

ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Т.Н. Голованова, С.П. Доценко, В. Н. Данилин

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар

Исследованы фазовые диаграммы “твердое - жидкое” бинарных систем насыщенных жирных кислот с числом углеродных атомов 14, 15, 16, 18 и n- парафинов с тем же числом углеродных атомов, Проведен анализ применимости различных теорий растворов для прогнозирования фазовых диаграмм,

В данной работе исследовались диаграммы плавкости двойных систем насыщенных жирных кислот и n-парафинов, В основе данного исследования использовался метод дифференциальной сканирующей микрокалориметрии, Данный метод позволяет с достоверной точностью определять температуры, теплоту плавления и затвердевания и другие процессы, сопровождающиеся тепловыми эффектами без значительного изменения удельного объема системы, а также зависимость теплоемкости веществ от температуры, В настоящей работе использовали серийный микрокалориметр ДСМ-2М из серии подобных приборов, в котором регистрируют тепловые эффекты способом компенсации теплового эффекта методом измерения мощности компенсационных нагревателей, с регистрацией компенсирующего сигнала, Используемый нами микрокалориметр ДСМ – 2М__имеет следующие характеристики:

- скорость температурного сканирования 0,5 – 64 град/мин;
- рабочий диапазон температур от –150 до 500 °С;
- погрешность результатов измерения теплоемкости до 1%;
- основную абсолютную погрешность измерения температуры калориметрических камер $\pm 0,3$ К

Сканирование проводилось при наименьшей для данного прибора скорости 0,5 К/мин (в целях максимального приближения к равновесному состоянию),

Парафины с числом углеводородных атомов 14-18 образуют в жидком состоянии растворы неэлектролитов, На свойства бинарных углеводородных систем оказывают влияние различия между четными и нечетными представителями гомологического ряда, а также взаимодействие концевых групп между молекулами и длина углеводородных цепей, Таким образом, в расплавах неэлектролитов на молекулярные структуры оказывают влияние силы сцепления, пропорционально возрастающие с увеличением длины цепи,В

связи с этим представляет интерес изучение диаграмм плавкости этих систем и выявление термодинамических закономерностей,

Для эксперимента были использованы кислоты и n-парафины марки “ч,д,а,” Уфимского химического завода “Реактив”, При исследовании бинарных систем брались массы навесок от 3 до 25 мг,

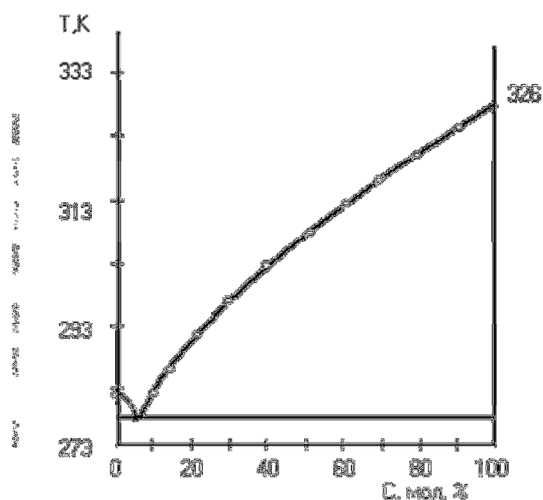


Рис. 1 Диаграмма плавкости: тетрадекан-миристиновая кислота

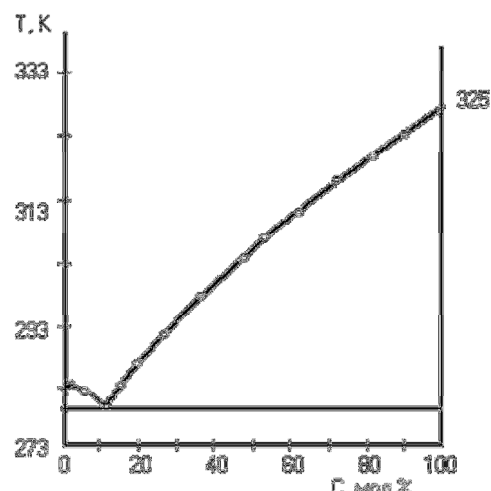


Рис. 2 Диаграмма плавкости: пентадекан-пентадекановая кислота

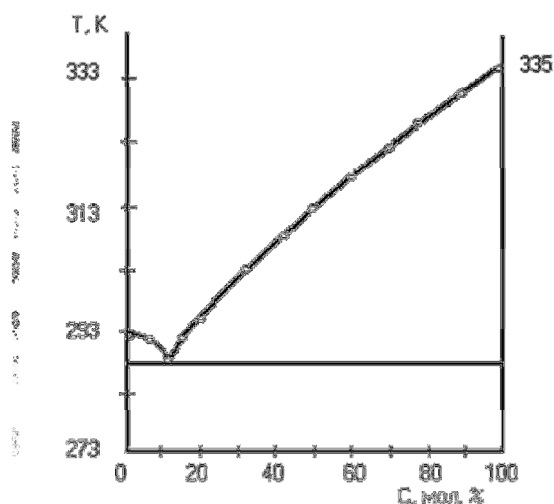


Рис. 3 Диаграмма плавкости: гексадекан-пальмитиновая кислота

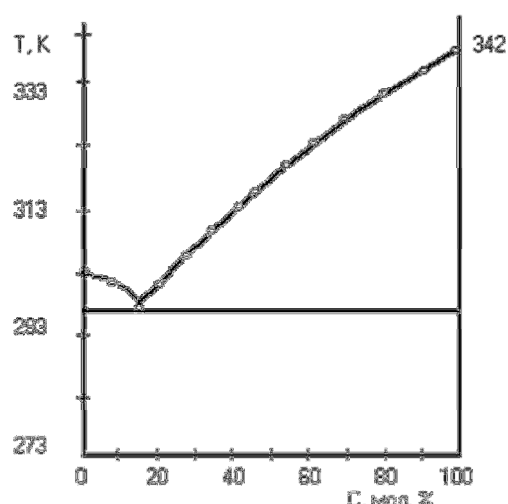


Рис. 4 Диаграмма плавкости: октадекан-стеариновая кислота

На рисунках 1, 2, 3, 4 представлены диаграммы плавкости эвтектических систем n – парафинов – насыщенных жирных кислот

Расчет линий ликвидус производился по уравнению, которое следует из теории идеальных растворов для эвтектических систем без областей с твердыми растворами,

В таблице 1 представлены экспериментальные данные-1, расчетные данные по теории Флори-Хаггинса-2, расчетные данные по теории Гильдебрандта-Скетчарда-3, расчетные данные по уравнениям UNIQUAC-4,

Табл. 1 Координаты эвтектик двойных систем

система	координаты эвтектик двойных систем							
	экспериментал, данные (1)		расчетные данные (2)		расчетные данные (3)		расчетные данные (4)	
	$N_1^{эвт}$	$T_1^{эвт}$	$N_1^{эвт}$	$T_1^{эвт}$	$N_1^{эвт}$	$T_1^{эвт}$	$N_1^{эвт}$	$T_1^{эвт}$
Гд-Ми	0,061	276,0	0,061	276,1	0,061	276,0	0,061	276,1
Пе-Пе	0,120	280,1	0,110	281,2	0,120	281,4	0,120	280,2
Гд-Па	0,141	287,1	0,141	287,0	0,141	286,9	0,141	287,0
Од-Ст	0,161	297,0	0,161	297,3	0,161	296,8	0,161	297,2
Од-Ми	0,130	290,0	0,130	290,1	0,130	291,0	0,130	290,1
Од-Па	0,181	294,0	0,179	294,3	0,181	294,6	0,181	294,1
Ст-СтПа	0,420	329,3	0,420	329,1	0,420	328,6	0,420	329,2
Па-ПаСт	0,580	325,0	0,579	325,5	0,558	325,9	0,580	325,1
Па-ПаМи	0,480	320,0	0,478	320,2	0,459	320,7	0,480	320,1
Од-ПаСт	0,410	318,0	0,410	318,1	0,410	318,4	0,410	318,2
Гд-ПаМи	0,210	308,1	0,198	308,5	0,210	308,3	0,210	308,0
Гд-СтПа	0,230	310,0	0,230	310,1	0,210	310,5	0,230	310,1

N_1 -мольная доля второго компонента в бинарной системе,

T_1 -температура точки эвтектик,

Расчитанные линии ликвидус сравнивались с экспериментальными, В результате данного сравнения было получено, что линии ликвидус не совпадают с экспериментальными, Данный результат свидетельствует о неподчинении растворов n-парафинов – насыщенных жирных кислот теории идеальных растворов,

Используя данные эксперимента, были рассчитаны термодинамические характеристики, которые позволили установить в системах тетрадекан – миристиновая кислота, пентадекан – пентадекановая кислота, гексадекан – пальмитиновая кислота, октадекан- стеариновая кислота отрицательные отклонения от закона Рауля,

Таблица 2 Термодинамические характеристики n-парафинов и насыщенных жирных

кислот

углеводород	V , см ³ /моль	$\Delta H_{пл}$, Дж/моль	$T_{кр}$, К	$\Delta H_{исп}$, Дж/моль	$T_{пл}$, К
тетрадекан	258,8	45094	713	47723	278,8
пентадекан	276,56	34612	730	49404	282,9
гексадекан	302,23	53018	736	51501	290,2
октадекан	327,9	62027	750	54847	301,6
миристиновая	264,87	44970	750	59270	325,8
пентадекановая	287,77	43130	770	54540	323,6
пальмитиновая	300,72	54350	730	60800	336,6
стеариновая	339,27	56400	830	59850	342,7
ПаСт	313,59	54268	764	59118	332,8
ПаМи	277,14	48667	725	58834	324,6

В данной работе установлено, что экспериментальные линии ликвидус, полученные методом ДСК, удовлетворительно описываются уравнением Гильдебранта-Скетчарда, тогда как температуры ликвидуса, рассчитанные по уравнениям для идеальных растворов, значительно расходятся с экспериментальными.

Наиболее точный результат, при определении температур эвтектик был получен с использованием метода UNIFAC по уравнению UNIQUAC.

Литература

1. **Данилин В.Н., Шурай П.Е., Доценко С.П., Алексеев С.А.** Эвтектические и монотектические легкоплавкие сплавы. Краснодар: Изд. КПИ. 1991. С. 138.
2. **Глазов В.М., Павлова Л.М.** Химическая термодинамика и фазовые равновесия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия. 1988. С. 325.
3. **Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.** Основы физико-химического анализа. М.: Наука. 1976.
4. **Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.** Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия. 1982. С. 21.