_2 + \frac{PV^e + x_1V_1(P - P_1) + x_2V_2(P - P_2)}{RT} \quad (21)$$

Уравнение (21) устанавливает связь между значениями избыточных величин энергии Гиббса (G^e – рассчитанной по стандарту идеального раствора) и энергии Гельмгольца (A^e – в “отсчетном” состоянии). Используем известные термодинамические соотношения для внутренней энергии (U^r) и энтропии (S^r) [1, 12]:

$$S^r = - \left(\frac{\partial A^r}{\partial T} \right)_{V,x}, \quad (22)$$

$$U^r = -T^2 \left(\frac{\partial(A^r/T)}{\partial T} \right)_{V,x}. \quad (23)$$

После дифференцирования и преобразований для бинарного раствора получим:

$$S^r = \frac{H}{T} - R \left(x_1 \ln \frac{x_1 RT}{\bar{p}_1 V} + x_2 \ln \frac{x_2 RT}{\bar{p}_2 V} \right), \quad (24)$$

$$U^r = H - RT + PV, \quad (25)$$

где \bar{p}_1 и \bar{p}_2 – парциальные давления компонентов раствора; H , V , P – мольная энтальпия испарения, мольный объем и давление насыщенного пара раствора состава x_i мольных долей. Значения функций связаны между собой уравнением Гиббса–Гельмгольца: $A^r = U^r - TS^r$. Корреляционным анализом установлено, что значения A^r для n -алкилбензолов линейно зависят от молярной массы вещества в гомологическом ряду:

$$A^r = 151.5M + 2065, \quad R = 0.9993, \quad (26)$$

где M – молярная масса n -алкилбензола, R – коэффициент корреляции. Уравнение (26) описывает энергию Гельмгольца A^r n -алкилбензолов при $T = 353.15$ К с точностью ± 50 Дж/моль. Линейная зависимость значений энергии Гельмгольца от молекулярной массы n -алкилбензола в гомологическом ряду может быть объяснена “подобием” молекулярно-статистической структуры жидких n -алкил-бензолов, характеризуемой корреляционными функциями распределения [16]. Если такое “подобие структур” существует, то увеличение размеров молекул n -алкил-бензолов должно приводить к уменьшению плотности жидкости, что согласуется с возрастанием мольного объема (V) n -алкилбензолов (табл. 2). Возрастание значений энергии Гельмгольца A^r [Дж/моль] затрудняет переход молекул из жидкости в паровую фазу систем и уменьшает по экспо-

нциальной зависимости давление насыщенного пара n -алкилбензолов (P , Н/м²):

$$A^r = -2468.4 \ln P + 42255, \quad R = 0.9998. \quad (27)$$

При анализе установлено, что мольные объемы n -алкилбензолов (V , м³/моль) линейно зависят от значений A^r [Дж/моль] n -алкилбензолов в гомологическом ряду:

$$A^r = 121.8 \times 10^6 V + 2229, \quad R = 0.9992. \quad (28)$$

Уравнения (26)–(28) могут быть использованы для прогнозирования свойств веществ в гомологическом ряду n -алкилбензолов. По уравнениям (14), (24), (25) рассчитаны значения A^r , U^r , S^r для растворов систем (табл. 2). Значения внутренней энергии U^r , характеризующие полную меру энергетических затрат на отключение ММВ в растворах, возрастают при увеличении молекулярной массы n -алкилбензола в гомологическом ряду n -алкилбензолов. Это может быть объяснено усилением роли молекул второго компонента в ММВ растворов систем (рис. 3). Рассчитанные по уравнению Гельмгольца значения энтропии растворов S^r также возрастают с увеличением молекулярной массы n -алкилбензола (табл. 2). Отметим, что для растворов систем бензол– n -алкилбензол (как и в случае ранее изученных растворов систем этанол– n -алкилэтаноаты, этанол– n -алкилпропаноаты, этанол– n -алкилбутаноаты, n -пропанол– n -алкилэтаноаты), а также для систем с n -пропанолом, n -бутанолом и веществами гомологического ряда алифатических кетонов; изопропанол, с изобутанолом и веществами гомологического ряда алифатических кетонов наблюдается симбатный ход изотерм $U^r = f(X)$ и $S^r = f(X)$ [21–26]. Значения энергии Гельмгольца (A^r) для растворов систем также возрастают с увеличением молекулярной массы n -алкилбензола (рис. 4), что связано с уменьшением давления насыщенного пара растворов (табл. 2). На основании анализа полученных данных установлено, что для растворов постоянных мольных концентраций ($x_i = \text{const}$) энергия Гельмгольца (A^r) линейно зависит от молярной массы (M) n -алкилбензола: $A^r = k_i M + b_i$ (рис. 5). Значения коэффициентов k_i и b_i изотерм $A^r = k_i M + b_i$ в свою очередь оказались линейно зависящими от состава систем. Установленные закономерности позволили предположить уравнение вида:

$$A^r = (-150.12x + 153.18)M + 13900x + 1892.5, \quad (29)$$

где x – мол. доли толуола (общий растворитель) в бинарном растворе; M – молярная масса n -алкилбензола. Уравнение (29) описывает энергию Гельмгольца (A^r , Дж/моль) растворов систем при

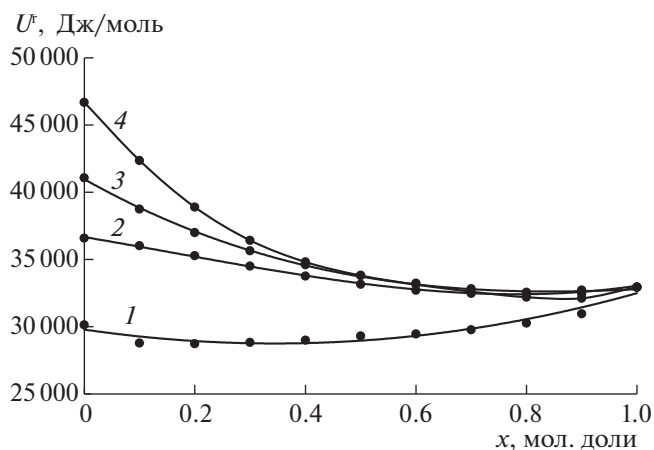


Рис. 3. Зависимости внутренней энергии растворов (U^r) от состава систем при $T = 353$ К; 1–4 – см. рис. 1.

$T = 353$ К с точностью ± 50 Дж/моль. Установленная закономерность изменения энергии Гельмгольца для растворов систем постоянного мольного состава (в случае чистых компонентов, условие $x = 0$) может быть объяснена “близостью” молекулярно-статистической структуры таких растворов [16]. Эта закономерность подтверждает правомерность гипотезы, лежащей в основе статистических моделей растворов, известных как “групповые” [1, 12]. Ранее уравнение вида (29) было получено для растворов 150 бинарных систем, образованных n -спиртами и сложными эфирами органических кислот; изо- спиртами и эфирами органических кислот; n -спиртами, изо-спиртами и кетонами; n -бутилбензолом и алкилбензолами (см., например, [21–26]). Вид уравнения (29) сохраняется и при других температурах для всех перечисленных бинарных систем. Установленная закономерность (уравнение вида (29)) позволяет прогнозировать термодинамические свойства растворов бинарных систем, образованных любым общим компонентом и веществами любого гомологического ряда. Для получения коэффициентов в новом уравнении вида (29) необходимы данные по фазовому равновесию жидкость–пар (P, X, Y, T -данные) и мольному объему (V) для чистых компонентов и всего двух растворов одинакового мольного состава для разных систем. Точность прогнозирования термодинамических свойств растворов зависит только от точности этих экспериментальных данных. Полагаем, что установленная закономерность носит общий характер и может быть использована при прогнозировании термодинамических свойств растворов бинарных систем, образованных общим растворителем и представителями гомологических рядов органических веществ.

Таким образом, установлено, что значения энергии Гельмгольца (A^r) линейно зависят от мо-

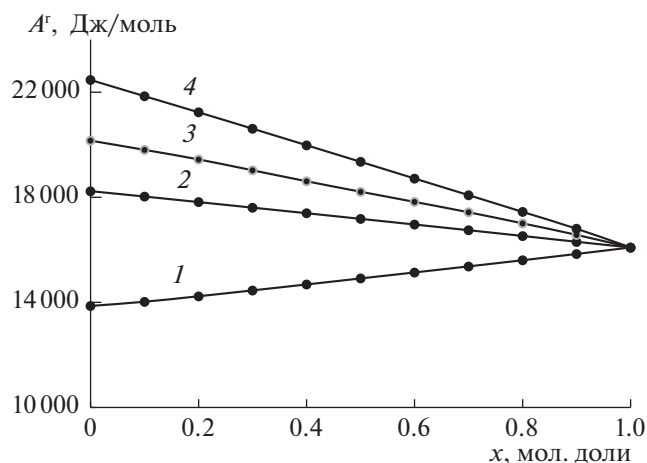


Рис. 4. Зависимости энергии Гельмгольца (A^r) от состава систем при $T = 353$ К; 1–4 – см. рис. 1.

лярной массы вещества (числа групп $-\text{CH}_2-$ в молекуле) в гомологическом ряду n -алкилбензолов. Возрастание энергии Гельмгольца для веществ в гомологическом ряду n -алкилбензолов связано с линейным увеличением мольных объемов жидких веществ и уменьшением давления насыщенного пара веществ по экспоненциальной зависимости.

Энергия Гельмгольца (A^r) для бинарных растворов постоянных мольных концентраций, образованных толуолом и членами гомологического ряда n -алкилбензолов, линейно зависит от молярной массы n -алкилбензола (числа групп $-\text{CH}_2-$) в гомологическом ряду. Полученное на основе этой закономерности уравнение (29) описывает энергию Гельмгольца для растворов систем с

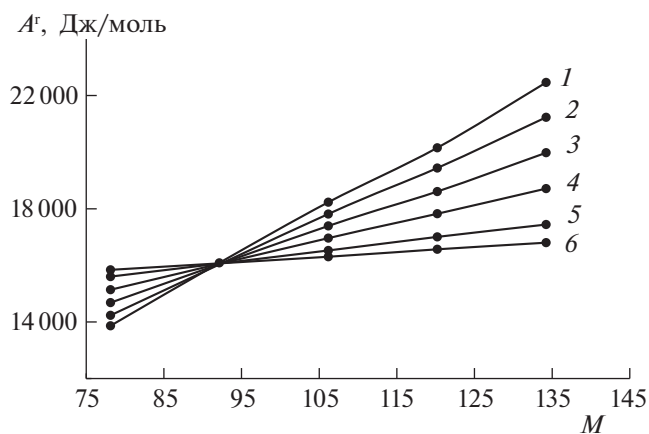


Рис. 5. Зависимости энергии Гельмгольца (A^r) от молярной массы n -алкилбензола (M) для растворов постоянных мольных концентраций систем толуол– n -алкилбензол при $T = 353$ К; $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и 0.9 мол. доли толуола (6).

отклонениями ± 50 Дж/моль от ее значений, рассчитанных по экспериментальным P, V, T, X, Y -данным. Установленная закономерность подтверждает правомерность гипотезы об аддитивном вкладе функциональных групп в термодинамические свойства растворов, лежащей в основе статистических моделей растворов, известных как “групповые”. Установленная закономерность позволяет также прогнозировать термодинамические свойства растворов неисследованных бинарных систем с использованием свойств чистых компонентов и всего двух растворов одинаковой мольной концентрации, что ускоряет процесс исследования фазовых равновесий жидкость–пар и термодинамических свойств бинарных систем в ~ 300 раз. Точность прогнозирования термодинамических свойств растворов зависит только от точности используемых экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х частях. М.: Мир, 1989.
2. Сунцов Ю.К. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 3. С. 1259.
3. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация, теория и расчет. М.: Химия, 1983. 304 с.
4. Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др. Химия нефти. Л.: Химия, 1984. 360 с.
5. Becker H., Berger W. u.a. Organikum. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976. 253 с.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965.
7. TCI American Organic Chemical 88/89 Catalog. Portland.: American Tokyo Kasei, 1988.
8. Справочник химика / Под ред. Б.К. Никольского. М.: Химия, 1971. Т. 2, 4
9. William M. Haynes [Electronic resource]. URL: [https://chemdb.net/ru/paper/A2xZLJnbJe/\(data_of_treatment:24.08.2020\)](https://chemdb.net/ru/paper/A2xZLJnbJe/(data_of_treatment:24.08.2020)).
10. Сунцов Ю.К. // Вестн. ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2009. № 1. С. 42.
11. Перельгин В.М., Сунцов Ю.К. // Изд. вузов СССР. Пищевая технология. 1974. № 2. С. 133.
12. Морачевский А.Г. и др. Термодинамика равновесия жидкость–пар. Л.: Химия, 1989. 342 с.
13. TCI American Organic Chemical 88/89 Catalog. Portland.: American Tokyo Kasei, 1988.
https://www.nist.gov/libraries/nist-component-library/dist/img/logo/nist_logo_sidestack_rev.svg
14. Сунцов Ю.К., Семенов А.А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 3. С. 283.
15. Белоусов О.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
16. Скрышевский А. Структурный анализ жидкостей. М.: Высшая школа, 1971. 254 с.
17. Раковский А.В. Предисловие к книге И.Д. Ван-дер-Ваальса, Ф. Констамма. Курс термостатики. М.: Изд-во иностр. лит., 1936.
18. Rowlinson J.B. Liquids and Liquid Mixtures. L., 1959.
19. Никольский Б.П. // Вестн. ЛГУ. Сер. Физ. хим. 1960. Т. 22. Вып. 4.
20. Рудаков Е.С. Молекулярная, квантовая и эволюционная термодинамика / НАН Украины, Ин-т физ.-орг. химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко. Донецк, 1998. 139 с.
21. Sunstov Yu. Legitimacies Change of Properties of Binary Systems on an Example of Solutions Formed by *n*-Alcohols and Complex Ethers of Organic Acids / Yu. Sunstov. — Thermodynamics 2003. University of Cambridge. U.K., 2003. P. 99.
22. Сунцов Ю.К. Закономерности изменения свойств бинарных систем на примере растворов, образованных *n*-спиртами и сложными эфирами органических кислот: Дис. ...докт. хим. наук. Воронеж, 2004. 697 с.
23. Sunstov Y.K. // J. Chem. Chem. Eng. 2014. V. 8. P. 306.
24. Сунцов Ю.К. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 625.
25. Харченко Г.Ю. Фазовые равновесия и термодинамические свойства растворов, образованных *n*-алифатическими спиртами и сложными эфирами уксусной кислоты: Дис. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 2004. 236 с.
26. Власов М.В. Фазовые равновесия и термодинамические свойства бинарных систем, образованных спиртами и алифатическими кетонами...: Дис... канд. хим. наук. Воронеж, 2013. 238 с.