

ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ СМЕСЕЙ ВОДА – АЛИФАТИЧЕСКИЙ СПИРТ

Б.К. Карабекова, научный сотрудник, А.Р. Базаев, главный научный сотрудник

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала, 367003 Россия

e-mail: Timur507@mail.ru

В работе для расчета парциальных молярных объемов использованы собственные экспериментальные p, V_m, T, x -зависимости (x – концентрация спирта в мольных долях) систем вода – алифатический спирт (метанол, этанол, *n*-пропанол) состава x : 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1 в сверхкритической области, описанные полиномиальным уравнением состояния вида

$$V_m(p, x)_T = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^{m_i} a_{ij} p^i x^j \text{ со средней относительной погрешностью } 0.5\%.$$

Ключевые слова: концентрация, парциальный молярный объем, избыточный молярный объем, сверхкритическая область.

Знание термических свойств систем (p, ρ, T, x -свойств) растворитель (вода) + соразтворитель (спирт) при высоких температурах и давлениях необходимо для расчета высокоэффективных технологических процессов типа сверхкритического водного окисления (СКВО) и сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ). Вместе с тем, достоверные экспериментальные данные о p, ρ, T, x -зависимостях двойных систем вода – спирт в сверхкритическом состоянии являются важным инструментом для установления количественной связи между макроскопическими и микроскопическими свойствами их, позволяющим более глубокое понимание особенностей межмолекулярного взаимодействия смесей полярных компонентов, что способствует развитию молекулярной теории растворов.

Важными характеристиками растворов являются парциальные молярные объемы их компонентов. Парциальный молярный объем i -го компонента гомогенного раствора $\bar{V}_{mi}(T, P, x_1, \dots, x_k)$ представляет собой отношение бесконечно малого приращения объема раствора (dV_m) к бесконечно малому числу молей компонента i (dn_i), прибавляемых к раствору в условиях постоянных давления, температуры и числа молей компонентов, кроме прибавляемого [1–5]:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad j \neq i. \quad (1)$$

Величины парциальных молярных объемов компонентов гомогенных бинарных растворов $\bar{V}_m$ определяются [6]:

$$\bar{V}_{m1} = V_m - x \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{T, p} \quad \text{и} \quad (2)$$

$$\bar{V}_{m2} = V_m + (1-x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{T, p},$$

где V_m – молярный объем раствора при T и p ; x – мольная доля второго компонента (спирта).

Как видно из (2), для определения величин парциальных молярных объемов компонентов раствора необходимо аналитическое выражение, т.е. точное уравнение состояния, описывающее зависимость молярного объема раствора от концентрации при постоянных температуре и давлении. Подобное уравнение состояния можно получить по прецизионным экспериментальным данным о p, V_m, T, x -зависимости [7–9].

В табл. 1 приведены значения температуры T и давления p , при которых алифатические спирты и их водные растворы находятся в сверхкритическом состоянии.

Таблица 1. Значения температур и давлений, для которых определялись парциальные молярные объемы

Раствор	x , мол. доли спирта	T , К	p , МПа
вода – метанол	0, 0.2, 0.5, 0.8, 1	613.15	20–50
вода – этанол	0, 0.2, 0.5, 0.8, 1	653.15	20–40
вода– <i>n</i> -пропанол	0, 0.2, 0.5, 0.8, 1	653.15	25–50

Зависимость V_m от p и x определялась методом последовательной аппроксимации. Характер концентрационной зависимости V_m для различных значений p , описываемой полиномом 3-й степени, иллюстрирует рис. 1:

$$V_m(x)_{p,T} = b_0 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3 \quad (3)$$

Изотермы зависимости коэффициентов полинома (3) от давления приведены на рис. 2.

Таким образом, получено уравнение состояния, описывающее зависимость молярного объема от давления и концентрации при постоянной температуре:

$$V_m(p, x)_T = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^{m_i} a_{ij} p^i x^j \quad (4)$$

Коэффициенты уравнения (4) приведены в табл. 2.

Среднее относительное отклонение рассчитанных значений молярных объемов растворов по уравнению (4) от экспериментальных составляет 0.5% (рис. 3–5.).

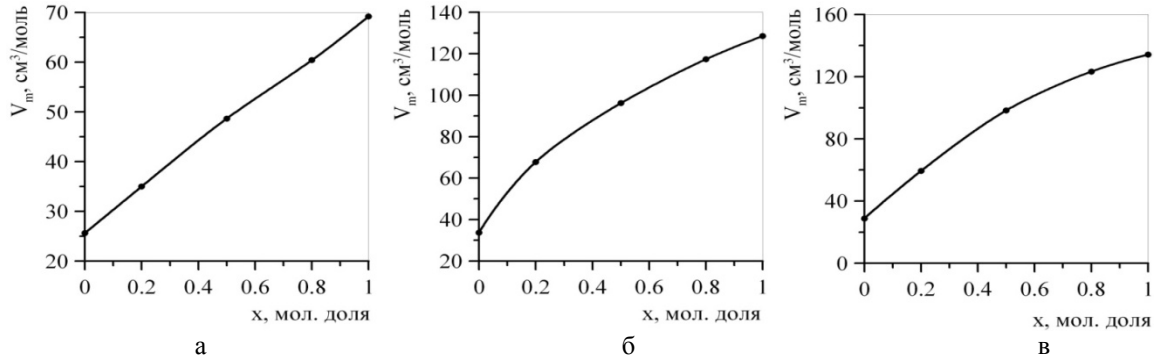


Рис. 1. Зависимость молярного объема растворов от концентрации для постоянных значений давления (точки – эксперимент; линии – расчет): а – вода – метанол, $p = 45$ МПа; б – вода – этанол, $p = 30$ МПа; в – вода – *n*-пропанол, $p = 25$ МПа.

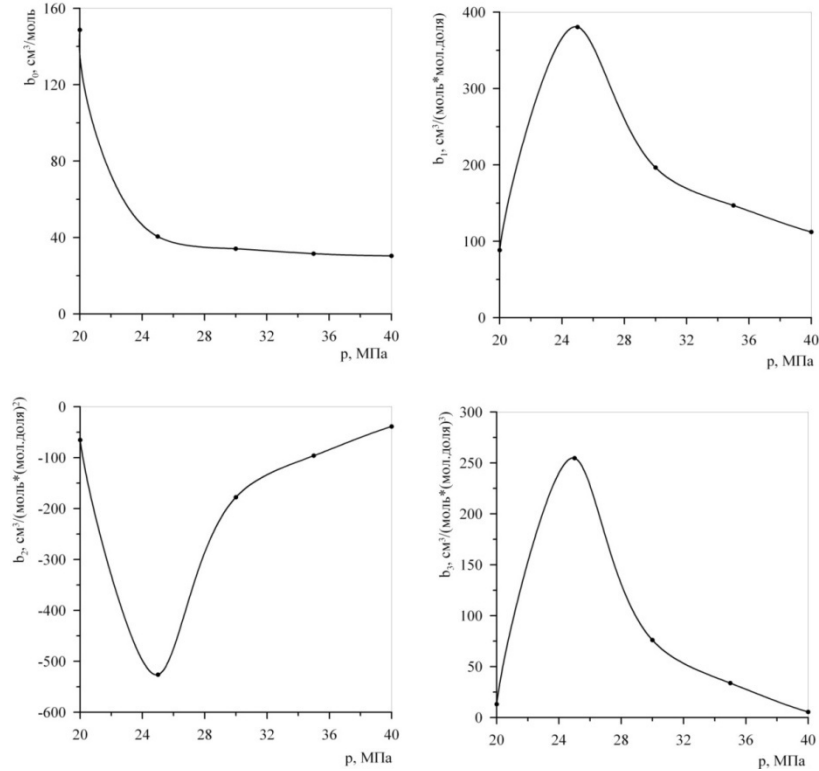


Рис. 2. Изотермы зависимости коэффициентов полинома (3) от давления для системы вода – этанол.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (4)

Вода – метанол			
$a_{00}=$	37.025992914794486	$a_{10}=$	-0.5823396432685207
$a_{01}=$	5303.265749552667	$a_{11}=$	-555.9108513898763
$a_{02}=$	-7625.656555350903	$a_{12}=$	823.4408115994922
$a_{03}=$	3216.959443190004	$a_{13}=$	-350.00962776889475
$a_{30}=$	-0.00006317346475387	$a_{40}=$	0.00238078952586673
$a_{31}=$	-0.3752334193705199	$a_{41}=$	-0.00352946513927918
$a_{32}=$	0.5598255863962799	$a_{42}=$	0.00147415235093127
$a_{33}=$	-0.23642164022937673		

Таблица 2. Окончание

Вода – этанол					
$a_{00}=$	6898.280666299871	$a_{10}=$	-862.1661906412746	$a_{20}=$	40.29609988094396
$a_{01}=$	-43614.94742656297	$a_{11}=$	5876.062201479851	$a_{21}=$	-288.4683143462022
$a_{02}=$	77571.38157449232	$a_{12}=$	-10489.220164313683	$a_{22}=$	517.3679821094751
$a_{03}=$	-40053.9376044205	$a_{13}=$	5409.775471373145	$a_{23}=$	-266.6518829022839
$a_{30}=$	-0.8303025381338552	$a_{40}=$	0.00636106308063401		
$a_{31}=$	6.169973423892521	$a_{41}=$	-0.04868919721932954		
$a_{32}=$	-11.108735225339027	$a_{42}=$	0.08794094353896188		
$a_{33}=$	5.721965717261517	$a_{43}=$	-0.04527121749971368		
Вода – <i>n</i> -пропанол					
$a_{00}=$	-386.18805810085644	$a_{10}=$	63.5723844386169	$a_{20}=$	-3.838392315854323
$a_{01}=$	-6903.205807097262	$a_{11}=$	1030.9391900319292	$a_{21}=$	-58.43796882832776
$a_{02}=$	25432.518905355264	$a_{12}=$	-3579.7612235181305	$a_{22}=$	197.22249255705717
$a_{03}=$	-17609.09089617242	$a_{13}=$	2438.449176220999	$a_{23}=$	-132.7063725038433
$a_{30}=$	0.11430018078271201	$a_{40}=$	-0.00168194074919784	$a_{50}=$	0.00000978669568593
$a_{31}=$	1.6152715923440784	$a_{41}=$	-0.02192364219437495	$a_{41}=$	0.00011739151388014
$a_{32}=$	-5.3375362406184195	$a_{42}=$	0.07118060215532693	$a_{42}=$	-0.0003752087436818
$a_{33}=$	3.552518553591773	$a_{43}=$	-0.0468832599904425	$a_{43}=$	0.00024458374715342

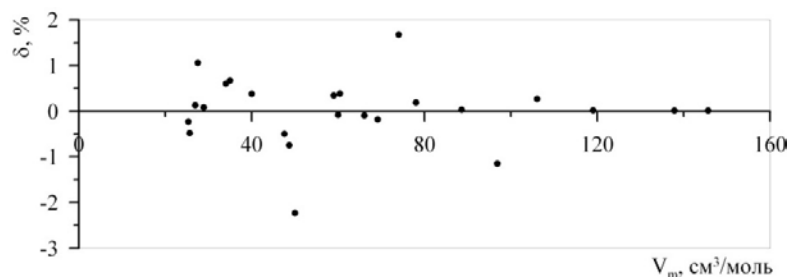


Рис. 3. Относительное отклонение рассчитанных значений молярного объема по уравнению (4) от экспериментальных для системы вода – метанол.

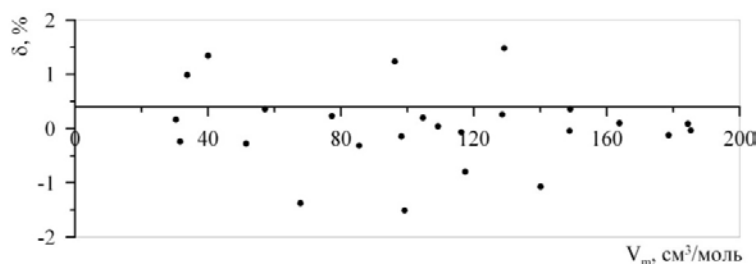
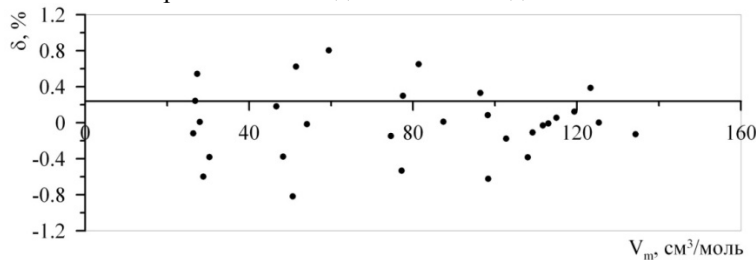


Рис. 4. Относительное отклонение рассчитанных значений молярного объема по уравнению (4) от экспериментальных для системы вода – этанол.

Рис. 5. Относительное отклонение рассчитанных значений молярного объема по уравнению (4) от экспериментальных для системы вода – *n*-пропанол.

Зависимость молярного объема V_m от p и x при $T = 613.15$ К для раствора вода – метанол иллюстрирует рис. 6. Используя уравнение (4) для нахождения

производных $(\partial V_m / \partial x)_{T,p}$, по (2) рассчитаны $\bar{v}_{mi}$ растворов (табл. 3). Характер концентрационной зависимости $\bar{v}_{mi}$ иллюстрируют рис. 7-9.

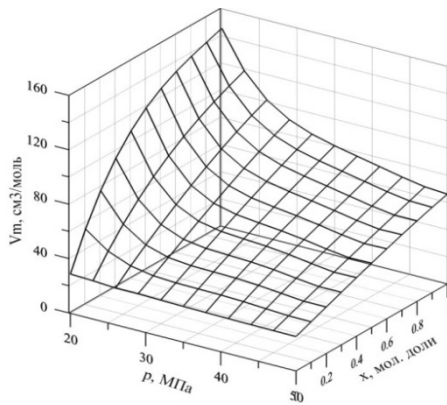


Рис. 6. Зависимость V_m смеси вода – метанол от p и x при температуре $T = 613.15$ К.

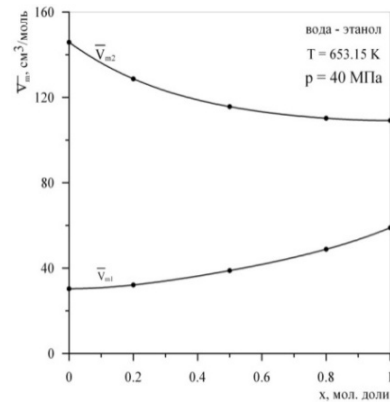


Рис. 7. Зависимость величины парциальных молярных объемов компонентов раствора вода – метанол от концентрации.

Таблица 3. Парциальные молярные объемы растворов вода – спирт

x, м.д.	p, МПа						
	20	25	30	35	40	45	50
Вода – метанол, T = 613.15 K							
$\bar{V}_{m1}$, см ³ /моль							
0	28.91	27.79	26.94	26.30	25.85	25.51	25.26
0.1	31.48	28.16	26.89	26.46	26.13	25.65	25.25
0.2	38.40	29.23	26.82	26.88	26.87	26.01	25.28
0.3	48.46	30.97	26.87	27.53	27.89	26.49	25.40
0.4	60.46	33.36	27.15	28.33	29.02	27.01	25.70
0.5	73.20	36.35	27.79	29.23	30.09	27.47	26.22
0.6	85.48	39.91	28.92	30.19	30.91	27.80	27.05
0.7	96.11	44.01	30.65	31.13	31.33	27.89	28.23
0.8	103.87	48.62	33.13	32.02	31.16	27.65	29.86
0.9	107.58	53.70	36.46	32.78	30.22	27.00	31.97
1	106.03	59.23	40.79	33.37	28.36	25.85	34.66
$\bar{V}_{m2}$, см ³ /моль							
0	322.81	140.55	92.03	92.20	91.70	76.91	69.90
0.1	272.95	133.60	93.08	89.22	86.14	74.20	70.06
0.2	233.43	127.52	93.48	86.80	81.90	72.16	69.93
0.3	203.06	122.28	93.37	84.87	78.80	70.70	69.56
0.4	180.64	117.85	92.86	83.37	76.68	69.72	69.02
0.5	164.95	114.19	92.09	82.26	75.37	69.14	68.39
0.6	154.81	111.28	91.18	81.48	74.68	68.87	67.72
0.7	149.01	109.06	90.25	80.96	74.44	68.82	67.08
0.8	146.36	107.53	89.44	80.66	74.49	68.89	66.54
0.9	145.64	106.63	88.85	80.53	74.65	69.00	66.17
1	145.67	106.33	88.63	80.49	74.74	69.06	66.04

x, м.д.	p, МПа				
	20	25	30	35	40
Вода – этанол, T = 653.15 K					
$\bar{V}_{m1}$, см ³ /моль					
0	148.75	40.50	34.08	31.54	30.35
0.1	149.37	45.25	35.70	32.43	30.73
0.2	151.14	57.47	39.97	34.84	31.82
0.3	153.90	74.11	45.97	38.37	33.55
0.4	157.49	92.09	52.78	42.60	35.86
0.5	161.75	108.38	59.50	47.13	38.69
0.6	166.52	119.91	65.22	51.56	41.95
0.7	171.65	123.63	69.01	55.48	45.60
0.8	176.98	116.48	69.98	58.48	49.55
0.9	182.35	95.41	67.20	60.16	53.75
1	187.61	57.36	59.76	60.11	58.13

Таблица 3. Окончание

$\bar{V}_{m2}$, см ³ /моль						
0	237.23	421.03	230.55	178.46	142.54	
0.1	225.22	328.18	198.91	161.13	135.31	
0.2	215.14	258.09	174.47	147.35	129.12	
0.3	206.84	207.68	156.33	136.71	123.91	
0.4	200.16	173.91	143.56	128.80	119.61	
0.5	194.94	153.72	135.26	123.22	116.15	
0.6	191.02	144.05	130.52	119.57	113.48	
0.7	188.25	141.86	128.42	117.44	111.51	
0.8	186.46	144.07	128.04	116.41	110.19	
0.9	185.51	147.64	128.49	116.10	109.44	
1	185.22	149.51	128.84	116.08	109.21	
p , МПа						
x , м.д.	25	30	35	40	45	50
Вода – <i>n</i> -пропанол, T = 653.15 K						
$\bar{V}_{m1}$, см ³ /моль						
0	28.63	27.98	27.49	26.88	26.34	30.19
0.1	29.20	28.34	27.53	26.95	26.51	30.79
0.2	30.96	29.46	27.84	27.27	27.04	32.41
0.3	33.99	31.41	28.69	28.04	27.98	34.75
0.4	38.37	34.25	30.34	29.44	29.39	37.53
0.5	44.18	38.04	33.08	31.68	31.32	40.44
0.6	51.49	42.86	37.16	34.94	33.80	43.20
0.7	60.38	48.76	42.88	39.40	36.90	45.52
0.8	70.93	55.81	50.49	45.27	40.66	47.10
0.9	83.22	64.08	60.26	52.74	45.13	47.66
1	97.32	73.63	72.48	61.98	50.36	46.89
$\bar{V}_{m2}$, см ³ /моль						
0	196.27	165.58	141.87	134.24	131.54	150.05
0.1	185.51	158.80	141.29	133.17	128.42	138.32
0.2	175.55	152.47	139.62	131.40	125.43	129.07
0.3	166.47	146.64	137.13	129.13	122.60	121.99
0.4	158.35	141.38	134.08	126.54	119.98	116.81
0.5	151.26	136.74	130.77	123.82	117.64	113.22
0.6	145.29	132.81	127.44	121.17	115.61	110.94
0.7	140.50	129.63	124.38	118.78	113.94	109.67
0.8	136.99	127.29	121.86	116.83	112.69	109.13
0.9	134.83	125.83	120.15	115.52	111.91	109.02
1	134.09	125.33	119.52	115.04	111.63	109.04

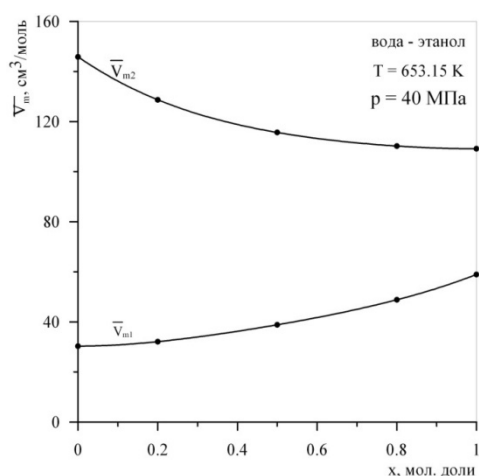
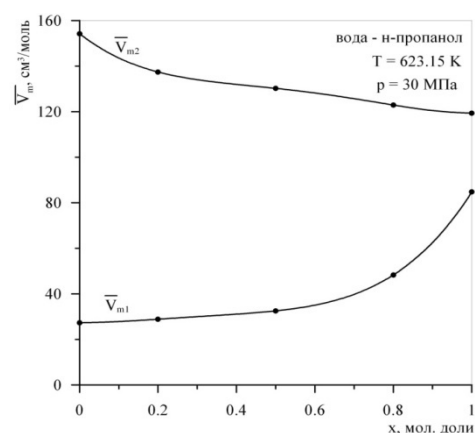


Рис. 8. Зависимость величины парциальных молярных объемов компонентов раствора вода – этанол от концентрации.

Рис. 9. Зависимость величины парциальных молярных объемов компонентов раствора вода – *n*-пропанол от концентрации.

На рис.10 приведена зависимость $\bar{v}_{mi}$ от p и x для раствора вода – n -пропанол. Вблизи критической точки чистой воды (647.096 К, 22.064 МПа) величина парциального молярного

объема спирта $\bar{v}_{m2} = V_m + (1-x)(\partial V_m / \partial x)_{p,T}$ расходится и стремится к $+\infty$ при $x \rightarrow 0$, что является экспериментальным подтверждением его неклассического поведения (рис. 11) [10].

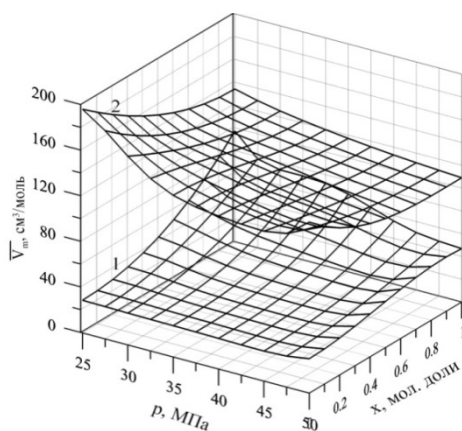


Рис. 10. Зависимость парциальных молярных объемов компонентов раствора вода – n -пропанол от давления и концентрации:
1 – вода; 2 – n -пропанол.

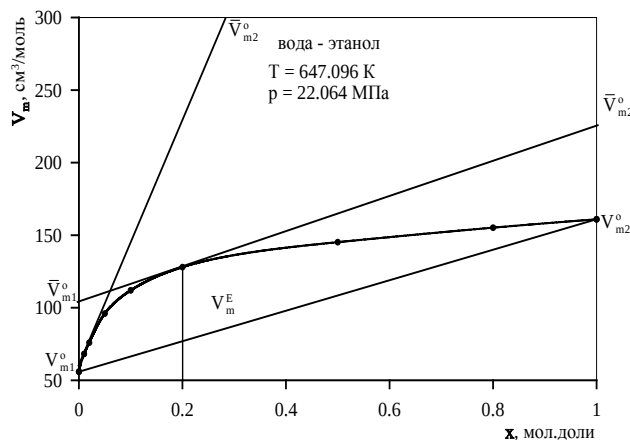


Рис. 11. Зависимость V_m от состава раствора вода – этанол при T_k и p_k воды и геометрическая интерпретация избыточного V_m^E и парциального $\bar{v}_{mi}$ молярных объемов компонентов раствора.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика: 3-е изд. – М.: Химия, 1975. 584 с.
2. Levelt Sengers J.M.H. Solubility near the solvent's critical point // J. Supercrit. Fluid. 1991. V. 4. P. 215–222.
3. Chang R.F., Morrison G., Levelt Sengers J.M.H. The critical dilemma of dilute mixtures // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 3389–3391.
4. Chang R.F., Levelt Sengers J.M.H. Behavior of dilute mixtures near the solvent's critical point // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P.5921–5927.
5. Rowlinson J., Swinton F.L. Liquids and Liquid Mixture: third ed. – London: Butterworths Scientific, 1982. 328 p.
6. Кириллин В.А., Шейдлин А.Е. Термодинамика растворов. – М.–Л.: Госэнергоиздат, 1956. 272 с.
7. Базаев А.Р., Базаев Э.А. Термодинамические свойства бинарных смесей технологически важных веществ в околокритическом и сверхкритическом состоянии // Сверхкрит. флюиды. Теория и практика. 2010. Т. 5. № 3. С. 15–30.
8. Bazaev A.R., Abdulagatov I.M., Bazaev E.A., Abdurashidova A.A. P-v-T-x measurements of $(1-x)\text{H}_2\text{O} + x\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mixtures in the near-critical and supercritical regions // J. Chem. Therm. 2007. V. 39. P. 385–411.
9. Базаев А.Р., Базаев Э.А., Абдурашидова А.А. Термические свойства системы вода-метанол состава 0.5 массовых долей при температурах 373.15–673.15 К и давлениях до 60 МПа // ТВТ. 2004. Т. 42. № 6. С. 885–889.
10. Грановский В.А., Сирая Т.Н. Методы обработки экспериментальных данных при измерениях. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. 288 с.

PARTIAL MOLAR VOLUME OF COMPONENTS OF WATER – ALIPHATIC ALCOHOL MIXTURES

B.K. Karabekova[@], A.R. Bazaev

*Institute of Problems of Geothermy, Daghestan Scientific Center RAS, Makhachkala, 367003
Republic of Daghestan, Russian Federation.*

[@] Corresponding author e-mail: badji@mail.ru

In this work we used results of p, V_m, T, x -measurements of water – alcohol mixtures (methanol, ethanol and 1-propanol) with $x = 0.2, 0.5, 0.8$ in the range of temperatures 613.15–653.15 K and pressures 20–50 MPa for calculation of partial molar volumes. The dependence of molar volume on concentration $V_m = f(p, x)_T$ is described by a polynomial equation with relative deviation 0.5%. A characteristic feature for all of three studied mixtures is that an insignificant growth of the partial molar volumes of water and a decrease of the partial molar volumes of the alcohols take place with increasing alcohol concentration. Water – hydrocarbon mixtures in the critical state have a similar character of the dependence of partial molar volume on concentration.

Key words: composition, partial molar volume, excess molar volume, supercritical state.