

УДК: 544.353:544.355-122

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ИЗБЫТОЧНЫХ МОЛЯРНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ

В.М. Раева, старший научный сотрудник, А.К. Фролкова, ректор
кафедры Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М. В. Ломоносова

e-mail: raeva@wwwcom.ru

Проведен анализ концентрационных зависимостей избыточных молярных теплоемкостей бинарных растворов. Рассмотрен прогноз поведения систем с привлечением данных об избыточных теплоемкостях. Обсуждена необходимость учета этих величин при расчете ректификации.

The concentration dependences of excess molar heat capacities of binary solutions is investigated. The projection of the systems behavior in terms of limited information is considered. The necessity of account of these excess thermodynamic function at the calculation of distillation is discussed.

Ключевые слова: бинарные растворы, избыточная молярная теплоемкость, концентрационная зависимость, прогнозирование поведения систем.

Keywords: binary solutions, excess molar heat capacities, concentration dependences, projection of systems behavior

Основным массообменным процессом разделения в технологиях основного органического и нефтехимического синтеза традиционно является ректификация. Поскольку тепловой эффект смешения потоков на тарелках зависит от состава и температуры, меняющихся по высоте колонны, то расчет процесса ректификации должен учитывать избыточные молярные теплоемкости:

$$\Delta c_p^E = \left(\frac{\partial \Delta h^E}{\partial T} \right)_{p,x} = T \left(\frac{\partial \Delta s^E}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (1)$$

Правильный расчет избыточных теплоемкостей особенно актуален для моделирования фазовых равновесий и расчетов тепловых балансов аппаратов. Так, при солевой ректификации в производстве абсолютного этанола возникает необходимость учитывать влияние соли на энтальпию жидких потоков колонны, а также изобарические теплоемкости [1]. Данные об избыточных молярных теплоемкостях необходимы также при расчете абсорбции [2].

Основной метод определения молярной теплоемкости – калориметрические измерения. Избыточная теплоемкость рассчитывается на основе данных молярной изобарной теплоемкости с учетом теплоемкостей индивидуальных веществ (рис. 1):

$$c_p = \bar{c}_{p1} x_1 + \bar{c}_{p2} x_2 = (c_{p1}^o + \bar{c}_{p1}^E) x_1 + (c_{p2}^o + \bar{c}_{p2}^E) x_2 \quad (2a)$$

$$\text{или } c_p = (x_1 c_{p1}^o + x_2 c_{p2}^o) + \Delta c_p^E \quad (2б)$$

Пренебрежение величинами избыточной молярной теплоемкости, т.е. допущение $\Delta c_p^E(x) = 0$, не всегда правомерно. В табл. 1 представлены результаты наших расчетов по данным [3], иллюстрирующие вклад избыточной молярной теплоемкости в полную теплоемкость. Очевидно, что в приведенных

гомогенных системах расчет теплоемкости по аддитивности недопустим.

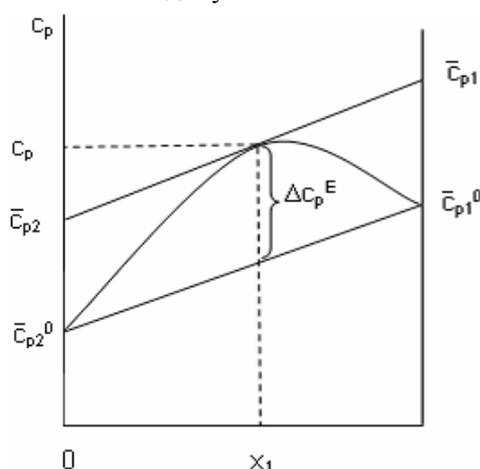


Рис. 1. Определение изобарных избыточных теплоемкостей бинарных гомогенных растворов, здесь \bar{c}_{p1} , \bar{c}_{p2} – парциальные изобарные молярные теплоемкости.

В расслаивающихся системах необходимо учитывать также скачок теплоемкости, возникающий на границах расслаивания [5]. В бинарных системах с умеренной взаимной растворимостью скачок теплоемкости составляет, в основном 7–10%, в растворах неэлектролитов – уже 10–15% от полной теплоемкости системы. При приближении к критической точке растворимости скачок теплоемкости может достигать еще больших значений. Например, в системе метанол–циклогексан его вклад составляет 24–27% при 318 и 408К. Это означает, что величину скачка теплоемкости необходимо учитывать в тепловых балансах процессов с участием расслаивающихся смесей. Однако на практике теплоемкость подобных систем часто оценивают по аддитивности, возможная ошибка при этом может достигать 20–25% [5].

Таблица 1. Максимальные значения теплоемкостей в бинарных системах [4].

Система (1)–(2)	T, К	x ₂ , мольн. д.	c _p , Дж/(моль·К)	Δc _p ^E , Дж/(моль·К)	Вклад Δc _p ^E , %
Этиленгликоль–анилин	293.15	0.5048	203.0	33.8	16.7
Этиленгликоль–метиланилин	338.15	0.4610	229.0	45.7	20.0
Нитробензол–бензол	283.15	0.4000	134.1	27.2	20.3
n-Бутиловый спирт–гептан	303.15	0.9795	230.8	50.2	21.1
Вода–морфолин	403.00	0.3250	148.0	32.5	22.0
Диэтиловый эфир–нитробензол	278.15	0.5000	136.6	38.6	28.3
Хлороформ–ацетон	233.00	0.4000	165.0	50.6	30.7
Хлороформ–диэтиловый эфир	223.00	0.5000	230.0	103.0	44.8

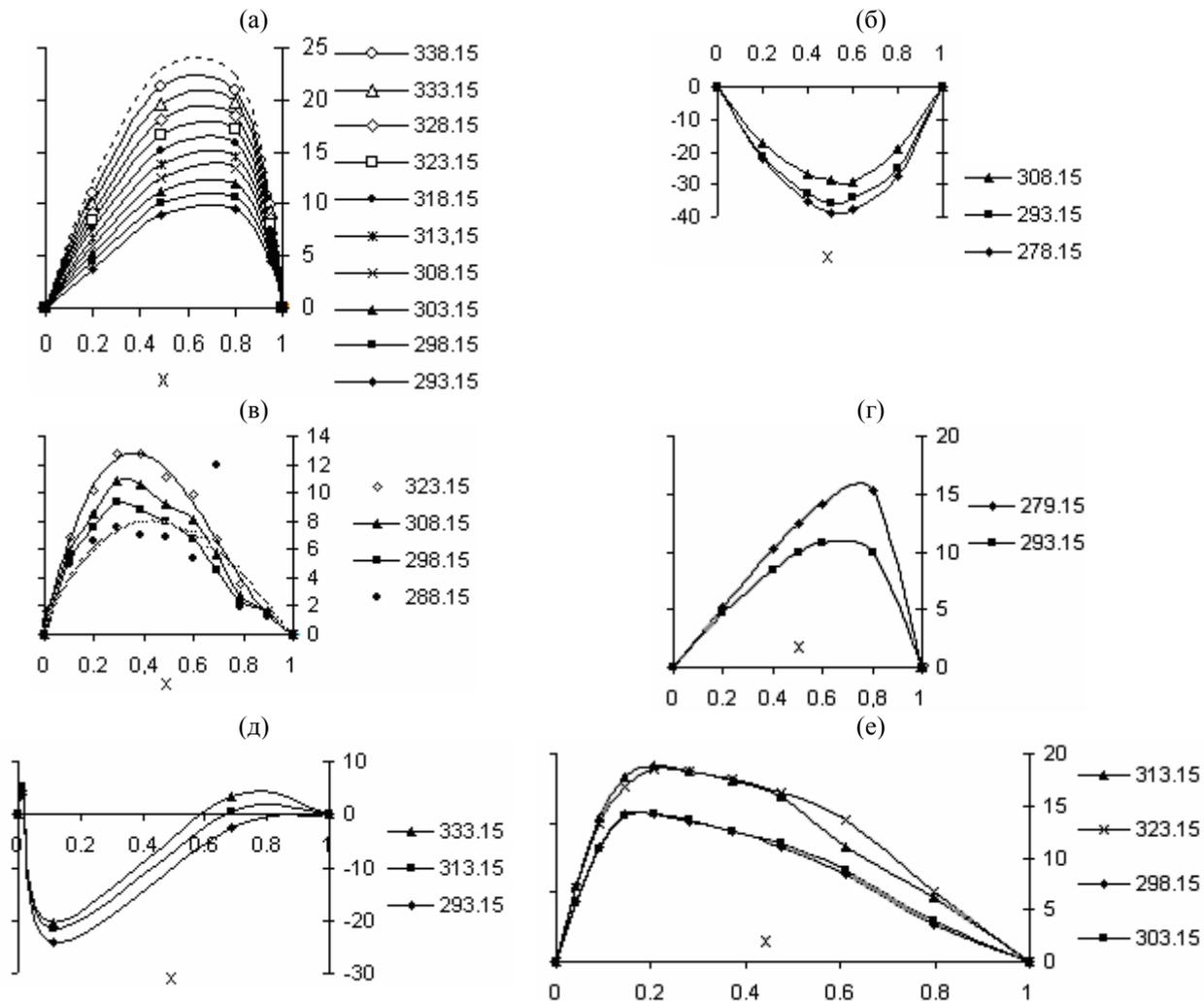


Рис. 2. Влияние температуры на избыточную молярную теплоемкость (Δc_p^E (Дж/(моль·К) ось ординат) бинарных растворов (расчет по данным [3]): а) этанол–гептан; б) диэтиловый эфир–нитробензол; в) вода–N, N-диметилформамид; г) диэтиловый эфир–бензол; д) вода–1-бутанол; е) вода–этанол. X (м.д.) – концентрация компонента, указанного в названии системы вторым

Во многих системах наблюдается ярко выраженная температурная зависимость избыточной молярной теплоемкости:

$$\frac{\partial \Delta c_p^E}{\partial T} = \frac{\partial c_p}{\partial T} - \left(x_1 \frac{\partial c_{p1}^o}{\partial T} + x_2 \frac{\partial c_{p2}^o}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial^2 \Delta h^E}{\partial T^2} \right)_p \quad (3)$$

Например, при варьировании температуры на 20–30 град. величины избыточной молярной теплоемкости могут меняться в 1.5–2 раза (рис. 2). Это характерно, в част-

ности, для систем с подвижным ассоциативным равновесием между молекулами или образованием комплексов за счет донорно-акцепторных взаимодействий [6]. При значительном влиянии температуры на избыточную молярную теплоемкость возможна смена знака последней (рис. 3 а, б). Очевидно, что пренебрегать избыточными теплоемкостями при расчете ректификации в таких случаях нельзя.

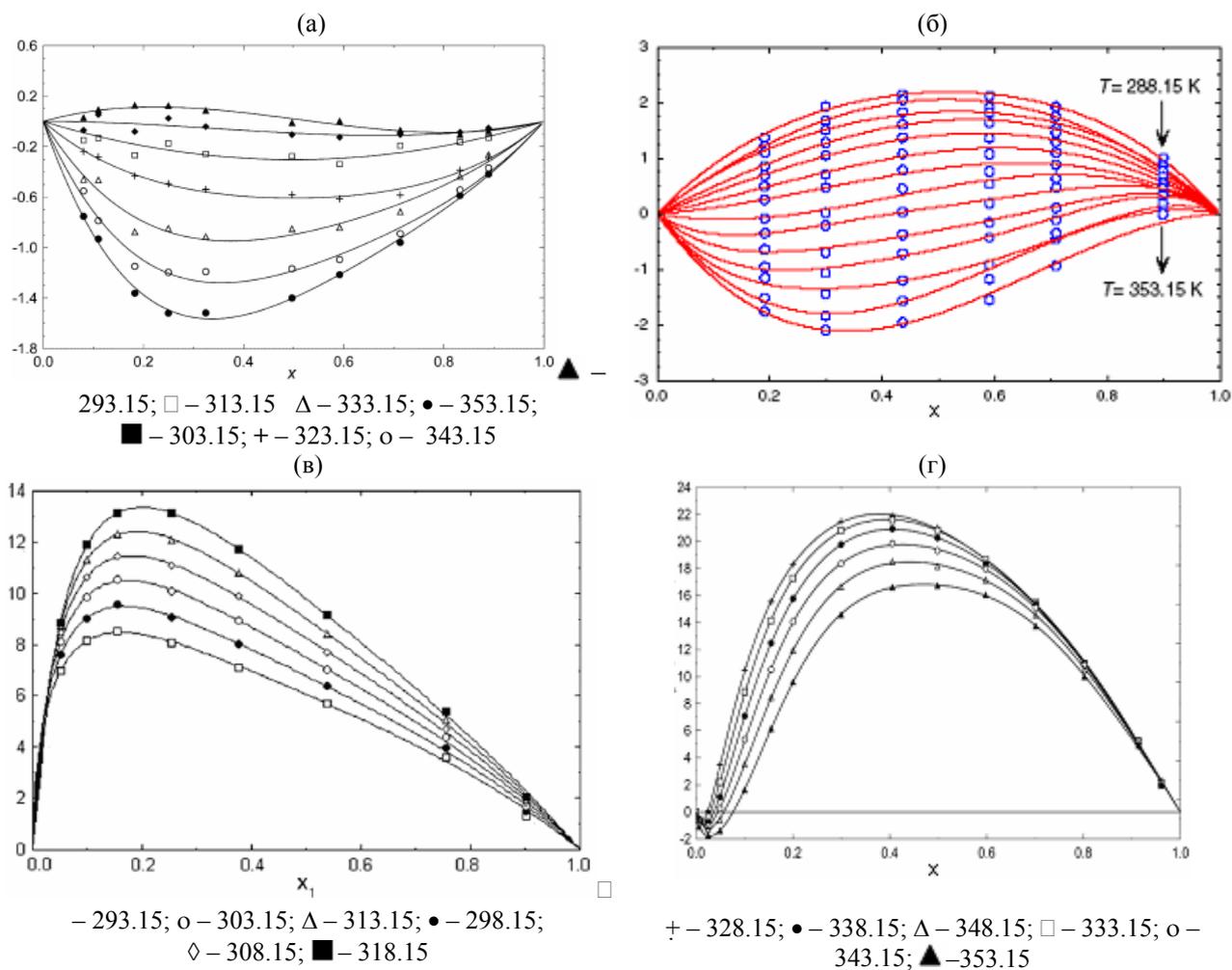


Рис. 3. Влияние температуры на избыточную молярную теплоемкость (Дж/(моль·К)) бинарных растворов: а) 1,4-бутандиол (x)–1-бутанол (1-x) [7]; б) 1,3-бутандиол (x)–1-бутанол (1-x) [8]; в) 1-деканол (x₁) – n-гептан (1-x₁) [9]; г) 2-метил-2-бутанол (x) – гептан (1-x) [10].

На рис. 2 и 3 представлены наиболее распространенные геометрические типы концентрационных зависимостей избыточной молярной теплоемкости бинарных гомогенных растворов. Эти зависимости сохраняют качественный вид в некотором температурном диапазоне. Изменение структуры раствора, происходящее под воздействием температуры, может приводить к трансформации формы кривых $\Delta c_p^E(x)$. Преобразования геометрических видов зависимостей $\Delta c_p^E(x)$ проходят через «тонкие» структуры, существующие при одном значении температуры. Термодинамически возможные преобразования локальных закономерностей зависимостей $\Delta c_p^E(x, T)$ рассмотрены нами ранее [4, 11].

Обсудим часто встречающиеся знакопеременные концентрационные зависимости избыточной молярной теплоемкости. Типичными являются кривые $\Delta c_p^E(x)$ с двумя экстремумами (рис. 3г). В области малых концентраций неэлектролита в водном растворе кривые $\Delta c_p^E(x)$ могут иметь ярко выраженный

экстремум (рис. 2д), который объясняется чувствительностью теплоемкости к изменению структуры водного раствора [6]. Однако в литературе описаны и немногочисленные нетипичные зависимости $\Delta c_p^E(x)$ неводных растворов неэлектролитов с тремя экстремумами (рис. 4).

Наш опыт расчета избыточных молярных теплоемкостей показывает, что для растворов с $|\Delta c_p^E| < 1$ Дж/(моль·К) погрешность измерения может быть сопоставима с измеряемыми величинами и возможно даже неверное определение знака Δc_p^E . По мнению авторов [6], ошибка вычисляемых из экспериментальных данных о теплоемкости значений Δc_p^E находится в интервале 0.1–0.3 Дж/(моль·К). Поэтому обсуждать зависимости, представленные на рис. 4, достаточно сложно. Однако W-образные зависимости $\Delta c_p^E(x)$ (см. рис. 4) закономерно меняются в ряду гомологичных систем, а также при увеличении температуры. Это можно считать критерием достоверности экспериментальных величин [14]. Аналогич-

ные кривые с тремя экстремумами наблюдаются также в системах диметилкарбонат–*n*-ксилол [13], диэтилкарбонат–*n*-нонан,

триглим–*n*-гептан [15] и качество обсуждаемых калориметрических данных в этих системах не вызывает сомнений.

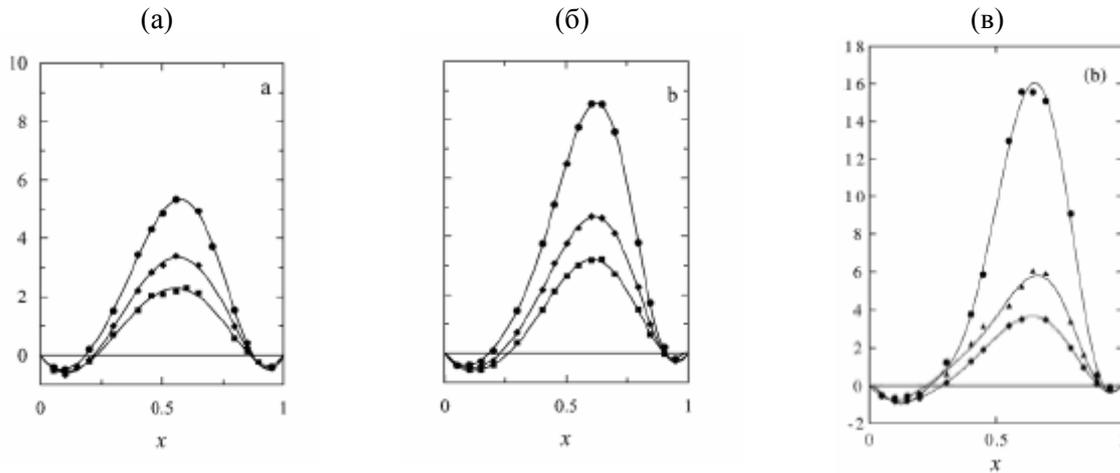


Рис. 4. Концентрационные зависимости избыточной молярной теплоемкости (Дж/(моль·К)) в ряду гомологичных систем диметилкарбонат (*x*) – алкан: а) *n*-октан [12]; б) *n*-нонан [12]; в) *n*-декан [13].
● – 288.15; ◆ – 298.15; ■ – 308.15 К

Анализ периодической научной литературы показывает, что интерес исследователей к избыточной молярной теплоемкости в последние годы только возрастает. Однако можно отметить ограниченность политермических экспериментальных данных даже для бинарных смесей. Отметим, что данные $\Delta c_p^E(x, T)$ публикуются, в основном, для растворов, имеющих промышленное значение. В первую очередь это относится к смесям: *N,N*-диметилформамида, морфолина (разделяющие агенты в экстракции и экстрактивной ректификации), различных алканоламинов (очистка газовых смесей от кислых газов CO₂, SO₂, H₂S), этиленгликоля (разделяющий агент в азеотропной и экстрактивной ректификации, антифриз) [16–19], бутандиолов [7, 8]. Достаточно полно изучены и растворы спирты–алканы, часто используемые в качестве модельных систем в расчетах процессов разделения (рис. 3). В последние годы идет активное исследование избыточных термодинамических функций, в том числе и теплоемкостей, для растворов ионных жидкостей. Отметим, что зависимости $\Delta c_p^E(x, T)$ в этих системах не имеют каких-то отличительных особенностей [20, 21].

При отсутствии экспериментальных данных избыточная молярная теплоемкость, как и другие термодинамические функции, рассчитывается с помощью различных моделей, основу которых составляют определенные представления о структуре раствора и характере межмолекулярных взаимодействий в нем. Единой модели растворов сегодня нет,

поэтому каждое из уравнений, используемых в расчете, имеет ограничения. Ранее были рассмотрены возможности модифицированной симметричной модели растворов и уравнения NRTL описывать концентрационные зависимости избыточной молярной теплоемкости [22, 23]. Наиболее полно исследовано уравнение Вильсона, для которого выявлены ограничения в воспроизведении как нелокальных (знак и величина), так и локальных (геометрических) особенностей зависимостей $\Delta c_p^E(x, T)$ [4, 11].

Таким образом, для адекватного описания избыточных молярных теплоемкостей при расчете процесса ректификации необходимо использовать модельные уравнения, позволяющие с единственным набором параметров воспроизводить термодинамические соотношения (4) и (5):

$$\Delta g^E(x) = \Delta h^E(x) - T\Delta s^E(x) \quad (4)$$

$$\frac{\partial \Delta g^E}{\partial T} = \frac{\partial \Delta h^E}{\partial T} - \Delta s^E - T \frac{\partial \Delta s^E}{\partial T} \quad (5)$$

Они были положены в основу строгой термодинамической классификации бинарных растворов, представленной в виде плоскости энергетического баланса (ПЭБ) избыточных термодинамических функций [24]. Классификационным признаком здесь является совокупность концентрационных зависимостей трех избыточных функций, характеризующих образование раствора (см. уравнение (4)). На рис. 5 приведены знаки и соотношения избыточных термодинамических функций $\Delta \phi^E(x)$, характерных для

бинарных растворов разных классов. Граничными элементами ПЭБ являются регулярные (Ia/II, IVa/V), атермические (II/III, V/VI) и компенсированные (Iб/VI, III/IVб) растворы. Эти классы растворов при всех составах $x \neq 0$ характеризуются нулевыми значениями избыточных энтропии, энтальпии или энергии Гиббса, а именно: $T\Delta s^E(x)=0$,

$\Delta h^E(x)=0$ и $\Delta g^E(x)=0$. Если при изменении концентрации раствора происходит смена знака какой-либо избыточной функции $\Delta\phi^E$, то зависимость $\Delta\phi^E(x)$ является знакопеременной: различные концентрационные области системы относятся к соседним элементам плоскости энергетического баланса (II– II/III– III или II/III, Ia–Ia/II–II или Ia/II и т.д.).

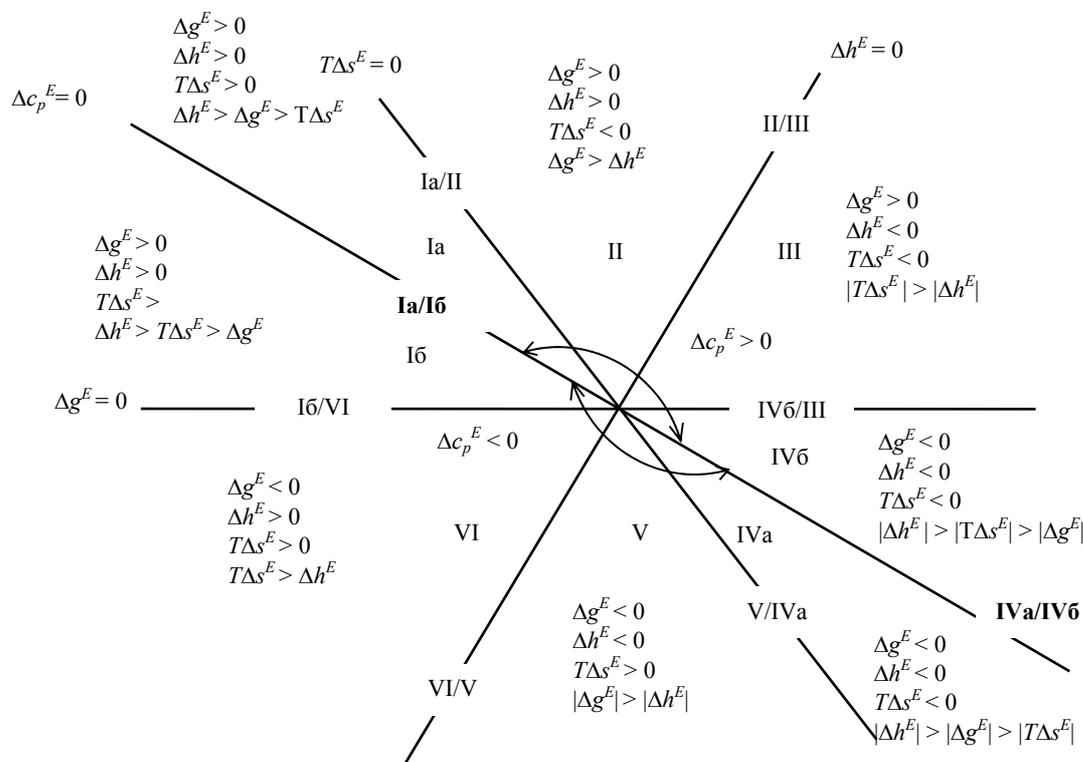


Рис. 5. Знаки и соотношения величин избыточных термодинамических функций в бинарных растворах разных классов.

Проведенные нами ранее исследования позволили использовать плоскость энергетического баланса как инструмент для изучения поведения различных типов растворов, в том числе и при изменении температуры, и прогнозирования этого поведения в условиях ограниченной информации [14].

Привлечение данных о молярных избыточных теплоемкостях расширяет прогностические возможности плоскости энергетического баланса. Сектора I и IV делятся на подсектора, их границам Ia/Iб и IVa/IVб соответствуют системы с $\Delta c_p^E(x) = 0$ (рис. 5). Растворы классов Ia, Ia/II, II, II/III, III, III/IVб, IVб характеризуются положительными значениями избыточной теплоемкости, классов IVa, IVa/V, V, V/VI, VI, VI/Iб, Iб – отрицательными значениями. В случае знакопеременной зависимости $\Delta c_p^E(x)$ при изме-

нении состава реализуются положительные, единственное нулевое и отрицательные значения (например, рис. 3г). Различные концентрационные области системы относятся к различным элементам плоскости энергетического баланса: Ia–Ia/Iб–Iб или IVa–IVa/IVб–IVб.

Рассмотрим возможности прогнозирования поведения систем в условиях ограниченной информации при наличии данных об избыточных молярных теплоемкостях. При противоположных знаках величин избыточных энергии Гиббса и изобарной теплоемкости однозначно определяются растворы классов Iб ($\Delta g^E(x) > 0$, $\Delta c_p^E(x) < 0$) и IVб ($\Delta g^E(x) < 0$, $\Delta c_p^E(x) > 0$), т.к. только в этих секторах две рассматриваемые функции имеют противоположный знак. Конкретные примеры представлены в табл. 2.

Таблица 2. Определение класса раствора с использованием данных об избыточных теплоемкости и энергии Гиббса.

Знак $\Delta f^E(x)$	Элементы ПЭБ	Класс	Пример раствора	T, К	Ист.
$\Delta g^E(x) > 0$	Iб, Ia, II, III	Iб	циклогексан – 2, 3-диметил-бутан;	298.15	[25]
$\Delta c_p^E(x) < 0$	Iб, VI, V, IVa		<i>n</i> -гептан–тетрахлорметан	298.15	[26, 27]
$\Delta g^E(x) < 0$	VI, V, IVa, IVб	IVб	вода – <i>N</i> -метил-этилендиамин	333.15,	[28]
$\Delta c_p^E(x) > 0$	Ia, II, III, IVб			373.15	
$\Delta g^E(x) > 0$	Iб, Ia–Iб, Ia, II, III	Ia–Iб ¹⁾	диэтиламин–триэтиламин;	323.15	[3]
$\Delta c_p^E(x) >> 0$	Ia–Iб, II–Ia–Iб	II–Ia–Iб	толуол – пиридин	298.15	[29]
$\Delta g^E(x) < 0$	VI, V, IVa, IVб				
$\Delta c_p^E(x) >> 0$	IVб–IVa	IVб–IVa ²⁾	уксусная кислота – пиридин		[41, 42]
$\Delta g^E(x) >> 0$	III–IVб, Iб–VI	Iб–VI ³⁾	гексан–гептан,		
$\Delta c_p^E(x) < 0$	Iб, Iб–VI, VI, V, IVa		гексан–октан		[41, 42]
$\Delta g^E(x) >> 0$	III – IVб, Iб – VI			293–	
$\Delta c_p^E(x) > 0$	Ia, II, III, IVб	III–IVб ⁴⁾	вода–морфолин	403	[3, 30]

Примечание: не указаны редко встречающиеся растворы: 1) II–Ia–Iб; 2) IVб–IVa–V; 3) Iб–VI–V; 4) II–III–IVб.

При знакопеременных зависимостях $\Delta c_p^E(x) >> 0$ растворы относятся к элементам плоскости Ia–Iб или II–Ia–Iб, если $\Delta g^E(x) > 0$, либо – к IVб–IVa или IVб–IVa–V, если $g^E(x) < 0$. В этих системах знакопеременны две избыточные функции: теплоемкость и энтропия, которая рассчитывается по уравнению (4), а не определяется экспериментально. Для точного определения класса раствора необходимы экспериментальные данные о теплотах смешения бинарных растворов $\Delta h^E(x)$.

Прогнозирование класса растворов при наличии информации об избыточных молярных теплоемкостях и энтальпиях смешения не является однозначным, если концентрационные зависимости этих функций не меняют знак. Если не известен знак избыточной энергии Гиббса, то определить класс раствора в рамках этих групп невозможно. Приведем примеры. Системы вода–*N,N*-диметилформамид и этанол–*N,N*-диметилформамид при 298 К [3, 6] характеризуются $\Delta c_p^E(x) < 0$ (Iб, VI, V, IVa), $\Delta h^E(x) > 0$ (VI, Iб, Ia, II). Пересечение этих множеств – сектора Iб, VI и граничный

элемент Iб/VI. Отрицательные значения $\Delta g^E(x)$ [31] определяют класс раствора – VI. При 298.15 К в растворах 1,2-диметоксиэтан – 2-бутанон [32] наблюдаются $\Delta c_p^E(x) > 0$ (классы Ia, II, III, IVб) и $\Delta h^E(x) < 0$ (классы V, IVa, IVб, III). Следовательно, обсуждаемые растворы могут относиться к элементам IVб, III или IVб/III. Отсутствие данных парожидкостного равновесия при 298.15К для определения знака избыточной энергии Гиббса не позволяет точно определить класс раствора.

Прогноз становится более корректным, если концентрационная зависимость одной из избыточных функций знакопеременна. Здесь возможно определение характера отклонения системы от идеального поведения при отсутствии изотермических данных парожидкостного равновесия (табл. 3). В литературе регулярно публикуются как величины избыточной молярной теплоемкости, так и поли-термические данные о теплотах смешения. Иногда для прогноза достаточно наличия последних, т.к. известны знак Δc_p^E и $\Delta h^E(x)$ (см. уравнение (1)).

Таблица 3. Определение класса раствора с использованием данных об избыточных теплоемкостях и энтальпиях при 298.15К.

Знак $\Delta f^E(x)$	Элементы ПЭБ	Класс	Пример раствора	Ист.
$\Delta h^E(x) >> 0$	II–III, V–VI	V–VI ¹⁾	этилформиат– 2,2,2-трифторэтанол;	[33]
$\Delta c_p^E(x) < 0$	Iб, VI, V, IVa		пиридин–1-пропанол;	[29]
		Iб–VI–V	1,1,1-трифторэтанол– ацетонитрил	[34]
$\Delta h^E(x) >> 0$	II–III, V–VI	II–III ²⁾	1,2-диметоксиэтан–циклогексанон	[32]
$\Delta c_p^E(x) > 0$	Ia, II, III, IVб			
$\Delta h^E(x) > 0$	VI, Iб, Ia, II, III	Ia–Iб ³⁾	диметилкарбонат– <i>n</i> -декан	[15]
$\Delta c_p^E(x) >> 0$	Ia–Iб, IVб–IVa	II–Ia–Iб	диметилсульфоксид–бензол	[35, 36]
$\Delta h^E(x) < 0$	VI, V, IVa, IVб	IVб–IVa ⁴⁾	3-амино-1-пропанол–вода;	
$\Delta c_p^E(x) >> 0$	Ia–Iб, IVб–IVa		1-амино-2-пропанол–вода	[18]

Примечание: не указаны типы редко встречающихся растворов: 1) IVa–V–VI; 2) Ia–II–III, II–III–IVб; 3) Ia–Iб–VI; 4) IVб–IVa–V, III–IVб–IVa.

Поскольку обсуждаемая классификация является термодинамически строгой, то даже при отсутствии экспериментальных данных возможно точное определение знака величины избыточной молярной теплоемкости, если установлен класс раствора (рис. 5). Например, для растворов IVб значения Δc_p^E будут только положительны: хлороформ–пропилацетат при 308.15К [37], хлороформ–циклогексанон, хлороформ–циклопентанон при 298.15 [38] и др.

Анализ зависимостей $\Delta c_p^E(x)$ в случае

гомологичных систем позволяет прогнозировать поведение различных растворов также при отсутствии экспериментальных данных. Гомологичные системы образованы постоянным компонентом А и членами некоторого гомологического ряда B_k . Примеры представлены на рис. 6. Изменение избыточной молярной теплоемкости в рядах гомологичных систем может сопровождаться полной сменой знака, например, от зависимости $\Delta c_p^E(x) > 0$ к зависимости $\Delta c_p^E(x) < 0$ (рис. 6 а-в).

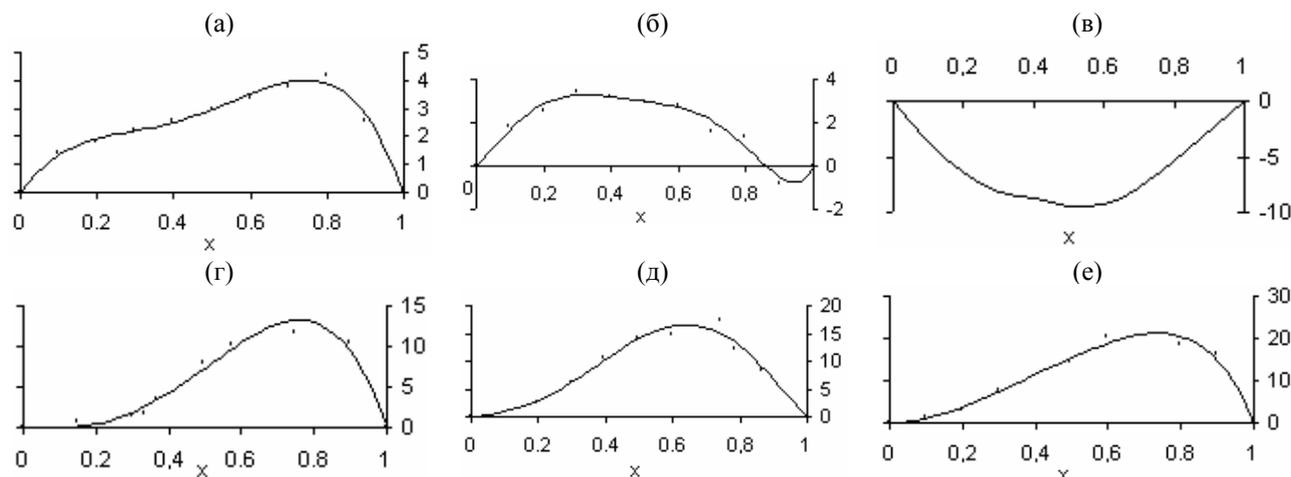


Рис. 6. Изменение избыточной молярной теплоемкости (Дж/(моль·К)) в рядах гомологичных систем (расчет по данным [3]): а) 1,2-дихлорэтан–пропилбензол (295 К); б) 1,2-дихлорэтан–бутилбензол (295 К); в) 1,2-дихлорэтан–октилбензол (295 К); г) трет-бутиловый спирт–гексан (303.15 К); д) трет-бутиловый спирт–додекан (303.15 К); е) трет-бутиловый спирт–гексадекан (303.15 К)
 x (м.д.) – концентрация компонента, указанного в названии системы вторым.

Поскольку избыточные функции в рядах гомологичных систем меняются постепенно, можно утверждать, что в растворах трет-бутиловый спирт – $n-C_nH_{2n+2}$ (когда $n = 7-11$ и $13-15$) $\Delta c_p^E(x) > 0$ (рис. 6г-е). Приведем другой пример: в ряду 1-хлорбутан– $n-C_nH_{2n+2}$ ($n = 7, 10, 14$) при 298.15 К величины $\Delta c_p^E(x)$ отрицательны и возрастают по абсолютному значению при увеличении числа атомов углерода в алкане. Следовательно, и в системах 1-хлорбутан– $n-C_nH_{2n+2}$ ($n = 8, 9, 11-13$) также $\Delta c_p^E(x) < 0$ [39].

Анализ концентрационных зависимостей избыточных молярных теплоемкостей показал, что допущение $\Delta c_p^E(x) = 0$ при расчете ректификации бинарных систем, в общем случае, недопустимо. Оно правомерно для растворов с небольшими величинами Δc_p^E при кривых $\Delta c_p^E(x)$, близких по форме к симметричным.

При расчете процесса ректификации необходимо оценивать возможность модели

воспроизводить характер влияния температуры на теплоты смешения жидких смесей (знак величин избыточной молярной теплоемкости). В то же время способность модельного уравнения описывать локальные (геометрические) закономерности концентрационных зависимостей избыточных термодинамических функций, не меняющих знак при варьировании температуры, здесь, вероятно, не слишком важна.

При отсутствии экспериментальных данных об избыточных молярных теплоемкостях (или политермических данных по теплотам смешения) бинарных смесей можно прогнозировать поведение жидкого раствора с учетом закономерностей, составляющих основу строгой термодинамической классификации растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00976а).

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

c_p – молярная теплоемкость раствора при постоянном давлении, Дж/(моль К); c_{p1}^0, c_{p2}^0 – теплоемкости первого и второго компонента, соответственно, в состоянии чистой жидкости, Дж/(моль К); \bar{c}_1, \bar{c}_2 –

парциальные молярные теплоемкости первого и второго компонентов, Дж/(моль К); \bar{c}_1^E , \bar{c}_2^E – парциальные избыточные молярные теплоемкости компонентов 1 и 2, Дж/(мольК); Δc_p^E – избыточная молярная теплоемкость, Дж/(моль К); Δg^E – избыточная молярная энергия Гиббса, Дж/моль; Δh^E – избыточная молярная энтальпия, Дж/моль; p – давление, кПа; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); Δs^E – избыточная молярная энтропия, Дж/(моль К); T – температура, К; x – состав жидкой фазы, молярные доли; α – относительная летучесть компонентов; $i = 1, 2$ – индексы компонентов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol / M. Llano-Restrepo [et al.] // *Comp. Chem. Eng.* – 2003. – Vol. 27, № 4. – P. 527–549.
2. Enthalpy of mixing and heat of vaporization of ethyl acetate with benzene and toluene at 298.15 and 308.15K / K. L. Shivabassappa [et al.] // *Braz. J. Chem. Eng.* – 2008. – Vol.25, № 1. – P. 167–174.
3. Белоусов, В. П. Тепловые свойства растворов неэлектролитов / В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, М. Ю. Панов. – Л. : Химия, 1981. – 264 с.
4. Ограничения модели Вильсона при описании избыточных молярных теплоемкостей бинарных растворов / В. М. Раева [и др.] // *Журн. физ. химии* – 2009. – Т. 83, № 5. – С. 1–11.
5. Тепловые свойства и взаимная растворимость компонентов в бинарных расслаивающихся системах / В. П. Белоусов [и др.] // *Хим. пром.* – 1994. – № 8. – С. 24–32.
6. Белоусов, В. П. Термодинамика водных растворов неэлектролитов / В. П. Белоусов, М. Ю. Панов. – Л. : Химия, 1983. – 266 с.
7. Molar heat capacities for (1-butanol + 1,4-butanediol, 2,3-butanediol, 1,2-butanediol, and 2-methyl-2,4-pentanediol) as function of temperature / E. Zorebski [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2007. – Vol. 39, № 12. – P. 1601–1607.
8. Excess molar heat capacities for (1-butanol + 1,3-butanediol) at temperatures from (285 to 353) K / E. Zorebski [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2006. – Vol. 37, № 3. – P. 281–287.
9. Excess molar heat capacities for (decan-1-ol + n-heptane) at temperatures from (290 to 318) K. Experimental results and theoretical description using the ERAS model / M. Dzida [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2006. – Vol. 38, № 8. – P. 962–969.
10. Molar heat capacities for (2-methyl-2-butanol + heptane) mixtures and cyclopentanol at temperatures from (284 to 353) K / M. Dzida [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2009. – Vol. 41, № 3. – P. 402–413.
11. Термодинамический анализ модели Вильсона с использованием парциальных избыточных функций / Л. А. Серафимов [и др.] // *Теорет. основы хим. технол.* – 2003. – Т. 37, № 2. – С. 174–183.
12. Thermodynamic behaviour of the binary systems dimethyl carbonate + n-octane or n-nonane / J. M. Pardo [et al.] // *Thermochimica Acta.* – 2005. – Vol.433, № 1-2. – P. 128–133.
13. Isobaric molar capacities of the ternary system dimethyl carbonate + p-xylene + n-decane / J. A. Valencia [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2005. – Vol. 232, № 1-2. – P. 207–213.
14. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций смешения бинарных растворов / Л. А. Серафимов [и др.] // *Теорет. основы хим. технол.* – 1996. – Т. 30, № 6. – С. 611–617.
15. Quantitative analysis of the W-sharped excess heat capacities of binary liquid mixtures in the light of the local composition concept / J. Troncoso [et al.] // *Fluid Phase Equil.* – 2005. – Vol. 235, № 2. – P. 201–210.
16. Thermodynamics of aqueous amines: excess molar heat capacities, volumes, and expansibilities of {water + methyl-diethanolamine} and {water + 2-amino-2-methyl-1-propanol} / Kai Zhang [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2002. – Vol. 34, № 5. – P. 679–710.
17. Heat capacity of aqueous mixtures of monoethanolamine with N-methyl-diethanolamine / Yan-Jen Chen [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2001. – Vol. 46, № 1. – P. 51–55.
18. Mundhwa, M. Molar excess enthalpy (H_m^E) for various {alkanolamine (1) + water (2)} systems at $T = (298.15, 313.15, \text{ and } 323.15)\text{K}$ / M. Mundhwa, A. Henni // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2007. – Vol.39, № 11. – P. 1439–1451.
19. Calorimetric investigation of excess molar heat capacities for water + ethylene glycol from $T=273.15$ to $T=373.15\text{K}$ / Zhaodong Nan [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2002. – Vol. 34, № 6. – P. 915–926.
20. Excess properties for binary systems ionic liquid + ethanol: experimental results and theoretical description using the ERAS model / G. Garcia-Miaja [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2008. – Vol. 274, № 1. – P. 59–67.
21. Waliszewski, D. Heat capacities of mixtures of ionic liquids with methanol at temperatures from 283.15 to 323.15 / D. Waliszewski // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2008. – Vol. 40, № 2. – P. 203–207.

22. Раева, В. М. Особенности поведения азеотропных смесей и их разделение при варьировании давления : дис... канд. техн. наук : 05.17.04 : защищена 13.10.98 : утв. 30.12. 98. / Раева Валентина Михайловна. – М., 1998. – 168с.
23. Термодинамический анализ модели NRTL с использованием концентрационных зависимостей избыточных функций / Л. А. Серафимов [и др.] // Теорет. основы хим. технол. – 2002. – Т. 36, № 4. – С. 388–394.
24. Серафимов, Л. А. Общие закономерности и классификация бинарных жидких растворов в терминах избыточных термодинамических функций / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова. М.: АО Росвузнаука, 1992. – 40 с.
25. Ewing, M. B. Excess Gibbs free energies, excess enthalpies, excess volumes, and isothermal compressibilities of cyclohexane + 2,3-dimethylbutane / M. B. Ewing, K. N. Marsh // J. Chem. Thermodynamics. – 1974. – Vol.6, № 1. – P. 35–41.
26. Excess heat capacities of binary mixtures of carbon tetrachloride with n-alkanes at 298.15 K / Jean-Pierre E. Grolier [et al.] // Thermochemica Acta. – 1979. – Vol. 31, № 1. – P. 79–84.
27. Bissell, T. G. Vapor pressures and excess Gibbs energies of n-hexane and n-heptane+ carbon tetrachloride and + chloroform at 298.15K / T. G. Bissell, A. G. Williamson // J. Chem. Thermodynamics. – 1975. Vol. 7, № 2. – P. 131–136.
28. Olson, James D. Thermodynamics of hydrogen-bonding mixtures 4: G^E , H^E , S^E and C_p^E and possible double azeotropy of water+N-methylethylenediamine / James D. Olson // Fluid Phase Equil. – 2001.– Vol. 185, № 1-2. – P. 209–218.
29. Gonzales, J. A. Thermodynamics of organic mixtures containing amines. V. Systems with pyridines / J. A. Gonzales // Thermochemica Acta. – 2006. – Vol. 441, № 1. – P. 53–68.
30. Isothermal vapor-liquid equilibrium of binary mixtures containing morpholine / H. S. Wu [et al.] // J. Chem. Eng. Data. – 1991. – V. 36, № 1. – P. 127–129.
31. Density, Viscosity, Refractive Index, Excess Molar Volume, Viscosity, and Refractive Index Deviations and Their Correlations for the (Formamide + Water) System. Isobaric (Vapor + Liquid) Equilibrium at 2.5 kPa / V. Campos [et al.] // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, № 1. – P. 211–216.
32. Excess enthalpies and excess heat capacities of binary mixtures of (cyclohexanone, or 2-butanone, or 1,4-dioxane + 1,2-dimethoxyethane) and (1,4-dioxane + 1,2-dimethoxyethane) at T = 298.15K / Shipra Baluja // J. Chem. Thermodynamics. – 2001. – Vol. 33, № 11. – P. 1545–1553.
33. Excess thermodynamic properties of binary mixtures of ethyl formate with benzene, ethanol, and 2,2,2-trifluoroethan-1-ol at 298.15 K / Jianhua Hu [et al.] // Fluid Phase Equil. – 1997. –Vol. 131, № 1-2. – P. 197–212.
34. Excess molar enthalpies and excess molar heat capacities of $[x\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + (1-x)\{\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \text{ or } \text{CH}_3\text{CN}\}]$ at the temperature 298.15 K / Shoji Miyanaga [et al.] // J. Chem. Thermodynamics. –1993. – Vol. 25, № 3. – P. 331–336.
35. Excess volumes, isentropic and isothermal compressibilities and isochoric heat capacities of the mixtures of 2,2,2-trifluoroethan-1-ol + benzene, benzene + dimethyl sulfoxide, and 2,2,2-trifluoroethan-1-ol + dimethyl sulfoxide at 298.15 K / Shoji Miyanaga [et al.] // Thermochemica Acta. – 1992. – Vol. 198, № 2. – P. 237–248.
36. Excess enthalpies and excess isobaric heat capacities of (2,2,2-trifluoroethan-1-ol + benzene), (benzene + dimethylsulfoxide), and (2,2,2-trifluoroethan-1-ol + dimethylsulfoxide), at the temperature 298.15 K / Shoji Miyanaga [et al.] // J. Chem. Thermodynamics – 1992. – Vol. 24, № 3. – P. 291–296.
37. Избыточные термодинамические функции бинарных смесей. I. Пропиловый спирт – нормальные углеводороды C6, C10 и C15, пропилацетат – хлороформ, пропилацетат – пропиловый спирт / В.П. Белоусов [и др.] // Журн. физ. химии. – 1975. – Т. XLIX, вып. 2. – С. 526-527.
38. Vapor pressure and excess Gibbs energy of binary 1,2-dichlorethane + cyclohexanone, chloroform + cyclopentanone and chloroform + cyclohexanone mixtures at temperatures from 298.15 to 318.15 K / D. Dragoescu [et al.] // Fluid Phase Equil. – 2008. – Vol. 267, № 1. – P. 70–78.
39. Excess molar quantities of (a halogenated n-alkane + an n-alkane). A comparative study of mixtures containing either 1-chlorobutane or 1,4-dichlorobutane / A. Lainez [et al.] // J. Chem. Thermodynamics. – 1985. – Vol. 17, № 12. – P. 1153–1161.
40. Коган, В. Б. Равновесие между жидкостью и паром / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. – М.-Л. : Наука, 1966. – 642 с.
41. Людмирская, Г. С. Равновесие жидкость – пар / Г. С. Людмирская, Т. Ф. Барсукова, А. М. Богомольный. – Л. : Химия, 1987. – 336 с.
42. Белоусов, В. П. Теплоты смешения жидкостей / В.. Белоусов, А. Г. Морачевский. – Л. : Химия, 1970. – 320 с.