

Теоретические основы химической технологии
Theoretical bases of chemical technology

УДК 544.012+544.3.032.3

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-279-292>

EDN WXQZSM



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Сравнение методов расчета энтальпии парообразования бинарных азеотропных смесей

Д.А. Рыжкин, В.М. Раева✉

МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: raevalentina1@gmail.com

Аннотация

Цели. Расчет молярных энтальпий парообразования бинарных гомогенных смесей по изотермическим и изобарическим данным парожидкостного равновесия; сравнение-результатов расчета молярных энтальпий парообразования по разным методам с экспериментальными данными.

Методы. Моделирование парожидкостного равновесия бинарных систем по уравнению «локальных составов» NRTL (Non-Random Two Liquid); термодинамические расчеты молярных энтальпий парообразования смесей в разных условиях парожидкостного равновесия.

Результаты. Получены массивы расчетных данных по молярным энтальпиям парообразования для 25 составов бинарных азеотропов (изотермические, изобарические условия фазового равновесия) и полного диапазона составов системы бензол–этанол при атмосферном давлении.

Выводы. Точность термодинамических методов расчета энтальпий парообразования бинарных азеотропных смесей по данным парожидкостного равновесия выше в 85% случаев для изотермических и в 75% случаев для изобарических условий. Учет влияния температуры на коэффициенты активности компонентов в жидкой фазе позволяет качественно верно воспроизводить значения избыточной молярной энтальпии как для составов азеотропов, так и для полного концентрационного диапазона системы бензол–этанол в изобарических условиях фазового равновесия жидкость–пар.

Ключевые слова

молярная энтальпия парообразования, бинарные азеотропы, парожидкостное равновесие

Поступила: 22.08.2023

Доработана: 12.12.2023

Принята в печать: 01.07.2024

Для цитирования

Рыжкин Д.А., Раева В.М. Сравнение методов расчета энтальпии парообразования бинарных азеотропных смесей. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(4):279–292. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-279-292>

RESEARCH ARTICLE

Comparison of methods for calculating the enthalpy of vaporization of binary azeotropic mixtures

Dmitriy A. Ryzhkin, Valentina M. Raeva✉

MIREA — Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: raevaValentina1@gmail.com

Abstract

Objectives. To calculate the molar enthalpy of vaporization of binary homogeneous mixtures based on isothermal and isobaric vapor–liquid equilibrium data, and to compare the results of calculation of molar enthalpy of vaporization by different methods with experimental data.

Methods. Simulation of the vapor–liquid equilibrium of binary systems according to the Non-Random Two Liquid “local compositions” equation and thermodynamic calculations of molar vaporization enthalpies of binary mixtures at different conditions of vapor–liquid equilibrium were used.

Results. Arrays of calculated data were obtained with regard to molar enthalpies of vaporization for 25 compositions of binary azeotropes (isothermal, isobaric conditions of phase equilibrium), and the full range of compositions of the benzene–ethanol system at atmospheric pressure.

Conclusions. The accuracy of thermodynamic methods for calculating the vaporization enthalpy of binary azeotropic mixtures according to vapor–liquid equilibrium data is higher in 85% of cases for isothermal, and in 75% of cases for isobaric conditions. By taking into account the influence of temperature on the activity coefficients of components in the liquid phase, the values of excess molar enthalpy both for azeotrope compositions and for the full concentration range of the benzene–ethanol system under isobaric conditions of liquid–vapor phase equilibrium can be accurately reproduced.

Keywords

molar enthalpy of vaporization, binary azeotropes, vapor–liquid equilibrium

Submitted: 22.08.2023

Revised: 12.12.2023

Accepted: 01.07.2024

For citation

Ryzhkin D.A., Raeva V.M. Comparison of methods for calculating the enthalpy of vaporization of binary azeotropic mixtures. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(4):279–292. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-4-279-292>

ВВЕДЕНИЕ

Энтальпия парообразования является важнейшим теплофизическим свойством веществ и смесей [1–4]. Точная оценка энтальпии парообразования и ее зависимости от температуры необходима при изучении фазовых переходов [5–7]. Для расчетов тепловых балансов ректификационных колонн необходимы надежные данные по молярным энтальпиям парообразования веществ H_V^0 и смесей H_V (обозначения: V — Vaporization, 0 — чистое вещество) в разных условиях фазового равновесия [8–10].

Прямые калориметрические измерения энтальпий парообразования являются сложными и трудоемкими [5, 11–15]. Для отдельных составов экспериментально измеренные значения H_V смесей приведены в работах [16–20]. Экспериментальные данные для полного диапазона составов бинарных

систем $H_V(x)$ немногочисленны [9, 14, 21–23]. Возможны расчеты $H_V(x)$ бинарных смесей по разным массивам экспериментальных данных: избыточным энтальпиям (теплотам смешения) жидкого раствора $H^E(x)$ (индекс E — Excess) и энтальпиям парообразования чистых веществ при конкретной температуре [9, 23, 24]. Для тепловых расчетов ректификационных колонн необходимы данные $H_V(x, T)$ для изобарических условий парожидкостного равновесия (ПЖР).

Данные по энтальпиям парообразования многокомпонентных смесей встречаются значительно реже. Калориметрические измерения проводят, как правило, для конкретных составов углеводородных фракций [25–27] и топливных смесей [28–30].

Ограниченность экспериментальных данных, в том числе в разных условиях ПЖР, определяет необходимость разработки надежных методов,

позволяющих рассчитывать энтальпии парообразования смесей [9, 15, 20]. В настоящее время преимущественно разрабатываются методы расчета и (или) предсказания энтальпий парообразования индивидуальных веществ, относящихся к некоторым классам органических соединений, по ограниченному объему экспериментальных данных; рассматриваются возможности расчетов по различным моделям и уравнениям состояния [32–35].

Термодинамические методы расчетов молярных энтальпий парообразования успешно применяются для углеводородов и их бинарных смесей [36–38]. Для веществ и смесей, компоненты которых образуют водородные связи, разрабатываются специальные методы расчета энтальпий парообразования [35, 39–41].

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

В работе [15] приведено обоснование упрощенного метода расчета молярных энтальпий парообразования H_V многокомпонентных систем по данным $P(T)$ для паровой фазы в разных условиях ПЖР, при допущении, что состояние паровой фазы многокомпонентной системы определяется уравнением состояния (1) [42, 43]:

$$PV = ZRT, \quad (1)$$

где P — давление; V — удельный объем паровой фазы; Z — коэффициент сжимаемости; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К. Согласно уравнению Клаузиуса–Клапейрона, значения H_V определяются как

$$H_V = -RZ \left[\frac{d \ln P}{d(1/T)} \right]_x. \quad (2)$$

Если путем корреляции экспериментальных данных P – T можно получить коэффициенты зависимости

$$\ln P = a + \frac{b}{T}, \quad (3),$$

то можно рассчитать значения молярных энтальпий парообразования по формуле [15]:

$$H_V = -RZb, \quad (4),$$

где a , b — корреляционные коэффициенты. Вместо корреляции экспериментальных данных предложено также применять соотношение:

$$H_V = -\frac{RZ \Delta \ln P}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}. \quad (5)$$

При фазовом равновесии давление P над жидкой фазой состава x_i определяется как:

$$P = \sum_{i=1}^N x_i \gamma_i P_i^0, \quad (6)$$

где i — компонент; γ_i — коэффициент активности компонента; P_i^0 — давление насыщенных паров компонента. Для расчетов фазовых равновесий можно использовать модели фазового равновесия, различным образом учитывающие зависимость коэффициентов активности от состава смеси и параметров модели [43, 44]. Например, для расчетов ПЖР и молярных энтальпий парообразования по данным $P(T)$ N -компонентных систем использовали зависимости коэффициентов активности компонентов от состава смеси и параметров модели ПЖР: UNIFAC (UNiversal Functional Activity Coefficient) [15] и NRTL (Non-Random Two Liquid) [45].

Автор статьи [15] получил термодинамическое выражение, устанавливающее связь между давлением и температурой N -компонентной системы в условиях ПЖР:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln P}{dT} = & \sum_{i=1}^N x_i \left[\left(\frac{x_i \gamma_i P_i^0}{P} \right) \left(\frac{d \ln P_i^0}{dT} \right) \right] + \\ & + \sum_{i=1}^N x_i \left[\left(\frac{x_i P_i^0}{P} \right) \left(\frac{d \gamma_i}{dT} \right) \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Для азеотропов (Az) $P_i^0 \gamma_i / P = 1$. После введения допущения о независимости коэффициентов активности компонентов от температуры ($d \gamma_i / dT = 0$), что строго справедливо только для атермических растворов, выражение (7) преобразуется к виду:

$$H_V^{Az} = RT^2 Z \sum_{i=1}^N x_i \left[\frac{d \ln P_i^0}{dT} \right]. \quad (8)$$

Автор статьи [15] использовал уравнение Антуана (9) для расчета зависимости давления насыщенных паров компонентов от температуры, т.е. для чистых веществ справедливо выражение (10).

$$\lg P_i^0 = A_i - \frac{B_i}{(T + C_i)}, \quad (9)$$

$$\frac{d P_i^0}{dT} = P_i^0 \frac{B_i}{(T + C_i)^2}, \quad (10)$$

где A , B , C — коэффициенты уравнения (9).

Для расчета энтальпий парообразования смесей азеотропного состава H_V^{Az} предложено упрощенное выражение [39]:

$$H_V^{Az} = 2.3026RT^2 Z \sum_{i=1}^N \frac{x_i B_i}{(t + C_i)^2},$$

где t — температура, °C.

Автор [15] рассчитывал H_V^{Az} для идеальной паровой фазы ($Z = 1$):

$$H_V^{Az} = 2.3026RT^2 \sum_{i=1}^N \frac{x_i B_i}{(t + C_i)^2}. \quad (11)$$

Фактически, энтальпия парообразования смеси азеотропного состава определяется в выражении (11) по данным $P_i^0(T)$ для индивидуальных компонентов.

Ранее нами предложена процедура расчета энтальпии парообразования H_V бинарных и трехкомпонентных систем при допущении идеального поведения паровой фазы, но с учетом температурной зависимости коэффициентов активности компонентов для любых (зеотропных, азеотропных) составов [45, 46]:

$$P = \sum_{i=1}^N P_i^0(T) x_i \gamma_i(x, T). \quad (12)$$

Для бинарных систем запишем dP/dT следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \sum_{i=1,2} \left(\frac{dP_i^0(T)}{dT} x_i \gamma_i(x, T) + P_i^0(T) x_i \frac{d\gamma_i(x, T)}{dT} \right) = \\ &= \sum_{i=1,2} x_i \left(\frac{dP_i^0(T)}{dT} \gamma_i(x, T) + P_i^0(T) \frac{d\gamma_i(x, T)}{dT} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Значения dP/dT и энтальпии парообразования смесей (14) определяли по расчетным данным ПЖР.

$$H_V = \frac{dP}{dT} \frac{RT^2}{P}. \quad (14)$$

Сравнение экспериментальных массивов данных $H_V(x)$ с расчетными значениями ранее было проведено для полного диапазона составов системы бензол–циклогексан в изобарических условиях ПЖР [45], поведение паровой фазы которой можно считать идеальным [47]. Максимальные относительные ошибки для массивов расчетных значений $H_V(x)$ системы бензол–циклогексан при 50.662, 75.992 и 101.320 кПа не превышают соответственно 5, 5.1 и 6 отн. % [45]. При сравнении результатов расчета молярных энтальпий парообразования нельзя ориентироваться только на количественные показатели. Было показано, что принципиальным является качественное соответствие знаков избыточных величин, определяемых из экспериментальных и расчетных данных.

Молярные энтальпии парообразования могут быть представлены через парциальные величины

$$H_V = (H_{V1}^0 + \bar{H}_{V1}^E) x_1 + (H_{V2}^0 + \bar{H}_{V2}^E) x_2. \quad (15)$$

Здесь $\bar{H}_{V1}^E$, $\bar{H}_{V2}^E$ — парциальные избыточные энтальпии компонентов, x_i — состав азеотропа ($i = 1; 2$). Парциальные избыточные энтальпии для паровой и жидкой фазы имеют противоположный знак. Избыточную величину H_V^E можно определить из экспериментальных или расчетных данных H_V [23, 24, 45]:

$$H_V^E = H_V + H_V^{\text{add}}, \quad (16)$$

где H_V^{add} — аддитивное значение:

$$H_V^{\text{add}} = H_{V1}^0 x_1 + H_{V2}^0 x_2. \quad (17)$$

Сравнение экспериментальных и расчетных значений $H_V^E(x)$ для системы бензол–циклогексан показывает, что использование выражения (14) обеспечивает качественно верное воспроизведение знака избыточной термодинамической величины [45].

Целью настоящего исследования является сравнение экспериментальных и расчетных данных молярных энтальпий парообразования для составов бинарных гомогенных азеотропов в различных условиях ПЖР.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Из массива экспериментальных данных H_V^{exp} [15] отобраны бинарные смеси азеотропных составов, для которых возможно адекватное моделирование ПЖР по модели NRTL (табл. 1, 2). Параметры уравнения NRTL взяты из базы данных программного комплекса Aspen Plus V.10.0. Ошибки описания азеотропных данных не превышают 5 отн. % для составов и 0.4 отн. % для температуры. В табл. 2 дополнительно приведены расчетные значения давления P^{calc} (кПа), полученные по модели NRTL.

Расчеты молярных энтальпий парообразования бинарных смесей азеотропных составов по данным ПЖР проводили разным образом.

Метод I. Расчеты ПЖР и H_V проводили независимо на платформе Aspen Plus V.10.0. Давления насыщенных паров компонентов P_i^0 в программном комплексе определяли по выражению:

$$\ln P_i^0 = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i} T + C_{5i} \ln T + C_{6i} T^{C_{7i}}. \quad (18)$$

Коэффициенты C_{1i} – C_{7i} приведены в базе данных Aspen Plus V.10.0.

Молярные энтальпии парообразования веществ H_{Vi}^0 рассчитывали по уравнению Ватсона в виде:

$$H_{Vi}^0(T) = H_{Vi}^*(T_1) \left(\frac{1 - \frac{T}{T_{ci}}}{1 - \frac{T_1}{T_{ci}}} \right)^{a_i + b_i \left(1 - \frac{T}{T_{ci}} \right)}, \quad (19)$$

где T_{ci} — критическая температура компонента i (индекс с — critical), T_1 — температура, для которой известно экспериментальное значение энтальпии парообразования H_V^* , T — температура, для которой проводится расчет H_{Vi}^0 . Параметры a_i , b_i и значения критических температур T_{ci} взяты в базе данных NIST¹.

Значения энтальпии парообразования H_V смеси определяли как

$$H_V = H^V - H^L, \quad (20)$$

где H^V , H^L — молярные энтальпии пара (V) и жидкости (L) смеси конкретного состава.

Метод II. Расчеты H_V смесей проводили по данным ПЖР (выражения (13) и (14)). Процедура

расчета dP/dT подробно описана в [45]. Молярные энтальпии парообразования индивидуальных веществ H_{Vi}^0 (18) определяли с использованием коэффициентов уравнения Антуана в виде, представленном в работе [46]:

$$H_{Vi}^0 = \frac{dP_i^0}{dT} \frac{RT^2}{P_i^0}. \quad (21)$$

Далее во всех таблицах молярные энтальпии парообразования смесей H_V приведены в кДж/моль, составы смесей — в мол. долях компонента, указанного в названии смеси первым.

В табл. 3 и 4 приведены массивы данных для сравнения экспериментальных значений H_V^{exp} с результатами расчетов H_V^{calc} по методам I и II. Относительные ошибки ΔH_V оценивали стандартным образом:

$$\Delta H_V = \frac{H_V^{\text{exp}} - H_V^{\text{calc}}}{H_V^{\text{exp}}} \times 100\%. \quad (22)$$

Для уравнений (4), (11) в работе [15] приведены только ошибки (22), по которым нами определены расчетные значения H_V (табл. 3 и 4).

Таблица 1. Экспериментальные значения молярных энтальпий парообразования бинарных смесей (азеотропные составы) при атмосферном давлении [15]

Table 1. Experimental values of molar vaporization enthalpies for binary mixtures (azeotropic compositions) at atmospheric pressure [15]

№*	Смесь 1–2 Mixture 1–2	T , К	x_1 , мол. д. x_1 , mol. fr.	H_V^{exp} , кДж/моль H_V^{exp} , kJ/mol
1	<i>n</i> -Ксилол–гексанол-1 <i>p</i> -Xylene–hexanol-1	411.49	0.870	42.0
2	Толуол–2-метилпропанол-1 Toluene–2-methylpropanol-1	372.64	0.550	39.9
3	Толуол–бутанол-1 Toluene–butanol-1	378.20	0.680	34.2
4	Бензол–метанол Benzene–methanol	330.62	0.609	33.6

*Номер экспериментальной точки.

*Experimental point number.

¹ Standard Reference Database of National Institute of Standards and Technology. *NIST Chemistry WebBook*. Number 69 (SRD 69). 2022. <https://doi.org/10.18434/T4D303>

Таблица 2. Экспериментальные значения молярных энтальпий парообразования бинарных смесей (азеотропные составы) в изотермических условиях ПЖР [15]**Table 2.** Experimental values of molar vaporization enthalpies for binary mixtures (azeotropic compositions) at isothermal vapor–liquid equilibrium [15]

№	Смесь 1–2 Mixture 1–2	T , К	x_1 , мол. д. x_1 , mol. fr.	H_V^{exp} , кДж/моль H_V^{exp} , kJ/mol	p^{calc} , кПа p^{calc} , kPa
5	Хлороформ–этанол Chloroform–ethanol	320	0.859	31.7	65
6	Ацетон–хлороформ Acetone–chloroform	320	0.384	33.6	54
7	Пропанол-1–этилацетат Propanol-1–ethyl acetate	330	0.218	34.6	52
8	Этанол–1,4-диоксан Ethanol–1,4-dioxane	330	0.871	39.7	42
9	Вода–1,4-диоксан Water–1,4-dioxane	330	0.447	39.7	30
10	Тетрахлорметан–пропанол-1 Carbon tetrachloride–propanol-1	320	0.876	33.0	39
11	Метанол–бензол Methanol–benzene	350	0.649	33.2	198
12	Циклогексан–пропанол-2 Cyclohexane–propanol-2	330	0.647	34.9	64
13	Вода–2-хлорэтанол Water–2-chloroethanol	350	0.852	42.8	45
14	Бензол–этанол Benzene–ethanol	350	0.522	34.9	139
15	Тетрагидрофуран–вода Tetrahydrofuran–water	300	0.903	31.0	24
16		320	0.855	32.1	55
17	Вода–муравьиная кислота Water–formic acid	320	0.582	42.4	9
18		360	0.490	41.1	50
19	Вода–пиридин Water–pyridine	310	0.718	44.7	8
20		350	0.758	41.5	53
21	Этанол–этилацетат Ethanol–ethyl acetate	293.8	0.296	36.4	11
22		314.2	0.341	36.0	30
23		320	0.384	35.8	38
24		334	0.417	35.5	67
25		363.2	0.543	34.8	189

Примечание: номера экспериментальных точек указаны для каждого температурного условия.

Note: Experimental point numbers are given for each temperature condition.

Таблица 3. Расчетные значения молярной энтальпии парообразования и относительные ошибки при 101.32 кПа

Table 3. Calculated values of molar vaporization enthalpies and relative errors at 101.32 kPa

№	Уравнение (4) Equation (4)		Уравнение (11) Equation (11)		Метод I Method I		Метод II Method II	
	H_V^{calc} , кДж/моль H_V^{calc} , kJ/mol	ΔH_V , %	H_V^{calc} , кДж/моль H_V^{calc} , kJ/mol	ΔH_V , %	H_V^{calc} , кДж/моль H_V^{calc} , kJ/mol	ΔH_V , %	H_V^{calc} , кДж/моль H_V^{calc} , kJ/mol	ΔH_V , %
1	45.2	7.6	43.8	4.4	37.2	−11.5	39.0	−7.1
2	40.7	1.9	46.2	15.7	35.6	−10.8	37.3	−6.5
3	30.5	−10.8	29.8	−12.9	34.7	1.5	36.4	6.3
4	32.6	−3.0	32.7	−2.6	32.3	−3.9	33.9	0.9

Примечание: нумерация смесей соответствует данным табл. 1.

Note: the mixture number corresponds to the same number in Table 1.

Таблица 4. Расчетные значения молярной энтальпии парообразования и относительные ошибки для изотермических условий ПЖР

Table 4. Calculated values of molar vaporization enthalpies and relative errors at isothermal vapor–liquid equilibrium

№	Уравнение (11) Equation (11)		Метод I Method I		Метод II Method II	
	H_V^{calc} , кДж/моль H_V^{calc} , kJ/mol	ΔH_V , %	H_V^{calc} , кДж/моль H_V^{calc} , kJ/mol	ΔH_V , %	H_V^{calc} , кДж/моль H_V^{calc} , kJ/mol	ΔH_V , %
5	31.5	−0.6	31.4	−1.0	31.8	0.3
6	36.4	8.3	32.0	−4.9	32.8	−2.3
7	32.7	−5.5	34.3	−0.7	34.6	0.1
8	38.7	−2.5	39.7	−0.1	40.4	1.7
9	40.4	1.8	39.2	−1.2	39.7	0.1
10	32.4	−1.8	32.5	−1.5	33.1	0.4
11	31.5	−5.1	31.7	−4.6	33.8	1.8
12	33.6	−3.7	34.5	−1.1	35.1	0.6
13	43.3	1.2	42.4	−1.0	42.7	−0.3
14	35.2	−3.7	33.8	−3.2	35.1	0.7
15	28.5	−8.1	32.9	6.0	33.2	7.1
16	30.9	−3.7	32.4	0.8	32.9	2.5
17	44.5	5.0	36.4	−14.1	40.8	−3.9
18	44.1	7.3	33.7	−17.9	38.8	−5.5
19	33.6	4.5	43.3	−3.1	43.6	−2.5
20	46.7	1.0	41.5	0	41.8	0.7
21	41.9	4.5	36.8	1.1	36.7	0.8
22	38.0	4.3	35.7	−0.8	35.9	−0.4
23	37.5	−4.5	35.5	−0.7	35.8	−0.1
24	34.2	4.6	34.8	−2.0	35.4	−0.3
25	37.1	5.7	33.4	−3.9	35.2	1.3

Примечание: нумерация смесей соответствует данным табл. 2.

Note: the mixture number corresponds to the same number in Table 2.

Метод II обеспечивает более высокую точность расчета по сравнению с уравнениями (4), (11) и методом I для атмосферного давления в 75% случаев (табл. 3). Для изотермических условий ПЖР метод II обеспечивает более точный расчет в сравнении с результатами (11) для 85% азеотропных составов (18 из 21) (табл. 4). Точность расчетов по методу II ниже, чем по методу I только в системах этанол–1,4-диоксан, тетрагидрофуран–вода и пиридин–вода (№ 8, 15, 16, 20, табл. 4).

Для системы бензол–этанол также имеются экспериментальные данные $H_V^{\text{exp}}(x)$ для полного диапазона составов при атмосферном давлении, однако не указаны значения температуры [22]. Расчетные значения, полученные по модели NRTL, представлены в табл. 5.

Расчет ПЖР по модели NRTL проводили с параметрами бинарного взаимодействия (τ_{ij} , τ_{ji} , G_{ij} , G_{ji} , α) в форме:

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}, \quad G_{ij} = \exp(-\alpha\tau_{ij}),$$

где i и j — индексы компонентов; τ , α , G — параметры уравнения NRTL. Параметр α определяет упорядоченность распределения молекул в растворе

и связан с координационным числом жидкости; τ — приведенный энергетический параметр; G — переменная, характеризующая энергию взаимодействия. Значения $i = 1; 2, j = 1; 2$. Параметры были оценены по экспериментальным данным ПЖР системы бензол (1)–этанол (2) [48, 49], где $a_{12} = 0.7596$, $b_{12} = 309.183$, $a_{21} = -5.8653$, $b_{21} = 2314.74$, $\alpha = 0.604$. Средние относительные ошибки описания массивов не превышают 1.01 (максимальные 3.55) отн. % для составов паровой фазы и 0.02 (максимальные 0.08) отн. % для температуры.

Массивы расчетных данных для системы бензол (1)–этанол (2) при атмосферном давлении приведены в табл. 5. Средние относительные ошибки расчета молярных энтальпий парообразования бинарных смесей не превышают 3 отн. %.

Концентрационные зависимости $H_V(x)$ представлены на рис. 1. Количественные различия обусловлены, как и в системе бензол (1)–циклогексан (2) [45], величинами молярных энтальпий парообразования чистых веществ, рассчитанных разным образом по выражениям (16), (18).

Метод II обеспечивает качественное совпадение видов концентрационных зависимостей для экспериментальных и расчетных данных, а именно

Таблица 5. Экспериментальные и расчетные значения энтальпий парообразования и относительные ошибки для системы бензол (1)–этанол (2) при 101.32 кПа

Table 5. Experimental and calculated values of the enthalpy of vaporization and relative errors for the benzene (1)–ethanol (2) system at 101.32 kPa

x_1 , мол. д. x_1 , mol. fr.	Эксперимент [22] Experiment [22]		Метод I Method I			Метод II Method II		
	H_V^{exp} , кДж/моль H_V^{exp} , kJ/mol	H_V^{E} , кДж/моль H_V^{E} , kJ/mol	H_V^{calc} , кДж/моль H_V^{calc} , kJ/mol	ΔH_V , %	H_V^{E} , кДж/моль H_V^{E} , kJ/mol	H_V^{calc} , кДж/моль H_V^{calc} , kJ/mol	ΔH_V , %	H_V^{E} , кДж/моль H_V^{E} , kJ/mol
1	30.6	0	30.7	−0.36	0	32.0	−4.35	0
0.929	31.2	−0.02	31.9	−2.18	0.53	30.9	0.81	−1.64
0.852	31.6	−0.23	32.2	−1.80	0.19	31.6	−0.04	−1.63
0.770	32.3	−0.20	32.3	−0.13	−0.34	32.6	−0.99	−1.35
0.672	32.5	−0.77	32.5	−0.01	−0.98	33.6	−3.17	−1.27
0.540	32.9	−1.45	33.0	−0.36	−1.58	34.4	−4.40	−1.61
0.410	33.6	−1.82	33.9	−0.97	−1.78	34.9	−3.78	−2.24
0.310	35.2	−1.01	34.8	1.19	−1.74	35.2	0.11	−2.79
0.208	36.5	−0.57	35.9	1.61	−1.50	35.5	2.65	−3.34
0.086	37.8	−0.25	37.7	0.47	−0.80	36.4	3.71	−3.53
0	38.8	0	39.2	−1.05	0	40.7	−4.98	0

во всем диапазоне составов $H_V < H_V^{\text{add}}$ (рис. 1b). Метод I дает качественно неверные результаты для смесей, обогащенных бензолом: $H_V > H_V^{\text{add}}$, что не соответствует экспериментальным данным (рис. 1a).

Избыточные величины H_V^E рассчитаны по выражениям (16) и (17). Количественное совпадение значений H_V^E , определенных из экспериментальных и расчетных значений в изобарических условиях ПЖР не достигнуто. Однако метод II также

качественно верно воспроизводит знак избыточной составляющей молярной энтальпии: $H_V^E < 0$ для всех составов бинарных смесей (рис. 2b).

Полученные результаты аналогичны выводам для системы бензол–циклогексан при 50.663, 75.992 и 101.320 кПа (табл. 6). Метод II позволяет получать качественно верные виды концентрационных зависимостей $H_V^E(x) < 0$, а метод I — знакопеременные, когда в одной области составов H_V^E отрицательны, а в другой — положительны [45].

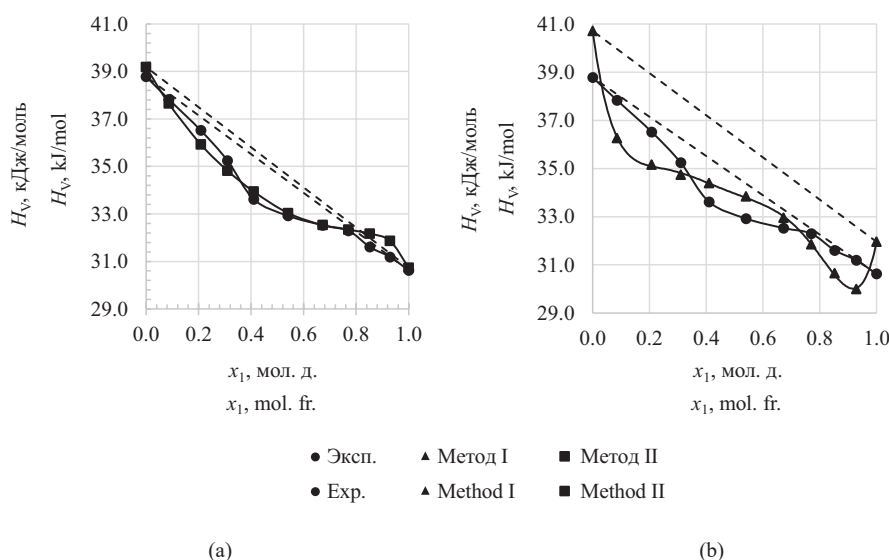


Рис. 1. Зависимости молярной энтальпии парообразования системы бензол (1)–этанол (2) от состава: (а) метод I, (б) метод II

Fig. 1. Dependencies of the molar vaporization enthalpy for benzene (1)–ethanol (2) system on the composition: (a) method I, (b) method II

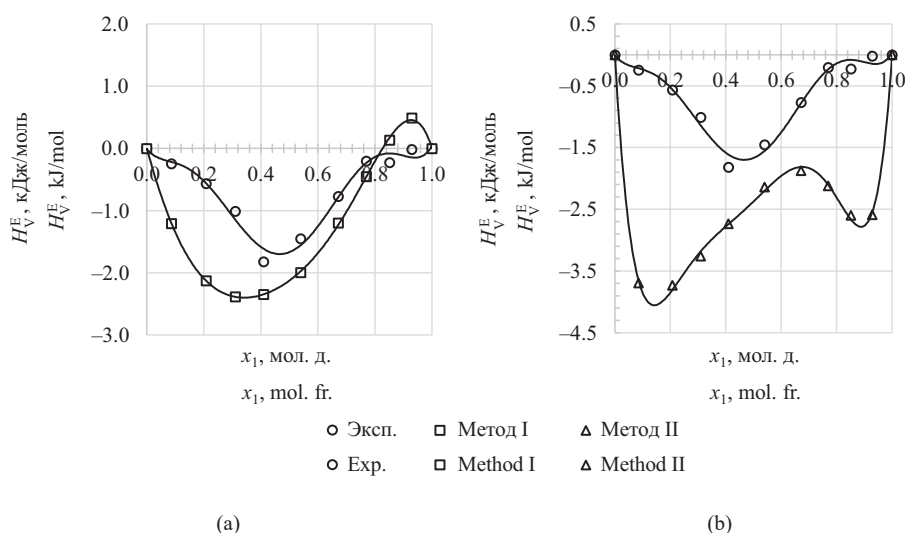


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных значений избыточной молярной энтальпии парообразования системы бензол (1)–этанол (2) при 101.32 кПа: (а) метод I, (б) метод II

Fig. 2. Comparison of experimental and calculated values of the excess molar vaporization enthalpy for benzene (1)–ethanol (2) system at 101.32 kPa: (a) method I, (b) method II

Таблица 6. Избыточные величины для системы бензол (1)–циклогексан (2) для изобарических условий ПЖР

Table 6. Excess values for benzene (1)–cyclohexane (2) system at isobaric vapor–liquid equilibria

x_1 , мол. д. x_1 , mol. fr.	P^{calc} , кПа P^{calc} , kPa								
	101.320			75.992			50.662		
	H_V^{exp} , кДж/моль	Метод I Method I	Метод II Method II	H_V^{exp} , кДж/моль	Метод I Method I	Метод II Method II	H_V^{exp} , кДж/моль	Метод I Method I	Метод II Method II
	H_V^{exp} , kJ/mol	H_V^{calc} , кДж/моль H_V^{calc} , kJ/mol		H_V^{exp} , kJ/mol	H_V^{calc} , кДж/моль H_V^{calc} , kJ/mol		H_V^{exp} , kJ/mol	H_V^{calc} , кДж/моль H_V^{calc} , kJ/mol	
0.143	–0.34	0.03	–0.05	–0.35	0.01	–0.05	–0.41	0.01	–0.04
0.250	–0.42	0.01	–0.08	–0.47	0.00	–0.07	–0.72	–0.01	–0.07
0.397	–0.57	–0.03	–0.11	–0.54	–0.03	–0.10	–0.78	–0.04	–0.09
0.443	–0.59	–0.04	–0.12	–0.55	–0.05	–0.11	–0.66	–0.06	–0.11
0.541	–0.55	–0.06	–0.13	–0.60	–0.07	–0.13	–0.73	–0.08	–0.13
0.700	–0.37	–0.05	–0.15	–0.41	–0.06	–0.14	–0.37	–0.07	–0.14
0.842	–0.12	–0.02	–0.12	–0.47	–0.03	–0.14	–0.34	–0.04	–0.14

Таким образом, расчет молярных энтальпий парообразования бинарных систем по данным dP/dT в условиях ПЖР является более корректным для изобарических условий.

Свойства бинарных систем, образованных неассоциированными жидкостями, обычно являются линейными функциями состава или проявляют незначительные отклонения от аддитивных значений, однако энтальпии парообразования смесей H_V являются исключением [9]. Поэтому для систем, содержащих вещества, образующие комплексы молекул, должны учитываться константы ассоциации молекул в паровой фазе [40]. Анализ экспериментальных калориметрических данных для бинарных систем, содержащих низшие карбоновые кислоты, позволил авторам [40] заключить, что упрощенные методы оценки энтальпий парообразования в смесях с ассоциированными компонентами допустимы, если избыточная молярная энтальпия (теплота смешения) жидкого раствора не превышает 5% от энтальпии парообразования.

Действительно, расчетные значения H_V^{calc} , получаемые по данным dP/dT при ПЖР, являются менее точными, чем расчеты по независимым массивам экспериментальных данных, в системах, образованных компонентами, способными к образованию в растворах водородных связей: тетрагидрофуран–вода, вода–пиридин, этанол–1,4-диоксан. Применение метода II для расчетов молярных энтальпий парообразования системы бензол–циклогексан обеспечивает более точное воспроизведение экспериментальных данных H_V^{exp} по сравнению со смесями

бензол–этанол. Это можно объяснить использованием допущения об идеальном поведении паровой фазы, содержащей этанол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены расчеты молярных энтальпий парообразования смесей азеотропных составов для 18 бинарных систем в разных условиях фазового равновесия жидкость–пар и для полного диапазона составов системы бензол–этанол при атмосферном давлении.

Строгие термодинамические методы расчета молярных энтальпий парообразования по данным ПЖР бинарных систем, даже при допущении идеального поведения паровой фазы, являются более точными по сравнению с упрощенными методиками расчета.

Проведено сравнение массивов экспериментальных и расчетных данных, полученных по термодинамическим методам I и II. Предложенный метод расчета II обеспечивает более точные результаты для 85% составов азеотропных смесей в изотермических условиях и 75% — в изобарических.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта государственного задания № FSFZ-2023-0003.

Acknowledgments

The work was financially supported by the grant of the State Assignment No. FSFZ-2023-0003.

Вклад авторов

Д.А. Рыжкин — проведение расчетов, анализ и представление результатов исследования, подготовка работы к публикации.

В.М. Раева — формулирование целей и задач исследования, анализ результатов исследования, подготовка работы к публикации; руководство.

Authors' contributions

D.A. Ryzhkin — conducting a calculating research, analysis and presentation of research results, and preparing the work for publication.

V.M. Raeva — formulation of research objectives and aims, analysis of results, preparing the work for publication, and leadership for the research execution.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия; 1975. 583 с.
2. Black C. Importance of thermophysical data in process simulation. *Int. J. Thermophys.* 1986;7(4):987–1002. <https://doi.org/10.1007/BF00503853>
3. Sandler S.I. Thermophysical properties: What have we learned recently, and what do we still need to know? *Int. J. Thermophys.* 1994;15(6):1013–1035. <https://doi.org/10.1007/BF01458812>
4. Oscarson J.L., Rowley R.L., Wilding W.V., Izatt R.M. Industrial need for accurate thermophysical data and for reliable prediction methods. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008;92(2):465–470. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8972-0>
5. Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Nagrimanov R.N., Novikov V.B., Zaitsau D.H., Verevkin S.P. Solution calorimetry as a complementary tool for the determination of enthalpies of vaporization and sublimation of low volatile compounds at 298.15 K. *Thermochimica Acta.* 2014;589:164–173. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.033>
6. Yu D., Chen Z. A theoretical analysis on enthalpy of vaporization: Temperature dependence and singularity at the critical state. *Fluid Phase Equil.* 2020;516:112611. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112611>
7. Solomonov B.N., Yagofarov M.I. Compensation relationship in thermodynamics of solvation and vaporization: Features and applications. II. Hydrogen-bonded systems. *J. Mol. Liq.* 2023;372(2):121205. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121205>
8. Tyrer D. CLXXXVI. Latent heats of vaporization of mixed liquids. Part I. *J. Chem. Soc., Trans.* 1911;99:1633–1645. <https://doi.org/10.1039/CT9119901633>
9. Shivabasappa K.L., Nirguna Babu P., Jagannadha Rao Y. Enthalpy of mixing and heat of vaporization of ethyl acetate with benzene and toluene at 298.15 K and 308.15 K. *Braz. J. Chem. Eng.* 2008;25(1):167–174. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322008000100017>
10. Захаров М.К., Егоров А.В., Подметенный А.А. Разделение жидких смесей и затраты теплоты при ректификации. *Тонкие химические технологии.* 2021;16(1):7–15. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-7-15>
11. Pashchenko L.L., Druzhinina A.I. Enthalpy of vaporization measurements by calorimetric techniques. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018;133(2):1173–1179. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7370-0>
12. Vicencio L.A., López-Porfiri P., de la Fuente J.C. Vapour pressure and vapourisation enthalpy for two key apple odorants, ethyl butyrate and ethyl hexanoate, at pressures from (15 to 105) kPa. *J. Chem. Thermodyn.* 2020;142:105982. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105982>
13. Abdullah R.S., Solomonov B.N.. Sublimation/vaporization and solvation enthalpies of monosubstituted pyridine derivatives. *Chem. Thermodyn. Therm. Anal.* 2022;8(20):100087. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2022.100087>
14. Dong J.-Q., Lin R.-S., Yen W.-H. Heats of vaporization and gaseous molar heat capacities of ethanol and the binary mixture of ethanol and benzene. *Can. J. Chem.* 1988;66(4):783–790. <https://doi.org/10.1139/v88-136>
15. Tamir A. Prediction of latent heat of vaporization of multicomponent mixtures. *Fluid Phase Equil.* 1982;8(2):131–147. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)80031-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)80031-9)
16. Ito T., Yamaguchi T., Akasaka R. Heat of vaporization of mixtures. *Heat Transfer Japanese Res.* 1996;25(1):12–24. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6556\(1996\)25:1%3C12::AID-HTJ2%3E3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6556(1996)25:1%3C12::AID-HTJ2%3E3.0.CO;2-1)
17. Marchelli G., Ingenmey J., Hollóczki O., Chaumont A., Kirchner B. Hydrogen-bonding and vaporization thermodynamics in hexafluoroisopropanol-acetone and -methanol mixtures. A Joined cluster analysis and molecular dynamic study. *ChemPhysChem.* 2022;23(1):e202100620. <https://doi.org/10.1002/cphc.202100620>
18. Swietoslawski W., Zielenkiewicz A. Vaporization enthalpy of the homologous series of binary azeotropes. *Rocz. Chem.* 1958;32:913–922.
19. Tamir A. Compilation and correlation of binary azeotropic data. *Fluid Phase Equil.* 1981;5(3–4):199–206. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(80\)80057-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(80)80057-4)
20. Жерин И.И. Фториды галогенов в технологии ядерного топлива. Термодинамика фазовых равновесий в системах, содержащих UF₆, BrF₃, IF₅ и HF. *Изв. Томского политехн. ун-та.* 2003;306(6):8–11.
21. Neilson E.F., White D. The heat of vaporization and solution of a binary mixture of fluorocarbons. *J. Phys. Chem.* 1959;63(9):1363–1365. <https://doi.org/10.1021/j150579a005>
22. Pandey J.D., Srivastava T., Chandra P., Prashant R., Dwivedi P.K. Estimation of cohesive forces, energy of vaporization, heat of vaporization, cohesive energy density, solubility parameter and Van der Waals constant of binary liquid mixtures using generalized hole theory. *Indian J. Chem.* 2007;46A:1605–1610.
23. Bedretdinov F., Tsvetov N., Raeva V., Chelyuskina T. Research of the properties of binary biazotropic mixtures. In: *Proc. of the 46th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering.* Tatranské Matliare, High Tatras, Slovakia May 20–23, 2019. Bratislava; 2019. P. 171.
24. Раева В.М. Теплоты испарения бинарных смесей. *Тонкие химические технологии.* 2013;8(1):43–50.
25. Lenoir J.M., Hipkin H.G. Measured enthalpies of eight hydrocarbon fractions. *J. Chem. Eng. Data.* 1973;18(2):195–202. <https://doi.org/10.1021/je60057a026>

26. Grigoriev B., Alexandrov I., Gerasimov A. Application of multiparameter fundamental equations of state to predict the thermodynamic properties and phase equilibria of technological oil fractions. *Fuel*. 2018;215:80–89. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.022>
27. Tatar A., Barati-Harooni A., Partovi M., Najafi-Marghmaleki A., et al. An accurate model for predictions of vaporization enthalpies of hydrocarbons and petroleum fractions. *J. Mol. Liq.* 2016;220:192–199. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.069>
28. Balabin R.M., Syunyaev R.Z., Karpov S.A.. Molar enthalpy of vaporization of ethanol–gasoline mixtures and their colloid state. *Fuel*. 2007;86(3):323–327. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.008>
29. Gautam A., Kumar A.A.. Determination of important biodiesel properties based on fuel temperature correlations for application in a locomotive engine. *Fuel*. 2015;142:289–302. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.032>
30. Abernathy S.M., Brown K.R. Predicting the enthalpy of vaporization and calculating the entropy of vaporization of 87 octane gasoline using vapor pressure. *Open Access Library Journal (OALib. Journal)*. 2016;3(e2954):1–11. <http://doi.org/10.4236/oalib.1102954>
31. Akasaka R., Yamaguchi T., Ito T. Practical and direct expressions of the heat of vaporization for mixtures. *Chem. Eng. Science*. 2005;60(16):4369–4376. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.03.005>
32. Benkouider A.M., Kessas R., Guella S., Yahiaoui A., Bagui F. Estimation of the enthalpy of vaporization of organic components as a function of temperature using a new group contribution method. *J. Mol. Liq.* 2014;194:48–56. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.01.006>
33. Bolmatenkov D.N., Yagofarov M.I., Notfullin A.A., Solomonov B.N. Calculation of the vaporization enthalpies of alkylaromatic hydrocarbons as a function of temperature from their molecular structure. *Fluid Phase Equil.* 2022;554:113303. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113303>
34. Bolmatenkov D.N., Yagofarov M.I., Valiakhmetov T.F., Rodionov N.O., Solomonov B.N. Vaporization enthalpies of benzanthrone, 1-nitropyrene, and 4-methoxy-1-naphthonitrile: Prediction and experiment. *J. Chem. Thermodyn.* 2022;168:106744. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106744>
35. Bolmatenkov D.N., Yagofarov M.I., Sokolov A.A., Solomonov B.N. Vaporization enthalpies of self-associated aromatic compounds at 298.15 K: A review of existing data and the features of heat capacity correction. Part I. Phenols. *Thermochimica Acta*. 2023;721:179455. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179455>
36. Арутюнов Б.А., Мохаммед Ю.А. Термодинамический метод расчета теплоты парообразования бинарных смесей. *Тонкие химические технологии*. 2010;5(5):36–39.
37. Арутюнов Б.А., Мохаммед Ю.А., Аушева Е.В. Температурная зависимость теплоты парообразования чистых углеводородов и их бинарных смесей. *Тонкие химические технологии*. 2010;5(5):40–42.
38. Арутюнов Б.А., Рытова Е.В., Раева В.М., Фролкова А.К. Методы расчета теплот парообразования углеводородов и их смесей в широком диапазоне температур. *Теор. основы хим. технологии*. 2017;51(5):595–604. <https://doi.org/10.7868/S0040357117050025>
39. Tamir A., Dragoescu C., Apelblat A., Wisniak J. Heats of vaporization and vapor–liquid equilibria in associated solutions containing formic acid, acetic acid, propionic acid and carbon tetrachloride. *Fluid Phase Equil.* 1983;10(1):9–42. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(83\)80002-8](https://doi.org/10.1016/0378-3812(83)80002-8)
40. Solomonov B.N., Yagofarov M.I., Nagrimanov R.N. Additivity of vaporization enthalpy: Group and molecular contributions exemplified by alkylaromatic compounds and their derivatives. *J. Mol. Liq.* 2021;342:117472. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117472>
41. Solomonov B.N., Yagofarov M.I. Compensation relationship in thermodynamics of solvation and vaporization: Features and applications. II. Hydrogen-bonded systems. *J. Mol. Liq.* 2023;372:121205. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121205>
42. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Алексеева М.В., Балашова И.М., Викторов А.И., Куранов Г.Л., Пиотровская Е.М., Пукинский И.Б. *Термодинамика равновесия жидкость-пар*. Л.: Химия; 1989. 344 с.
43. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. *Свойства газов и жидкостей*; пер. с англ. Л.: Химия; 1982. 592 с.
44. Уэйлес С. *Фазовые равновесия в химической технологии*: в 2-х ч.; пер. с англ. М.: Мир; 1989. Ч. 1. 304 с.
45. Раева В.М., Анисимов А.В., Рыжкин Д.А.. Расчет энтальпий парообразования системы бензол–циклогексан. *Изв. АН. Сер. хим.* 2021;(4):715–721. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3141-3>
46. Ryzhkin D.A., Raeva V.M. Calculation of vaporization enthalpies of methanol–tetrahydrofuran–acetonitrile at atmospheric pressure. In: *Proc. of the 23rd International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia*. Russia, Kazan, August 22–27, 2022. P. 298.
47. Carrero-Mantilla J., Llano-Restrepo M. Vapor–phase chemical equilibrium for the hydrogenation of benzene to cyclohexane from reaction-ensemble molecular simulation. *Fluid Phase Equil.* 2004;219(2):181–193. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.009>
48. Wang X., Xu W., Li Y., Wang J., He F. Phase equilibria of three binary systems containing 2,5-dimethylthiophene and 2-ethylthiophene in hydrocarbons. *Fluid Phase Equil.* 2016;409:30–36. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.09.030>
49. Chen G., Wang Q., Zhang L.-Z., Bao J., Han S.-J. Study and applications of binary and ternary azeotropes. *Thermochim. Acta*. 1995;253:295–305. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02078-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02078-3)

REFERENCES

1. Karapet'yants M.Kh. *Khimicheskaya termodinamika (Chemical Thermodynamics)*. Moscow: Khimiya; 1975. 583 p. (in Russ.)
2. Black C. Importance of thermophysical data in process simulation. *Int. J. Thermophys.* 1986;7(4):987–1002. <https://doi.org/10.1007/BF00503853>
3. Sandler S.I. Thermophysical properties: What have we learned recently, and what do we still need to know? *Int. J. Thermophys.* 1994;15(6):1013–1035. <https://doi.org/10.1007/BF01458812>
4. Oscarson J.L., Rowley R.L., Wilding W.V., Izatt R.M. Industrial need for accurate thermophysical data and for reliable prediction methods. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008;92(2):465–470. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8972-0>
5. Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Nagrimanov R.N., Novikov V.B., Zaitsau D.H., Verevkin S.P. Solution calorimetry as a complementary tool for the determination of enthalpies of vaporization and sublimation of low volatile compounds at 298.15 K. *Thermochimica Acta*. 2014;589:164–173. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.033>

6. Yu D., Chen Z. A theoretical analysis on enthalpy of vaporization: Temperature dependence and singularity at the critical state. *Fluid Phase Equil.* 2020;516:112611. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112611>
7. Solomonov B.N., Yagofarov M.I. Compensation relationship in thermodynamics of solvation and vaporization: Features and applications. II. Hydrogen-bonded systems. *J. Mol. Liq.* 2023;372(2):121205. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121205>
8. Tyrer D. CLXXXVI. Latent heats of vaporization of mixed liquids. Part I. *J. Chem. Soc., Trans.* 1911;99:1633–1645. <https://doi.org/10.1039/CT9119901633>
9. Shivabasappa K.L., Nirguna Babu P., Jagannadha Rao Y. Enthalpy of mixing and heat of vaporization of ethyl acetate with benzene and toluene at 298.15 K and 308.15 K. *Braz. J. Chem. Eng.* 2008;25(1):167–174. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322008000100017>
10. Zakharov M.K., Egorov A.V., Podmetenny A.A. Liquid mixtures separation and heat consumption in the process of distillation. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(1):7–15 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-7-15>
11. Pashchenko L.L., Druzhinina A.I. Enthalpy of vaporization measurements by calorimetric techniques. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018;133(2):1173–1179. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7370-0>
12. Vicencio L.A., López-Porfiri P., de la Fuente J.C. Vapour pressure and vaporisation enthalpy for two key apple odorants, ethyl butyrate and ethyl hexanoate, at pressures from (15 to 105) kPa. *J. Chem. Thermodyn.* 2020;142:105982. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105982>
13. Abdullah R.S., Solomonov B.N. Sublimation/vaporization and solvation enthalpies of monosubstituted pyridine derivatives. *Chem. Thermodyn. Therm. Anal.* 2022;8(20):100087. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2022.100087>
14. Dong J.-Q., Lin R.-S., Yen W.-H. Heats of vaporization and gaseous molar heat capacities of ethanol and the binary mixture of ethanol and benzene. *Can. J. Chem.* 1988;66(4):783–790. <https://doi.org/10.1139/v88-136>
15. Tamir A. Prediction of latent heat of vaporization of multicomponent mixtures. *Fluid Phase Equil.* 1982;8(2):131–147. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)80031-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)80031-9)
16. Ito T., Yamaguchi T., Akasaka R. Heat of vaporization of mixtures. *Heat Transfer Japanese Res.* 1996;25(1):12–24. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6556\(1996\)25:1%3C12::AID-HTJ2%3E3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6556(1996)25:1%3C12::AID-HTJ2%3E3.0.CO;2-1)
17. Marchelli G., Ingenmey J., Hollóczki O., Chaumont A., Kirchner B. Hydrogen-bonding and vaporization thermodynamics in hexafluoroisopropanol-acetone and -methanol mixtures. A Jointed cluster analysis and molecular dynamic study. *ChemPhysChem.* 2022;23(1):e202100620. <https://doi.org/10.1002/cphc.202100620>
18. Swietoslawski W., Zielenkiewicz A. Vaporization enthalpy of the homologous series of binary azeotropes. *Rocz. Chem.* 1958;32:913–922.
19. Tamir A. Compilation and correlation of binary azeotropic data. *Fluid Phase Equil.* 1981;5(3–4):199–206. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(80\)80057-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(80)80057-4)
20. Zherin I.I. Halogen fluorides in nuclear fuel technology. Thermodynamics of phase equilibria in systems containing UF₆, BrF₃, IF₅, and HF. *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University.* 2003;306(6):8–11 (in Russ.).
21. Neilson E.F., White D. The heat of vaporization and solution of a binary mixture of fluorocarbons. *J. Phys. Chem.* 1959;63(9):1363–1365. <https://doi.org/10.1021/j150579a005>
22. Pandey J.D., Srivastava T., Chandra P., Prashant R., Dwivedi P.K. Estimation of cohesive forces, energy of vaporization, heat of vaporization, cohesive energy density, solubility parameter and Van der Waals constant of binary liquid mixtures using generalized hole theory. *Indian J. Chem.* 2007;46A:1605–1610.
23. Bedretdinov F., Tsvetov N., Raeva V., Chelyuskina T. Research of the properties of binary bazeotropic mixtures. In: *Proc. of the 46th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering.* Tatranské Matliare, High Tatras, Slovakia May 20–23, 2019. Bratislava; 2019. P. 171.
24. Raeva V.M. Vaporization heat of binary mixtures. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2013;8(1):43–50 (in Russ.).
25. Lenoir J.M., Hipkin H.G. Measured enthalpies of eight hydrocarbon fractions. *J. Chem. Eng. Data.* 1973;18(2):195–202. <https://doi.org/10.1021/je60057a026>
26. Grigoriev B., Alexandrov I., Gerasimov A. Application of multiparameter fundamental equations of state to predict the thermodynamic properties and phase equilibria of technological oil fractions. *Fuel.* 2018;215:80–89. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.022>
27. Tatar A., Barati-Harooni A., Partovi M., Najafi-Marghmaleki A., et al. An accurate model for predictions of vaporization enthalpies of hydrocarbons and petroleum fractions. *J. Mol. Liq.* 2016;220:192–199. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.069>
28. Balabin R.M., Syunyaev R.Z., Karpov S.A. Molar enthalpy of vaporization of ethanol–gasoline mixtures and their colloid state. *Fuel.* 2007;86(3):323–327. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.008>
29. Gautam A., Kumar A.A. Determination of important biodiesel properties based on fuel temperature correlations for application in a locomotive engine. *Fuel.* 2015;142:289–302. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.032>
30. Abernathy S.M., Brown K.R. Predicting the enthalpy of vaporization and calculating the entropy of vaporization of 87 octane gasoline using vapor pressure. *Open Access Library Journal (OALib. Journal).* 2016;3(e2954):1–11. <http://doi.org/10.4236/oalib.1102954>
31. Akasaka R., Yamaguchi T., Ito T. Practical and direct expressions of the heat of vaporization for mixtures. *Chem. Eng. Science.* 2005;60(16):4369–4376. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.03.005>
32. Benkouider A.M., Kessas R., Guella S., Yahiaoui A., Bagui F. Estimation of the enthalpy of vaporization of organic components as a function of temperature using a new group contribution method. *J. Mol. Liq.* 2014;194:48–56. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.01.006>
33. Bolmatenkov D.N., Yagofarov M.I., Notfullin A.A., Solomonov B.N. Calculation of the vaporization enthalpies of alkylaromatic hydrocarbons as a function of temperature from their molecular structure. *Fluid Phase Equil.* 2022;554:113303. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113303>
34. Bolmatenkov D.N., Yagofarov M.I., Valiakhmetov T.F., Rodionov N.O., Solomonov B.N. Vaporization enthalpies of benzantrone, 1-nitropyrene, and 4-methoxy-1-naphthonitrile: Prediction and experiment. *J. Chem. Thermodyn.* 2022;168:106744. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106744>
35. Bolmatenkov D.N., Yagofarov M.I., Sokolov A.A., Solomonov B.N. Vaporization enthalpies of self-associated aromatic compounds at 298.15 K: A review of existing data and the features of heat capacity correction. Part I. Phenols. *Thermochimica Acta.* 2023;721:179455. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179455>

36. Arutunov B.A., Elsadig Y.A. Thermodynamic method of calculation of heat of steam formation for binary mixes. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2010;5(5):36–39 (in Russ.).
37. Arutunov B.A., Elsadig Y.A., Ausheva E.V. Temperature dependence of heat of vaporization of pure hydrocarbons and their binary mixtures. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2010;5(5):40–42 (in Russ.).
38. Arutyunov B.A., Rytova E.V., Raeva V.M., et al. Methods for calculating the evaporation heats of hydrocarbons and their mixtures in a wide temperature range. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017;51(5):742–751. <https://doi.org/10.1134/S0040579517050268>
[Original Russian Text: Arutyunov B.A., Rytova E.V., Raeva V.M., Frolkova A.K. Methods for calculating the heat of vaporization of hydrocarbons and their mixtures in a wide temperature range. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii.* 2017;51(5):595–604 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0040357117050025>]
39. Tamir A., Dragoescu C., Apelblat A., Wisniak J. Heats of vaporization and vapor–liquid equilibria in associated solutions containing formic acid, acetic acid, propionic acid and carbon tetrachloride. *Fluid Phase Equil.* 1983;10(1):9–42. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(83\)80002-8](https://doi.org/10.1016/0378-3812(83)80002-8)
40. Solomonov B.N., Yagofarov M.I., Nagrimanov R.N. Additivity of vaporization enthalpy: Group and molecular contributions exemplified by alkylaromatic compounds and their derivatives. *J. Mol. Liq.* 2021;342:117472. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117472>
41. Solomonov B.N., Yagofarov M.I. Compensation relationship in thermodynamics of solvation and vaporization: Features and applications. II. Hydrogen-bonded systems. *J. Mol. Liq.* 2023;372:121205. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121205>
42. Morachevskii A.G., Smirnova N.A., Alekseeva M.V., Balashova I.M., Viktorov A.I., Kuranov G.L., Piotrovskaya E.M., Pukinskii I.B. *Termodinamika ravnovesiya zhidkost'–par (Thermodynamics of Liquid–Vapor Equilibrium)*. Leningrad: Khimiya; 1989. 344 p. (in Russ.).
43. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. *Svoistva gazov i zhidkosti (The Properties of Gases and Liquids)*; transl. from Engl. Leningrad: Khimiya; 1982. 592 p. (in Russ.). [Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. *The Properties of Gases and Liquids*. NY: McGraw-Hill; 1977. 710 p.]
44. Walas S.M. *Fazovye ravnovesiya v khimicheskoi tekhnologii (Phase Equilibria in Chemical Engineering)*: in 2 v.; transl. from Engl. Moscow: Mir; 1989. V. 1. 304 p. (in Russ.). [Walas S.M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Oxford: Butterworth-Heinemann Publ., 1985. 671 p.]
45. Raeva V.M., Anisimov A.V., Ryzhkin D.A. Calculation of vaporization enthalpies of a benzene–cyclohexane system. *Russ. Chem. Bull.* 2021;70(4):715–721. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3141-3>
[Original Russian Text: Raeva V.M., Anisimov A.V., Ryzhkin D.A. Calculation of vaporization enthalpies of a benzene–cyclohexane system. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. 2021;(4):715–721 (in Russ.).]
46. Ryzhkin D.A., Raeva V.M. Calculation of vaporization enthalpies of methanol–tetrahydrofuran–acetonitrile at atmospheric pressure. In: *Proc. of the 23rd International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia*. Russia, Kazan, August 22–27, 2022. P. 298.
47. Carrero-Mantilla J., Llano-Restrepo M. Vapor–phase chemical equilibrium for the hydrogenation of benzene to cyclohexane from reaction-ensemble molecular simulation. *Fluid Phase Equil.* 2004;219(2):181–193. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.009>
48. Wang X., Xu W., Li Y., Wang J., He F. Phase equilibria of three binary systems containing 2,5-dimethylthiophene and 2-ethylthiophene in hydrocarbons. *Fluid Phase Equil.* 2016;409:30–36. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.09.030>
49. Chen G., Wang Q., Zhang L.-Z., Bao J., Han S.-J. Study and applications of binary and ternary azeotropes. *Thermochim. Acta.* 1995;253:295–305. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02078-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02078-3)

Об авторах

Рыжкин Дмитрий Антонович, аспирант кафедры химии и технологии основного органического синтеза, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: dima-ryzhkin@mail.ru. Scopus Author ID 57223230408, ResearcherID AAU-6583-2021, RSCI SPIN-code 7429-1472, <https://orcid.org/0000-0001-6415-8059>

Раева Валентина Михайловна, к.т.н., доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: raevalentina1@gmail.com. Scopus Author ID 6602836975, ResearcherID C-8812-2014, RSCI SPIN-code 5147-0319, <https://orcid.org/0000-0002-5664-4409>

About the authors

Dmitry A. Ryzhkin, Postgraduate Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA — Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: dima-ryzhkin@mail.ru. Scopus Author ID 57223230408, ResearcherID AAU-6583-2021, RSCI SPIN-code 7429-1472, <https://orcid.org/0000-0001-6415-8059>

Valentina M. Raeva, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA — Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: raevalentina1@gmail.com. Scopus Author ID 6602836975, ResearcherID C-8812-2014, RSCI SPIN-code 5147-0319, <https://orcid.org/0000-0002-5664-4409>