

Оригинальные статьи

Научная статья

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3307>

УДК 541.123.3

Фазовые равновесия жидкость–пар и термодинамические свойства растворов бинарных систем этилбензол – н-алкилбензолы

Ю. К. Сунцов[✉], Н. С. Сунцова

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Методы теоретического описания закономерностей изменения термодинамических свойств в зависимости от состава и структуры компонентов растворов являются приоритетным направлением развития теории растворов. Рассматриваемая статья посвящена установлению взаимосвязей «термодинамические свойства – состав растворов – структура компонентов». Изучение термодинамических свойств бинарных растворов, образованных общим растворителем (этилбензолом), и веществами гомологического ряда н-алкилбензолов способствует установлению указанных выше взаимосвязей. При производстве этилбензола и его гомологов часто встречаются растворы, образованные н-алкилбензолами. Алкилбензолы широко используются в различных областях науки и химической технологии в качестве растворителей, экстрагентов, пластификаторов.

Эбулиометрическим методом при различных давлениях измерены температуры кипения растворов четырёх бинарных систем, образованных этилбензолом и н-алкилбензолами. По построенным изотермам давления насыщенного пара растворов рассчитаны составы равновесных паровых фаз бинарных систем. Расчёт составов паровых фаз растворов систем производили численным интегрированием на ЭВМ уравнения Дюгема – Маргулеса методом Рунге-Кутты. Полученные данные по равновесию жидкость–пар послужили основой для расчётов термодинамических функций растворов систем. Рассчитаны энергии Гиббса и Гельмгольца, энтальпии испарения и смешения, внутренняя энергия и энтропия растворов. Расчёты термодинамических свойств растворов производились в сравнении, с использованием двух стандартов: идеального раствора и идеального газа.

Установлено, что значения энергии Гельмгольца линейно зависят от молярной массы вещества (числа групп $-\text{CH}_2-$ в молекуле) в гомологическом ряду н-алкилбензолов. Возрастание значений энергии Гельмгольца для н-алкилбензолов в гомологическом ряду связано с линейным увеличением молярных объемов жидких веществ и уменьшением давления насыщенного пара веществ по экспоненциальной зависимости. Для бинарных растворов постоянных молярных концентраций, образованных этилбензолом и н-алкилбензолами, энергия Гельмгольца линейно зависит от молярной массы (числа групп $-\text{CH}_2-$ в молекуле) н-алкилбензола в гомологическом ряду. Получено уравнение, позволяющее с высокой точностью прогнозировать термодинамические свойства растворов бинарных систем. Уравнение интенсифицирует процесс исследования фазовых равновесий жидкость–пар и термодинамических свойств растворов бинарных систем в 300 раз. Установленные закономерности подтверждают гипотезу об аддитивном вкладе функциональных групп в термодинамические свойства растворов. Эта гипотеза лежит в основе статистической теории групповых моделей растворов. Установленные в статье термодинамические закономерности могут быть использованы и при решении широкого круга технологических задач в химической промышленности.

Ключевые слова: растворы бинарных систем, фазовые равновесия жидкость–пар, энергии Гиббса и Гельмгольца, энтальпии испарения и смешения, внутренняя энергия и энтропия растворов

✉ Сунцов Юрий Константинович, e-mail: jsyntsov@mail.ru

© Сунцов Ю. К., Сунцова Н. С., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Сунцов Ю. К., Сунцова Н. С. Фазовые равновесия жидкость-пар и термодинамические свойства растворов бинарных систем этилбензол- н-алкилбензолы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(1): 81–92. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3307>

For citation: Suntsov Yu. K., Suntsova N. S. Vapour-liquid phase equilibria and thermodynamic properties of solutions of the ethylbenzene and n-alkylbenzenes binary systems. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 81–92. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3307>

1. Введение

Для установления связи термодинамических свойств с молярными характеристиками и концентрацией компонентов растворов наибольшей ценностью обладают данные о свойствах бинарных систем, образованных веществами гомологического ряда [1]. Существующие методы расчёта свойств многокомпонентных систем также базируются на свойствах их бинарных составляющих [2]. При производстве этилбензола и его гомологов часто встречаются растворы, образованные н-алкилбензолами [3, 4]. Литературные данные о свойствах этих растворов носят фрагментарный характер, так как исследования в основном проводились в технологических целях. При различных температурах нами исследованы фазовые равновесия жидкость-пар и объёмные свойства растворов бинарных систем, образованных этилбензолом (общий растворитель) и: бензолом, толуолом, н-пропил бензолом, н-бутил бензолом (вторые компоненты растворов). В этой работе реализована попытка по установлению взаимосвязи значений энергии Гельмгольца с составом и молярной массой компонентов растворов систем этилбензол - н-алкил бензолы. Ранее эта взаимосвязь была установлена для растворов 160 бинарных систем, образованных веществами различных классов органических соединений.

2. Методика эксперимента

Бензол и этилбензол – марки «х.ч.», толуол марки «о.с.ч.», н-пропил бензол и н-бутил бензол – фирмы «Merk» марки «for synthesis»

очищались методами [5] и перегонялись без доступа воздуха на лабораторной ректификационной колонне. Контроль остаточной влаги в реактивах осуществлялся потенциометрическим титрованием с использованием реактива Фишера [6], при этом содержание воды в реактивах не превышало 0.01 %. Физические константы очищенных веществ, приведённые в табл. 1, удовлетворительно совпадают с литературными данными [7, 8, 9]. Давление насыщенного пара (P) измерялось при температуре кипения жидкости (T) в эбуллиометрах Свентославского. Постоянство давления в системе поддерживалось изодромным регулятором с точностью ± 6.6 Н/м². Давление насыщенного пара растворов измерялось ртутным манометром с применением катетометра В-630 ГОСТ 15150-69 с точностью ± 6.6 Н/м²; а атмосферное давление – ртутным барометром первого класса с той же точностью. Измерение плотности растворов производилось пикнометрами Оствальда с точностью ± 0.1 кг/м³ [10].

3. Результаты и их обсуждение

Построенные на основе экспериментальных $P = f(T)$ данных изотермы давления насыщенного пара $P = f(x)$ растворов послужили основой для расчёта составов равновесных паровых фаз систем. Ранее было установлено, что при пониженных давлениях паровая фаза растворов систем подчиняется законам идеального газа с точностью проведенного нами эксперимента [11]. Составы равновесных паровых фаз растворов систем рассчитывались численным интегрированием

Таблица 1. Свойства очищенных веществ

Экспериментальные данные				Литературные данные		
Вещество	ρ_4^{20}	T , К	n_D^{20}	ρ_4^{20}	T , К	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
н-пропилбензол	0.8620	432.3	1.4916	0.8619	432.4	1.4920
н-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 $T = 293$ К.

ем на ЭВМ уравнения Дюгема–Маргулеса, которое при $T = \text{const}$ и условии идеальности паровой фазы приобретает вид [11]:

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

где x, y – мольные доли высококипящего компонента в жидкости и паре; P – давление насыщенного пара бинарного раствора. Анализ составов равновесных паровых фаз растворов показывает, что растворы систем этилбензол – n -алкилбензолы обладают отрицательными отклонениями от идеального состояния. Концентрация толуола

в паровой фазе систем возрастает при увеличении молярной массы второго компонента раствора (табл. 2). При ректификации растворов систем концентрация этилбензола в паровой фазе систем больше, чем концентрации пропил- и бутил бензола, и меньше, чем концентрация молекул бензола и толуола. Повышение температуры (давления) увеличивает концентрацию этилбензола в паровой фазе растворов систем этилбензол–бензол и этилбензол–толуол. Наоборот, для растворов этилбензол –пропил бензол и этилбензол – бутил бензол, повышение темпера-

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

Параметр	этилбензол – бензол										
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	0.6102	0.4064	0.2833	0.2011	0.1424	0.0986	0.0648	0.0381	0.0168	0
P	16.75	24.52	32.65	40.88	49.20	57.62	66.14	74.75	83.46	92.27	101.00
V	130.5	127.0	123.5	120.0	116.5	113.0	109.5	106.0	102.5	99.0	96.0
G^e	0.00	–36.50	–47.70	–55.40	–60.20	–62.00	–60.70	–55.50	–45.30	–28.10	0.00
H^e	0.000	–2.097	–2.912	–3.135	–3.038	–2.746	–2.329	–1.825	–1.259	–0.647	0.000
S^e	0.00	–5.84	–8.11	–8.72	–8.43	–7.60	–6.42	–5.01	–3.44	–1.75	0.00
H	39.53	36.11	34.47	33.41	32.68	32.14	31.72	31.40	31.13	30.91	30.72
U^r	36.60	35.25	34.40	33.56	32.73	31.89	31.06	30.24	29.41	28.59	27.80
A^r	18.21	17.80	17.37	16.93	16.50	16.06	15.62	15.19	14.75	14.30	13.85
S^r	50.69	49.43	48.26	47.11	45.98	44.85	43.74	42.64	41.55	40.48	39.51
	этилбензол – толуол										
y	1	0.7942	0.6305	0.4976	0.3878	0.2957	0.2175	0.1506	0.0929	0.0429	0
P	16.66	18.83	21.07	23.32	25.60	27.90	30.24	32.58	34.96	37.36	39.69
V	130.5	128.8	127.1	125.5	123.8	122.1	120.4	118.8	117.1	115.4	113.7
G^e	0.00	–15.00	–20.40	–24.40	–27.00	–27.90	–27.00	–23.90	–18.20	–9.00	0.00
H^e	0.000	–0.211	–0.581	–0.994	–1.365	–1.620	–1.699	–1.557	–1.176	–0.587	0.000
S^e	0.00	–0.56	–1.59	–2.75	–3.79	–4.51	–4.74	–4.34	–3.28	–1.64	0.00
H	39.53	38.95	38.22	37.44	36.71	36.08	35.64	35.42	35.43	35.66	35.88
U^r	36.60	36.02	35.29	34.51	33.77	33.15	32.71	32.48	32.50	32.72	32.95
A^r	18.21	18.03	17.82	17.60	17.39	17.18	16.96	16.75	16.53	16.30	16.09
S^r	52.01	50.95	49.47	47.87	46.38	45.23	44.59	44.57	45.23	46.50	47.74
	этилбензол – n -пропилбензол										
y	1.0000	0.9540	0.9003	0.8385	0.7673	0.6851	0.5898	0.4783	0.3468	0.1897	0.0000
P	16.66	15.67	14.72	13.77	12.85	11.93	11.04	10.16	9.293	8.426	7.621
V	130.5	132.3	134.1	135.8	137.6	139.4	141.1	142.9	144.6	146.4	148.2
G^e	0.00	–35.30	–50.60	–59.30	–62.80	–62.20	–57.80	–50.30	–39.70	–26.40	0.00
H^e	0.000	–0.703	–0.834	–0.887	–0.960	–1.033	–1.054	–0.972	–0.758	–0.411	0.000
S^e	0.00	–1.89	–2.22	–2.34	–2.54	–2.75	–2.82	–2.61	–2.04	–1.09	0.00
H	39.53	39.85	40.22	40.69	41.04	41.10	41.18	41.19	41.28	42.06	44.02
U^r	36.60	36.92	37.29	37.76	38.11	38.17	38.25	38.26	38.34	39.13	41.08
A^r	18.21	18.44	18.64	18.84	19.04	19.23	19.42	19.61	19.79	19.98	20.15
S^r	52.04	52.32	52.79	53.56	54.17	54.11	53.34	52.38	52.26	54.22	59.26

Окончание табл. 2

	этилбензол – н-бутилбензол										
y	1.0000	0.9830	0.9618	0.9355	0.9022	0.8591	0.8015	0.7207	0.5996	0.3984	0.0000
P	16.66	15.24	13.76	12.32	10.91	9.53	8.19	6.87	5.59	4.33	3.18
V	130.5	134.0	137.5	140.9	144.4	147.9	151.4	154.9	158.4	161.8	165.3
G^e	0.00	-57.10	-83.90	-97.00	-100.60	-96.70	-86.70	-71.50	-51.60	-27.60	0.00
H^e	0.000	-0.810	-1.259	-1.510	-1.609	-1.584	-1.451	-1.225	-0.917	-0.533	0.000
S^e	0.00	-2.13	-3.33	-4.00	-4.27	-4.21	-3.87	-3.27	-2.45	-1.43	0.00
H	39.53	39.05	39.41	39.97	40.69	41.53	42.48	43.52	44.64	45.84	47.18
U^r	36.60	36.95	37.23	37.59	38.07	38.73	39.61	40.77	42.28	44.22	46.68
A^r	18.21	18.69	19.13	19.57	19.99	20.41	20.83	21.24	21.65	22.06	22.40
S^r	52.05	51.71	51.23	51.03	51.19	51.87	53.19	55.30	58.42	62.74	68.74

Обозначения: x и y – мол. доли этилбензола в жидкой и паровой фазе систем соответственно (x – относится к растворам всех систем); P – давление насыщенного пара растворов (кПа); V – мольный объём растворов (см³/моль); G^e – избыточная энергия Гиббса (Дж·моль⁻¹·К⁻¹); H^e – избыточная энтальпия растворов (кДж·моль⁻¹); S^e – избыточная энтропия растворов (Дж·моль⁻¹·К⁻¹); H – энтальпия испарения растворов (кДж·моль⁻¹); U^r – внутренняя энергия (кДж·моль⁻¹); A^r – энергия Гельмгольца растворов (кДж·моль⁻¹); S^r – энтропия растворов (Дж·моль⁻¹·К⁻¹)

туры уменьшает концентрацию этилбензола в паровой фазе, так как этилбензол обладает меньшей энтальпией испарения. Отмеченные смещения равновесия паровой фаз систем согласуются с законами Коновалова и 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]:

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

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

$$G^e = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2), \quad (4)$$

где x_i , y_i – концентрация i -компонента в жидкой и паровой фазе раствора; P , P_i^0 – соответственно, давление насыщенного пара раствора и чистого i -компонента; R – универсальная газовая постоянная; T , К. Результаты расчётов показывают, что для компонентов растворов значения $\gamma_i < 1$, $\mu_i^e < 0$ во всем интервале концентраций. Увеличение молекулярной массы второго компонента растворов связано с появлением альтернации отрицательных отклонений свойств систем. Абсолютные значения избыточной энергии Гиббса ($G^e < 0$) уменьшаются в ряду растворов этилбензол-бензол, этилбензол-толуол и вновь возрастают для растворов этилбензол-н-пропилбензол, этилбензол-н-бутилбензол (рис. 1). Энтальпии смешения (избыточные энтальпии)

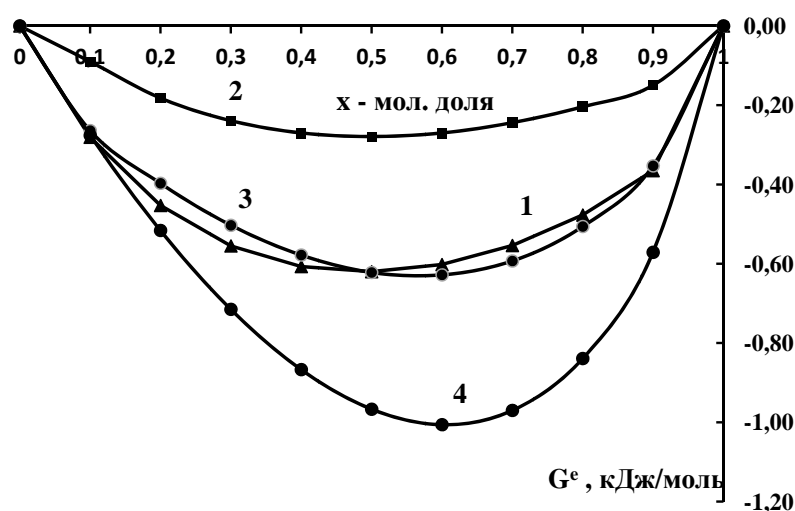


Рис. 1. Зависимость избыточной энергии Гиббса (G^e) от состава растворов систем при $T = 353$ К: 1 – этилбензол – бензол; 2 – этилбензол – этилбензол; 3 – этилбензол – н-пропилбензол; 4 – этилбензол – н-бутилбензол; x – концентрация этилбензола

растворов (H^e) рассчитывались по уравнению (5) с использованием экспериментальных и литературных данных [7, 9, 13]:

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

где γ_1, γ_2 – коэффициенты активности этилбензола и н-алкилбензола соответственно, x_1 – мольная доля этилбензола в смеси, R – газовая постоянная. Энтальпию испарения растворов систем (H_x) рассчитывали по уравнению (6):

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

где H_1^0, H_2^0 – энтальпии испарения чистых компонентов, H^e – избыточная энтальпия раствора, x_1 – мольная доля этилбензола в растворе [13, 14]. В растворах систем при смешении компонентов наблюдаются экзотермические тепловые эффекты ($H^e < 0$), величина которых также альтернирует с возрастанием молярной массы второго компонента (рис. 2). Значения избыточной энтропии растворов систем (S^e) рассчитывались по уравнению Гиббса. Анализом полученных данных установлено, что концентрационная зависимость избыточной энтропии $S^e = f(x)$ растворов симбатно повторяет ход изотермы $H^e = f(x)$ (табл. 2). Это может быть объяснено близостью механизмов структурирования растворов систем, характеризующихся корреляционными функциями распределения [15, 16]. Преобладание энтальпийной составляющей в уравнении Гиббса над её энтропийной составляющей обуславливает отрицательные отклонения свойств ($G^e < 0$) растворов систем (табл. 2). Значения энергий Гиббса, энтальпий и энтропий раство-

ров (рассчитанных с использованием стандарта идеального раствора) не удалось связать уравнением с молярной массой и составом компонентов растворов. Отсчет свойств растворов от свойств идеальных растворов затрудняет оценку межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в растворах. Отметим, что в чистых жидкостях ММВ имеет иногда более сложный характер, чем в растворах [15, 16]. Использованный Льюисом выбор стандартного состояния делает малочувствительным оценку ММВ в растворах. Например, для индивидуальной жидкости, находящейся в равновесии с паром, изменение энергии Гиббса: $\Delta G = G_{\text{пар}} - G_{\text{жид}} = 0$. Раковский еще в 1935 г. писал, что «путь школы Льюиса практически полезен, но он стал докучать над исследователями, заслоняя от них теоретическую сторону термодинамики» [17]. Ряд исследователей (Белл и Гетти, Гиршфельдер, Кертис и Берд, Никольский, Раулинсон) обращали внимание на недостаточность формального описания термодинамических свойств растворов, например [18, 19, 20]. Работы этих и других учёных содержат интересные попытки по учету вкладов межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамических функций растворов. Возможность построения на этой основе общего подхода к оценке вкладов ММВ в термодинамические функции рассмотрена Рудаковым и автором работ, например [13, 21–24]. Известно, что законы термодинамики не содержат понятия о взаимодействии. Эти понятия вносятся со стороны. Используя статистические методы, уравнения состояния, механические аналогии, можно составить представление о взаимодействии молекул и оценить его вклад в термодинамические

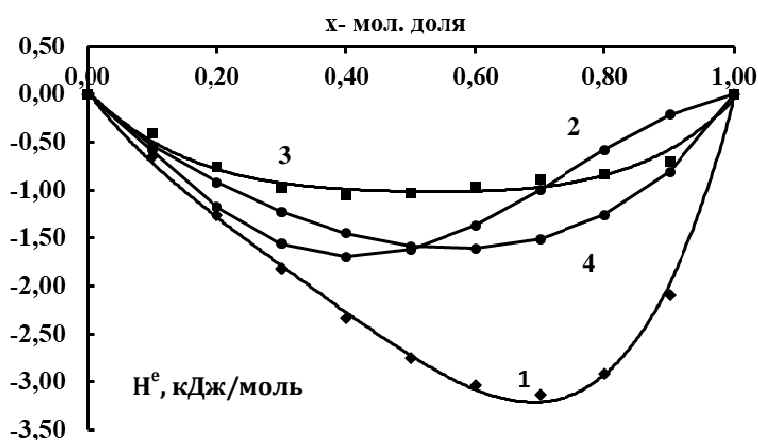


Рис. 2. Зависимость избыточной энтальпии (H^e) от состава растворов систем при $T = 353$ К: 1 – этилбензол – бензол; 2 – этилбензол – этилбензол; 3 – этилбензол – н-пропилбензол; 4 – этилбензол – н-бутилбензол; x – концентрация этилбензола

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 путём наложения внешнего энергетического поля при сохранении расстояния между ними. Если энергии «изолированных» и «разделенных» молекул равны, то на отключение межмолекулярного взаимодействия в обоих случаях 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 сказать, что стандартная 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 стандартное состояние системы; второе – вклады межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамических функций жидкой системы.

1. Стандартное состояние системы без межмолекулярного взаимодействия при любых степенях сжатия – идеальный газ, взятый при температуре (T), объеме (V) и составе реальной жидкости.

2. Вклады межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамической функции определяются как разность значений этой функции для стандартной и реальной жидкой систем:

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

где F^r – вклад межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамической функции, F – в реальном состоянии; F^* – в состоянии идеального газа, используемого в качестве стан-

дартного состояния системы. Вычитание $F^r - F$ 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, 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 как стандартное состояние 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 стандартном 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^*, μ_2^* – химические потенциалы 1 и 2 компонентов в стандартном состоянии смеси; R – универсальная газовая постоянная. Для химического потенциала компонента в стандартном состоянии идеального газа имеем:

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

Поскольку $P^* = RT/V$, 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 её значений в стандартном состоянии системы и реальном её состояниях:

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

Подставляя в уравнение (13) выражения для химических потенциалов (9, 12) и после деления на RT (что делает уравнение безразмерным), получили:

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

где \bar{p}_1, \bar{p}_2 – парциальные давления 1 и 2 компонентов раствора. В предельных случаях для чистых $x_1 = 1$ ($x_2 = 0$) и $x_2 = 1$ ($x_1 = 0$) компонентов имеем:

$$\begin{aligned} \frac{A_1^r}{RT} &= \ln \frac{RT}{P_1 V_1} - 1 + \frac{P_1 V_1}{RT}, \\ \frac{A_2^r}{RT} &= \ln \frac{RT}{P_2 V_2} - 1 + \frac{P_2 V_2}{RT}, \end{aligned} \quad (15)$$

где P_i, P, V_i, V – давления и мольные объёмы соответственно 1 и 2 чистых компонентов при T .

Определим избыточную безразмерную молярную энергию Гельмгольца как:

$$\frac{A^e}{RT} \equiv \frac{A^r}{RT} - x_1 \frac{A_1^r}{RT} - x_2 \frac{A_2^r}{RT}. \quad (16)$$

Уравнение (16) при объединении с уравнениями (14,15), учитывая, что выражение для коэффициента активности компонента раствора определяется как $\gamma_i = P_{y_i} / P_i^0 x_i$, преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \frac{A^e}{RT} &= x_1 \ln \frac{1}{\gamma_1} + x_2 \ln \frac{1}{\gamma_2} + x_1 \ln \frac{V_1}{V} + \\ &+ x_2 \ln \frac{V_2}{V} + \frac{PV - x_1 P_1 V_1 - x_2 P_2 V_2}{RT}. \end{aligned} \quad (17)$$

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

$$G^e = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2), \quad (18)$$

$$V^e = V - x_1 V_1 + x_2 V_2. \quad (19)$$

С учётом соотношений (18,19) уравнение (17) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \frac{A^e}{RT} &= \frac{G^e}{RT} - \ln(V^e + x_1 V_1 + x_2 V_2) + x_1 \ln V_1 + \\ &+ x_2 \ln V_2 + \frac{PV^e + x_1 V_1(P - P_1) + x_2 V_2(P - P_2)}{RT}. \end{aligned} \quad (20)$$

Уравнение (20) устанавливает связь между значениями избыточных величин энергии Гиббса (G^e – рассчитанной по стандарту идеального раствора) и энергии Гельмгольца (A^e – рассчитанной с использованием стандартного состояния идеального газа). Используя известные термодинамические соотношения для внутренней энергии (U^r) и энтропии (S^r), имеем [1, 12]:

$$S^r = - \left(\frac{\partial A^r}{\partial T} \right)_{V,X}, \quad (21)$$

$$U^r = -T^2 \left(\frac{\partial (A^r / T)}{\partial T} \right)_{V,X}. \quad (22)$$

После дифференцирования и преобразований для бинарного раствора получили:

$$S^r = \frac{H}{T} - R \left(x_1 \ln \frac{x_1 RT}{\bar{p}_1 V} + x_2 \ln \frac{x_2 RT}{\bar{p}_2 V} \right), \quad (23)$$

$$U^r = H - RT + PV, \quad (24)$$

где \bar{p}_1, \bar{p}_2 – парциальные давления 1 и 2 компонентов раствора; H, V, P – мольная энтальпия испарения, мольный объём 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 -алкил бензолов линейно зависят от молярной массы вещества в гомологическом ряду:

$$A^r = 151.5M + 2065, R = 0.9993, \quad (25)$$

где M – молярная масса n -алкилбензола. R – коэффициент корреляции. Уравнение (25) описывает энергию Гельмгольца A^r n -алкил бензолов 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, характеризующейся корреляционными функциями распределения [16]. Если такое «подобие структур» существует, то увеличение размеров молекул n -алкил бензолов должно сказываться на уменьшении плотности жидкости, что согласуется с возрастанием мольного объёма (V) n -алкил бензолов (табл. 2). Возрастание значений энергии Гельмгольца A^r [Дж/моль] затрудняет переход молекул из жидкости в паровую фазу систем и уменьшает по экспоненциальной зависимости давление насыщенного пара n -алкил бензолов ($P, \text{Н/м}^2$):

$$A^r = -2468.4 \ln P + 42255, R = 0.9998. \quad (26)$$

Анализом установлено, что мольные объёмы n -алкил бензолов ($V, \text{м}^3/\text{моль}$) линейно зависят от значений A^r [Дж/моль] n -алкил бензолов в гомологическом ряду:

$$A^r = 121.8 \cdot 10^6 V + 2229, R = 0.9992. \quad (27)$$

Уравнения (25-27) могут быть использованы для прогнозирования свойств веществ в гомологическом ряду н-алкил бензолов. По уравнениям (14,23,24) рассчитаны значения A^r , U^r , S^r растворов систем (табл. 2). Значения внутренней энергии U^r , характеризующую полную меру энергетических затрат на отключение ММВ в растворах, возрастают при увеличении молекулярной массы н-алкилбензола в гомологическом ряду н-алкил бензолов. 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 н-алкилбензола (табл. 2). Отметим, что для растворов систем этилбензол – н-алкил бензол (как и в случае ранее изученных

растворов систем: бензол – н- алкил бензолы, толуол – н-алкил бензолы, н-бутил бензол- н-алкил бензолы, этанол – н-алкилэтаноаты, этанол – н-алкилпропаноаты, этанол – н-алкилбутаноаты, н-пропанол – н-алкил этаноаты, н-пропанолом, н-бутанолом и веществами гомологического ряда алифатических кетонов; изопропанолом, 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 н-алкилбензола (рис. 4). Возрастание значений энергии Гельмгольца, характеризующей ММВ, закономерно уменьшает давление насыщенного пара растворов бинарных систем (табл. 2). Анализом полученных дан-

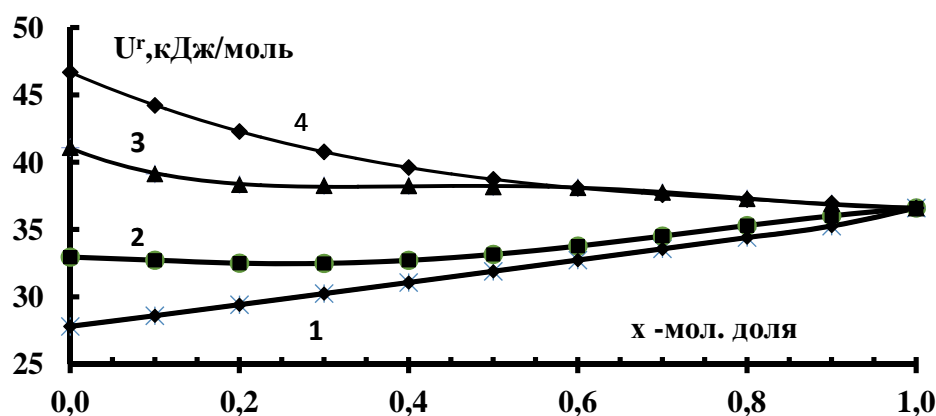


Рис. 3. Зависимость внутренней энергии растворов (U^r) от состава систем при $T = 353$ К: 1 – этилбензол – бензол; 2 – этилбензол – этилбензол; 3 – этилбензол – н-пропилбензол; 4 – этилбензол – н-бутилбензол; x – концентрация этилбензола

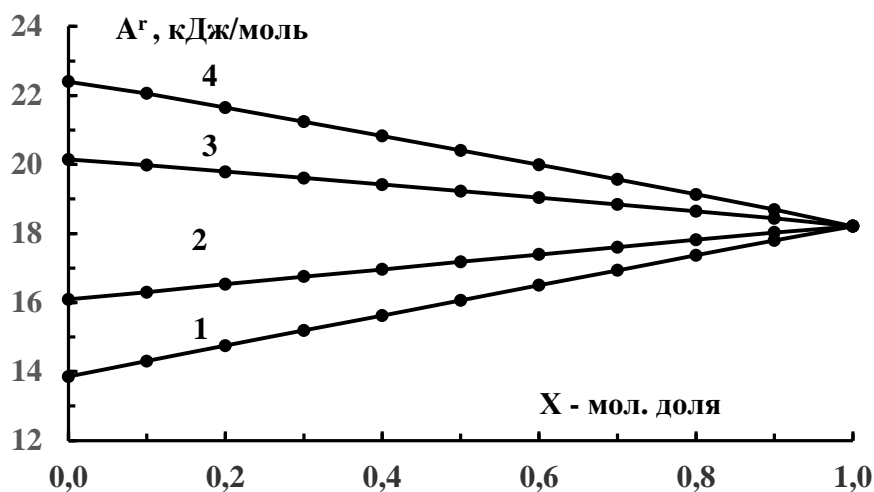


Рис. 4 Зависимость энергии Гельмгольца (A^r) от состава систем при $T = 353$ К: 1 – этилбензол – бензол; 2 – этилбензол – этилбензол; 3 – этилбензол – н-пропилбензол; 4 – этилбензол – н-бутилбензол; x – концентрация этилбензола

ных установлено, что для растворов постоянных мольных концентраций ($x_1 = \text{const}$) энергия Гельмгольца (A^r) линейно зависит от молярной массы (M) н-алкил бензола: $A^r = k_i M + b_i$ (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 предложить уравнение вида:

$$A^r = (-0.1500X + 0.1513)M + 16.06X + 2.070, \quad (28)$$

где: x – мольная доля этилбензола (общий растворитель) в бинарном растворе; M – молярная масса н-алкилбензола. Уравнение (28) описывает энергию Гельмгольца (A^r , кДж/моль) растворов систем при $T = 353$ 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].

Выше были рассмотрены термодинамические функции, характеризующие межмолекулярное взаимодействие одновременно всех молекул в растворе. Рассмотрим функцию, характеризующие взаимодействие одной молекулы с остальными молекулами. Парциальной мольной энергией Гельмгольца является производная при $T, P = \text{const}$:

$$\bar{A}_i^r = \left(\frac{\partial A^r}{\partial x_i} \right)_{T,P}. \quad (29)$$

С учетом уравнения Гиббса:

$$x_1 RT d \ln \bar{p}_1 + x_2 RT d \ln \bar{p}_2 - V dP = 0, \quad (30)$$

где \bar{p}_1, \bar{p}_2 – парциальные давления 1 и 2 компонентов в растворе состава x_1 мольных долей 1 компонента. После преобразования для бинарного раствора состава x_1 мольных долей получим:

$$\bar{A}_i^r = RT \ln \frac{x_i RT}{\bar{p}_i V} - RT \frac{\bar{V}_i}{V} + P \bar{V}_i, \quad (31)$$

где \bar{V}_i, \bar{p}_i – соответственно парциальный мольный объем и парциальное давление i -го компонента в растворе состава x_i мольных долей; V, P – мольный объем и давление насыщенного пара раствора. Отметим, что при $x_i = 1$ уравнение (31) совпадает с уравнением для чистого компонента (15). По уравнению (31) рассчитаны значения парциальных мольных величин энергии Гельмгольца \bar{A}_i^r . Оказалось, что величина \bar{A}_i^r для молекул общего растворителя (этилбензола) меняется незначительно, а величина \bar{A}_i^r для н-алкилбензола, дискретно возрастает с увеличением его молекулярной массы (числа групп $-\text{CH}_2-$) в гомологическом ряду (рис. 6). Эта закономерность подтверждает правомерность гипотезы, лежащей в основе статистических моделей растворов, известных как “групповые” [1, 12]. Для избыточной парциальной энергии Гельмгольца i -го компонента раствора состава x_i при $P, T = \text{const}$ получим:

$$\begin{aligned} \bar{A}_i^e &= A_i^r - \bar{A}_i^r = \\ &= RT \ln \gamma_i - RT \left(\ln \frac{V_i^0}{V} - \frac{\bar{V}_i}{V} + 1 \right) + P_i^0 V_i^0 - P \bar{V}_i, \end{aligned} \quad (32)$$

где γ_i, V_i^0, P_i^0 – соответственно коэффициент активности, мольный объем и давление насы-

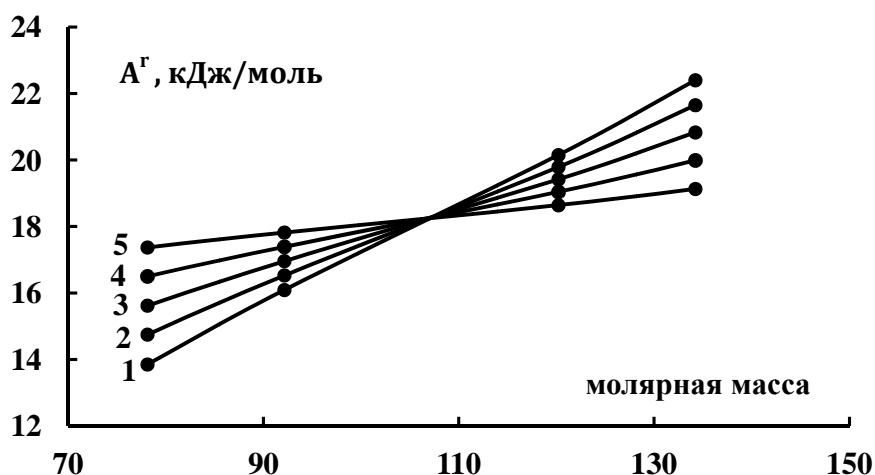


Рис. 5 Зависимость энергии Гельмгольца (A^r) от молярной массы н-алкилбензола для растворов постоянных мольных концентраций систем этилбензол-н-алкилбензола при $T = 353$ К: 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0.2$; 3 – $x = 0.4$; 4 – $x = 0.6$; 5 – $x = 0.8$ – мольных долей этилбензола

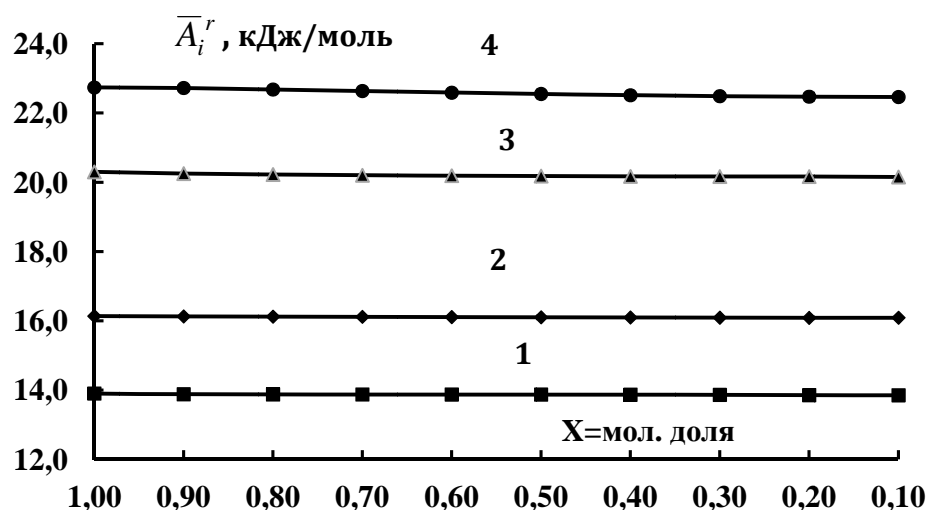


Рис. 6 Зависимость значений парциальной энергии Гельмгольца (\bar{A}_i^r) второго компонента раствора от состава систем этилбензол – н-алкилбензолы при $T = 353$ К: 1 – этилбензол – бензол; 2 – этилбензол – толуол; 3 – этилбензол – н-пропилбензол; 4 – этилбензол – н-бутилбензол; x – концентрация этилбензола

щенного пара чистого i компонента; V , \bar{V}_i – мольный объем раствора и парциальный мольный объем i -го компонента в растворе состава x_i мольных долей. Между значениями \bar{A}_i^r и $RT \ln \gamma_i$ (значения $RT \ln \gamma_i$ часто используется для оценки ММВ в растворах) наблюдаются существенные различия. Это различие связано с изменением объемов растворов при смешении компонентов и учитывается тремя последними членами уравнения (32). Из данных таб. 2 видно, что роль объемных эффектов возрастает с увеличением размеров молекул компонентов раствора. Отметим, что по уравнению (32) можно рассчитывать часто используемые в химической технологии значения коэффициентов активности (γ_i) компонентов растворов.

Далее, используя известные термодинамические соотношения, можно вычислить значения химических потенциалов, энергии Гиббса и другие термодинамические функции. Отметим, что ранее уравнение вида (28) было получено для растворов 160 бинарных систем, образованных различными растворителями и веществами различных гомологических рядов (например, работы [10, 13, 14, 21–26]). Вид уравнения (28) сохраняется в широком интервале температур для растворов всех изученных бинарных систем. Для вывода уравнения вида (28) необходимо иметь P , X , Y , T – данные и данные о мольных объемах (V) для чистых компонентов (справочные данные) и всего двух растворов одинакового мольного состава. Точность расчетов энергии Гельмгольца для растворов бинарных систем по

уравнению (28) 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.

4. Выводы

1. Значения энергии Гельмгольца (A^r) линейно зависят от молярной массы вещества (числа групп $-\text{CH}_2-$ в молекуле) в гомологическом ряду н-алкил бензолов.

2. Возрастание значений энергии Гельмгольца (A^r) для веществ в гомологическом ряду н-алкил бензолов связано с линейным увеличением мольных объемов жидких веществ и уменьшением давления насыщенного пара веществ по экспоненциальной зависимости.

3. Энергия Гельмгольца (A^r) для бинарных растворов постоянных мольных концентраций, образованных этилбензолом и веществами гомологического ряда н-алкил бензолов, линейно зависит от молярной массы н-алкил бензола (числа групп $-\text{CH}_2-$ в молекуле) в гомологическом ряду. Полученное на основе этой закономерности уравнение (28) описывает энергию Гельмгольца для растворов систем с отклонениями ± 50 Дж/моль от её значений, рассчитанных по экспериментальным данным. Установленная закономерность подтверждает правомерность гипотезы об аддитивном вкладе функциональных групп

в термодинамические свойства растворов, лежащей в основе статистических моделей растворов, известных как «групповые».

4. Установленная закономерность (уравнение 28) позволяет прогнозировать термодинамические свойства растворов неисследованных бинарных систем, используя свойства чистых компонентов и всего двух растворов одинаковой мольной концентрации. Это ускоряет процесс исследования фазовых равновесий жидкость-пар и термодинамических свойств бинарных систем примерно в 340 раз. Точность прогнозирования термодинамических свойств растворов по уравнению (28) зависит от точности экспериментальных данных о свойствах чистых компонентов и двух их растворов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Уэйлес С. *Фазовые равновесия в химической технологии*. Пер. с англ. В 2-х частях. М.: Мир, 1989.
2. Сунцов Ю. К. Фазовые равновесия жидкость-пар трёхкомпонентных систем, образованных н-спиртами и н-алкилэтанолатами. *Журнал физической химии*. 2019;93(3): 471–475. <https://doi.org/10.1134/S0044453719030208>
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., et al. *Organikum*. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften; 1976. 253 p.
6. Шарло Г. *Методы аналитической химии*. М.: Химия; 1965. 667 с.
7. *TCI American organic chemical 88/89 catalog*. Portland: American Tokyo Kasei; 1988. Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>
8. *Справочник химика том 2* / под ред. Б. К. Никольского. М.: Химия; 1971. 1169 с.
9. Haynes W. M. *CRC handbook of chemistry and physics* [Electronic resource]. Режим доступа: <https://chemdb.net/ru/reference/A2xZLJnbJe/>
10. Сунцов Ю. К. Закономерности изменения термодинамических свойств бинарных растворов н-алкилпропаноатов. *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2009;1: 42–47. Режим доступа: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/chembio/2009/01/2009-01-07.pdf>
11. Перелыгин В. М., Сунцов Ю. К. Машинный расчет фазовых равновесий жидкость – пар по общему давлению пара бинарных систем. *Издательство Вузов СССР. Пищевая технология*. 1974;2: 133–140.
12. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. и др. *Термодинамика равновесия жидкость – пар*. Л.: Химия; 1989. 342 с.
13. Сунцов Ю. К. Фазовые равновесия жидкость-пар и термодинамические свойства бинарных растворов н-алкил бензолов. *Журнал физической химии*. 2008;82(4): 625–630. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9935069>
14. Сунцов Ю. К., Семёнов А. А. Взаимосвязь свойств чистых компонентов с физико-химическими и термодинамическими свойствами бинарных растворов, образованных н-алкил аренами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2004;6(3): 283–288.
15. Белоусов О. П., Панов М. Ю. *Термодинамика водных растворов неэлектролитов*. Л.: Химия; 1983. 264 с.
16. Скрышевский А. Ф. *Структурный анализ жидкостей*. М.: Высшая школа; 1971. 254 с.
17. Раковский А. В. *Предисловие к книге: И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм. Курс термостатики*. М.: 1936. 452 с.
18. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд. *Молекулярная теория газов и жидкостей*. М.: Изд-во иностр. лит.; 1961. 929 с.
19. Rowlinson J. B. *Liquids and liquid mixtures*. London; 1959. 360 с.
20. Никольский Б. П. Значение учения о растворах для развития теории ионного обмена. *Вестн. Ленингр. ун-та. Физика. Химия*. 1960;22(4): 11–24.
21. Рудаков Е. С. *Молекулярная, квантовая и эволюционная термодинамика*: Донецк: Нац. акад. наук Украины. Ин-т физ.-орг. химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко, М-во образования Украины; 1998. 139 с.
22. Suntsov Yu. Legitimacies change of properties of binary systems on an example of solutions formed by aliphatic alcohol and complex ethers of organic acids. In: *Thermodynamics-2003. Proc. 18th Int. Conf., Apr. 9–11, 2003*. England, Cambridge: University of Cambridge; 2003. 99 p.
23. Сунцов Ю. К. Закономерности изменения свойств бинарных систем на примере растворов, образованных н-спиртами и сложными эфирами органических кислот. Дисс. ... док. хим. наук. М.: 2004. 697 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/zakonomernosti-izmeneniya-termodinamicheskikh-svoistv-binarnykh-sistem-obrazovannykh-n-spirt>
24. Suntsov Yu. K. New method of predicting the thermodynamic properties of solutions. *Journal of*

Chemistry and Chemical Engineering. 2014;8(3): 306-314. <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2014.03.013>

25. Харченко Г. Ю. Фазовые равновесия и термодинамические свойства растворов, образованных н-алифатическими спиртами и сложными эфирами уксусной кислоты. Дисс. ... кан. хим. наук. Санкт-Петербург: 2004. 236 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/fazovye-ravnovesiya-i-termodynamicheskie-svoistva-rastvorov-obrazovannykh-n-alifaticheskimi->

26. Власов М. В. Фазовые равновесия и термодинамические свойства бинарных систем, образованных спиртами и алифатическими. Дисс. ... кан. хим. наук. Воронеж: 2013. 238 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/fazovye-ravnovesiya-i-termodynamicheskie-svoistva-binarnyykh-sistem-obrazovannykh-spirtami-i->

Информация об авторах статьи

Сунцов Юрий Константинович, д. х. н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: jsyntsov@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6408-8919>.

Сунцова Нина Семёновна, инженер кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: suntsova.nina@bk.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1421-4830>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Поступила в редакцию 03.02.2021; одобрена после рецензирования 15.03.2021; принята к публикации 15.03.2021; опубликована онлайн 25.03.2021.