

Новиков Г. И.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ И НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ АЗЕОТРОПНЫХ РАСТВОРОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ, ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

В настоящее время известно большое количество азеотропных смесей, дающих различные типы азеотропов (положительные, отрицательные, тангенциальные, седловидные, гетероазеотропы и др.) [1]. К сожалению, природа этого весьма интересного явления выяснена еще недостаточно. Учитывая, что строение и свойства жидкости определяются силами, действующими между ее частицами, необходимым условием развития учения о растворах следует считать комплексные исследования их различных физико-химических свойств. При этом максимальную информацию о характере межмолекулярного взаимодействия в растворах, по нашему мнению, могут дать исследования свойств азеотропных смесей в широком интервале температур, давлений и концентраций. Кроме этого, результаты подобных исследований могут быть широко использованы в химической промышленности при выборе технологии и оптимальных режимов процессов переработки органического сырья [2].

Исходя из вышесказанного, мы провели исследования фазовых равновесий, акустических, кинетических и объемных свойств бинарной системы изопропиловый спирт — циклогексан, дающей положительный азеотроп с максимальным давлением пара [3]. Исследования производились вдоль линии насыщения в широком диапазоне температур от комнатной вплоть до критической области жидкость — пар.

Физико-химические константы индивидуальных веществ из которых составлялись исследуемые смеси, имели значения близкие к табличным [4].

Акустические характеристики системы изучались оптическим дифракционным методом [5], составы равновесных жидкой и паровой фаз определялись путем отбора и анализа проб по рефрактометрической методике [6], сдвиговая вязкость измерялась капиллярным вискозиметром [7], а плотность — методом, аналогичным методу запаянных ампул [8].

Максимально возможная ошибка эксперимента, по нашим расчетам, составляла для средних температур (порядка 150°C) при определении скорости распространения ультразвука — 0,7%, состава сосуществующих фаз — 1,0%, плотности — 0,8% и вязкости — около 2,0%.

Рис. 1 иллюстрирует характер эволюции составов равновесных фаз исследованных нами смесей при изменениях температуры вдоль линии насыщения. Точки, отмеченные знаками X и O относятся, соответственно, к жидким и паровым фазам изученной системы.

Из анализа рис. 1 следует, что наибольшие качественные и количественные изменения состава наблюдаются для насыщенных паров, в то же время изменения составов жидких фаз менее значительны. В критической области смесей, как того и следовало ожидать, составы фаз в пределах ошибки опыта не различаются.

На основании экспериментально доказанного факта о том, что в азеотропной точке составы жидкой и паровой фаз совпадают [1, 3, 9], мы установили существование азеотропа в данной системе в широком диапазоне температур, вплоть до критической области жидкость — пар. На рис. 2 (кривая — а) показан характер изменения состава азеотропа с температурой; в исследованной нами системе, кривые б и в, приведенные для сравнения, изображают изменение состава азеотропа с температурой в системах метанол — бензол [10] и *n*-пропанол — бензол [11].

Из анализа рис. 2 можно заключить, что состав азеотропа системы *i*-C₃H₈O — C₆H₁₂ в исследованном температурном интервале не остается постоянным, с ростом температуры содержание изопропилового спирта в азеотропе растет.

Согласно существующим представлениям, образование положительных азеотропов в растворе обусловлено резким отличием по величине сил взаимодействия между разноименными молекулами при азеотропном составе от аналогичных сил взаимодействия между одноименными молекулами в компонентах раствора [1, 12]. Вследствие этого естественно ожидать, что указанные изменения в силах межмолекулярного взаимодействия должны найти свое отражение, в той или иной мере, в поведении ряда физико-химических свойств растворов в зависимости от их состава.

Действительно, как показывают наши исследования, скорость распространения ультразвука *c* (рис. 3) и сдвиговая

вязкость η в жидких фазах смесей по изотермам насыщения при определенных составах принимают минимальные значения.

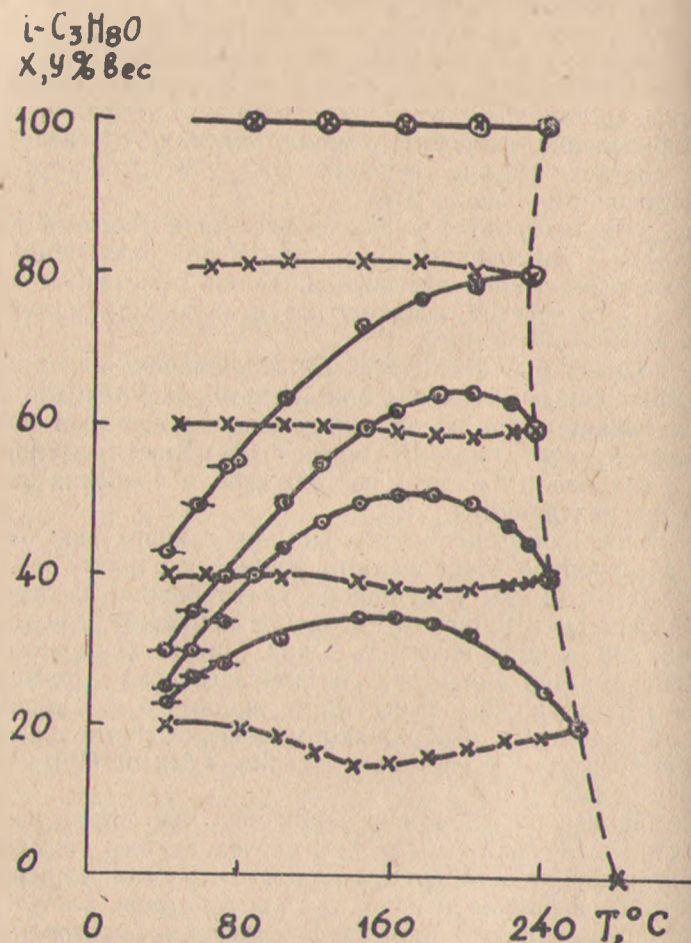


Рис. 1

Поскольку на изотермах плотности заметных аномалий не обнаружено, минимумы скорости ультразвука и вязкости свидетельствуют, на наш взгляд, об ослаблении сил взаимодействия между молекулами компонентов смеси.

Мы предположили, что составы смесей, при которых наблюдаются минимумы скорости ультразвука и сдвиговой вязкости, являются азеотропными, и нанесли их значения на кривую изменения состава азеотропа с температурой. На рис. 2 точки, обозначенные знаком — X, получены из измере-

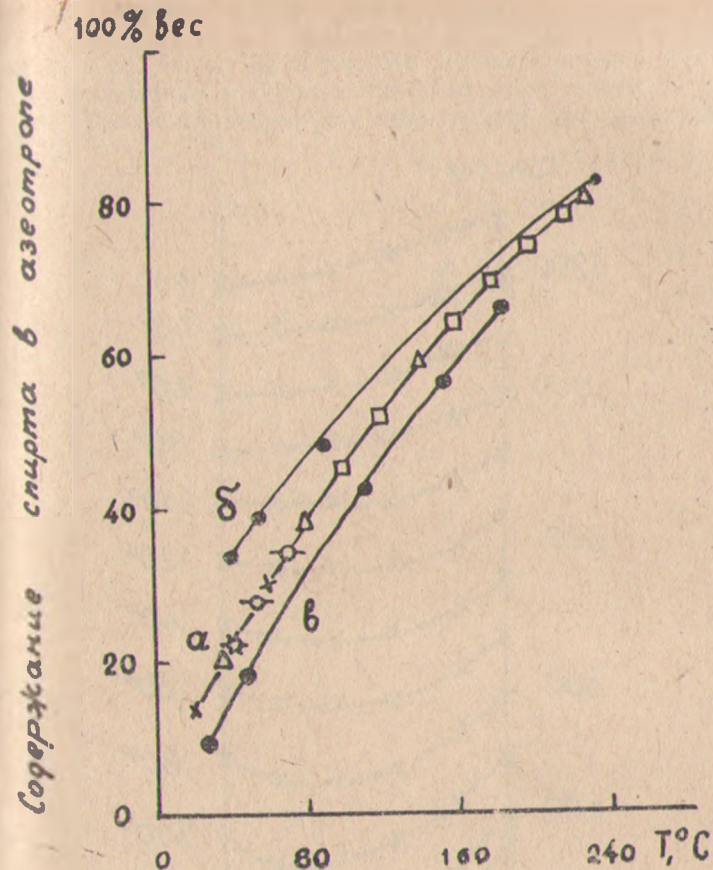


Рис. 2

ний сдвиговой вязкости, □ — из измерений скорости ультразвука, Δ — из результатов наших прямых измерений составов равновесных фаз, а — ○ — данные авторов работы [3], исследовавших эту систему в узком интервале температур.

На основании того, что составы смесей, соответствующие минимумам s и η , в пределах ошибки опыта, укладываются на кривую температурной зависимости состава азеотропа, мы считаем, что для определения последнего могут быть использованы результаты экспериментальных исследований сдвиговой вязкости и скорости распространения ультразвука в растворах.

Кроме того, полученные нами данные позволяют заключить, что положительный азеотроп в системе изопропиловый спирт — циклогексан образуется в результате ослабления сил

взаимодействия между разнородными молекулами в растворе.

В заключение отметим, что сказанное выше, по всей видимости, не может быть отнесено к водным растворам органических жидкостей, ввиду известных аномалий воды [5, 13, 14].

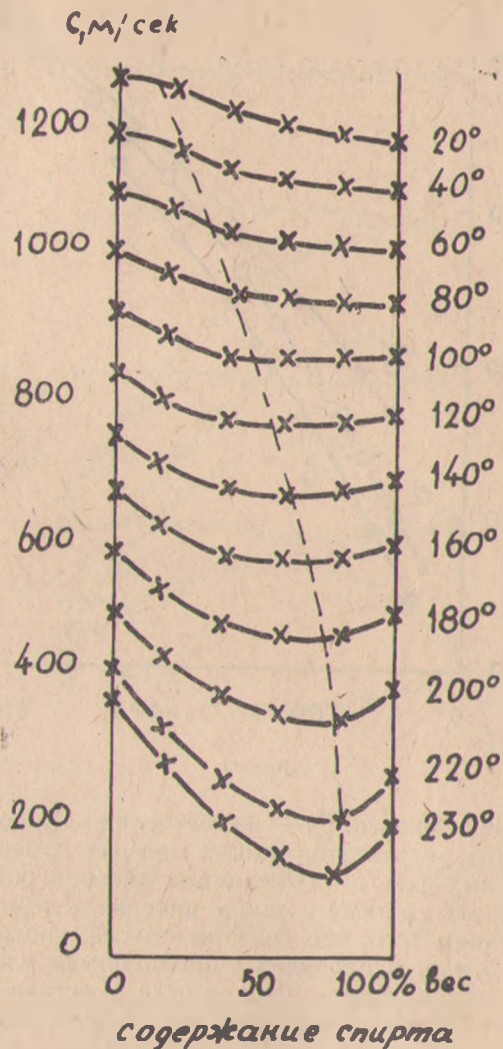


Рис. 3

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Свентославский. Азеотропия и полиазеотропия, «Литмия», М., 1968.

2. В. Б. Коган. Азеотропная и экстрактивная ректификация, Госиздат, М., 1961.

3. А. В. Сторонкин, А. Г. Морачевский, ЖФХ, 30, 6, 1297.

4. Справочник химика, 1, Госхимиздат, 1962.

5. В. Ф. Поздрев. Применение ультразвуки в молекулярной физике, Физматгиз, М., 1958.

6. Б. Сейдж, Г. Ример. Сб. «Фазовые равновесия легких углеводородов», Госолтехиздат, М., 52, 1958.

7. И. Ф. Голубев. Вязкость газов и газовых смесей, М., Физматгиз,

8. И. Р. Кричевский, Н. А. Шумовская, Р. С. Кальварский. «Заводская лаборатория», 1, 112, 1947.

9. В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. Равновесие между жидкостью и паром, «Наука», М.—Л., 1966.

10. И. Р. Кричевский, Г. А. Сорина. ЖФХ, 34, 7, 1420, 1960.

11. E. C. Britton, H. S. Nutting, L. H. Horsley, Anal. Chem., 19, 601,

12. М. И. Шахпаронов. Введение в молекулярную теорию растворов, ГИТТЛ, М., 1956.

13. В. А. Киреев. ЖФХ, 15, 4, 481, 1941.

14. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики, «Наука», М., 1964.