

# К РАСЧЕТУ ИЗБЫТОЧНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ ВЫСШИХ *n*-АЛКАНОВ

*Голубев В. М.*

Основанные на принципе конгруэнтности формулы для теплоты смешения жидких *n*-алканов включают эмпирические коэффициенты, которые остаются постоянными лишь для каждой данной пары гомологов [1], поэтому расчет энталпии смешения других гомологов возможен только путем интерполяции значений этих коэффициентов, что требует весьма больших затрат по накоплению экспериментальных данных для различных пар *n*-алканов. Остается проблематичной также возможность количественного описания тройных и многокомпонентных систем. Предложенная недавно теория жидкого состояния длинноцепочечных молекул как квазираствора концевых групп в среде элементарных звеньев позволяет существенно унифицировать зависимости избыточных термодинамических функций от состава в подобных системах [2]. В этой заметке рассмотрены принципиальные возможности такого подхода и представлены некоторые результаты его проверки с использованием известных экспериментальных данных по теплотам смешения высших *n*-алканов.

Укажем предварительно, что с помощью рассмотренного в работе [2] квадратичного приближения не удается описать имеющийся эксперимент. Поэтому здесь использован следующий, кубический член в разложении энергии Гиббса по концентрации концевых групп. В этом случае для жидкости, состоящей из линейных гибкоцепочечных молекул с числом звеньев *z* каждая и одинаковыми группами на концах, энергия Гиббса *G* на моль макромолекул равна

$$G = z\mu_N + RT \ln \frac{1}{ez} + 2f + \frac{2}{z}g + \frac{4}{3z^2}h, \quad (1)$$

где *R* — универсальная газовая постоянная, *T* — абсолютная температура,  $\mu_N$ , *f*, *g* и *h* — функции только температуры и давления для данного полимергомологического ряда. При записи формулы (1) использованы очевидные равенства  $z=N/\mathcal{N}$  и  $n=2\mathcal{N}$ , где  $\mathcal{N}$ , *N* и *n* — число макромолекул, звеньев и концевых групп соответственно. Для жидкой смеси двух гомологов с числом звеньев *z*<sub>1</sub> и *z*<sub>2</sub> имеем следующее выражение для средней мольной энергии Гиббса:

$$G_{12} = z_n\mu_N + RT \left( x_1 \ln \frac{x_1}{ez_n} + x_2 \ln \frac{x_2}{ez_n} \right) + 2f + \frac{2}{z_n}g + \frac{4}{3z_n^2}h, \quad (2)$$

где  $x_1 = \mathcal{N}_1 / (\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2)$ ,  $x_2 = \mathcal{N}_2 / (\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2)$  — мольные доли первого и второго компонентов,  $z_n = x_1 z_1 + x_2 z_2$  — средняя длина макромолекул в смеси. Из формул (1) и (2) нетрудно получить энергию смешения  $\Delta G$  этих гомологов при постоянных температуре и давлении

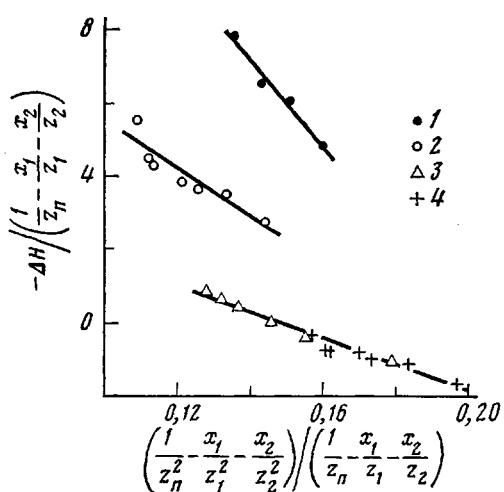
$$\begin{aligned} \Delta G = & G_{12} - x_1 G_1 - x_2 G_2 = RT \left( x_1 \ln \frac{x_1 z_1}{z_n} + x_2 \ln \frac{x_2 z_2}{z_n} \right) + \\ & + 2 \left( \frac{1}{z_n} - \frac{x_1}{z_1} - \frac{x_2}{z_2} \right) g + \frac{4}{3} \left( \frac{1}{z_n^2} - \frac{x_1}{z_1^2} - \frac{x_2}{z_2^2} \right) h \end{aligned} \quad (3)$$

Отсюда энталпия смешения  $\Delta H$  на моль смеси

$$\begin{aligned} \Delta H = & H^e = 2 \left( \frac{1}{z_n} - \frac{x_1}{z_1} - \frac{x_2}{z_2} \right) \left( g - T \frac{\partial g}{\partial T} \right) + \frac{4}{3} \left( \frac{1}{z_n^2} - \frac{x_1}{z_1^2} - \frac{x_2}{z_2^2} \right) \cdot \\ & \cdot \left( h - T \frac{\partial h}{\partial T} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

Эта величина является одновременно избыточной энталпией  $H^e$ , так как первый член в правой части уравнения (3) определяет смешение идеальных квазирастворов, для которого тепловой эффект равен нулю [2]. Обобщение этого уравнения на многокомпонентные системы очевидно, и мы его не приводим.

Из формулы (4) следует, что зависимость  $\Delta H / [(1/z_n) - (x_1/z_1) - (x_2/z_2)]$  от  $[(1/z_n^2) - (x_1/z_1^2) - (x_2/z_2^2)] / [(1/z_n) - (x_1/z_1) - (x_2/z_2)]$  должна быть линейной, причем данные для смесей, образованных разными гомологами, должны образовать одну прямую при одинаковых температуре и давлении. На рисунке показаны обработанные таким способом результаты измерения теплот смещения четырех пар высших *n*-алканов при различной температуре [1, 3]. За элементарное звено принята метиленовая группа  $-\text{CH}_2-$ . Как видно из рисунка, полученные зависимости удовлетворительно описываются прямыми в соответствии с формулой (4). Эти зависимости, кроме того, позволяют естественным образом объяснить перемену знака избыточной энталпии при изменении температуры или состава смеси за счет конкурирующего влияния членов с функциями  $g$  и  $h$  и их производными, отражающими вклады от парных и тройных взаимодействий между концевыми группами. На основе принципа конгруэнтности этого сделать не удается [3].



Тепловой эффект смешения в зависимости от состава для бинарных смесей высших *n*-алканов: C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>–C<sub>36</sub>H<sub>74</sub> (1) при 349,15 К; C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>–C<sub>62</sub>H<sub>128</sub> (2) при 379,15 К; C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>–C<sub>36</sub>H<sub>74</sub> (4) и C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>–C<sub>62</sub>H<sub>128</sub> (3) при 408,15 К

экспериментальных данных введением следующих членов в разложение энергии Гиббса по обратной величине степени полимеризации. Это, видимо, потребуется при анализе смесей таких полимергомологов, у которых на концах цепных молекул имеются полярные функциональные группы, взаимодействующие значительно сильнее, чем неполярные метильные группы *n*-алканов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Holleman Th. Physica, 1965, v. 31, № 1, p. 49.
2. Голубев В. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 1, с. 39.
3. Holleman Th. Physica, 1963, v. 29, № 4, p. 274.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
14.I.1982