

УДК 536.631.763.423.15.441

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ЭТИЛОВОГО ЭФИРА БУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Л.Е. Агафонова, А.И. Дружинина, Р.М. Варущенко, О.В. Полякова

(кафедра физической химии; e-mail: varusch@thermo.chem.msu.ru)

Методом адиабатической калориметрии измерена теплоемкость в области температур 8–372 К, определены термодинамические характеристики плавления и чистота этилового эфира бутановой кислоты. Сравнительным эбулиометрическим методом определены pT -параметры эфира на кривой равновесия жидкость–пар «атмосферного» диапазона 10,8–101,7 кПа. На основе полученных данных рассчитаны: нормальная температура кипения ($T_{n.b.}$), энтальпия испарения при температурах 298,15 К и $T_{n.b.}$, а также основные термодинамические функции (изменения S , H , G) в кристаллическом и жидком состояниях исследованного интервала температур и в состоянии идеального газа при 298,15 К. Экспериментальные данные по давлению пара для температурного интервала $\Delta T = 62$ К экстраполированы на всю область жидкости от тройной (T_{tr}^0) до критической (T_{cr}) точек $T_{cr} - T_{tr}^0 = 394,3$ К.

Ключевые слова: этиловый эфир бутановой кислоты; адиабатическая калориметрия; теплоемкость; сравнительная эбулиометрия; давление насыщенного пара; термодинамические функции.

Сложные эфиры карбоновых кислот широко используются в химической и пищевой промышленности в качестве растворителей, пластификаторов и ароматизаторов. Литературные данные по термодинамическим свойствам сложных эфиров малочисленны [1], что затрудняет разработку научных основ их производства и прогнозирование свойств расчетными методами. В работе [2] методом калориметрии гидролиза определена энтальпия образования этил *n*-бутаноата (ЭБ) в жидком состоянии. В таблицах *TRC NIST* [1] представлено уравнение Антуана, полученное аппроксимацией pT -параметров, собранных в работе [3] из разных литературных источников для области температур 254,7–394,1 К:

$$\log_{10}(P/\text{bar}) = 4,33187 - \{1509,443 / [(T/\text{K}) - 45,284]\}. \quad (1)$$

Проведенный нами анализ достоверности и взаимной согласованности этих pT -параметров показал, что среднеквадратичное отклонение расчетных величин температуры кипения от экспериментальных составляет $\pm 0,07$ К, что приблизительно на порядок больше соответствующих данных для точных величин давления пара современного уровня.

Настоящая работа посвящена прецизионным определениям давления насыщенного пара, низкотемпературной теплоемкости и термодинамических характе-

ристик фазовых переходов (плавления и парообразования этил *n*-бутаноата). Полученные данные использованы для экстраполяции давления пара «атмосферного» диапазона на всю область жидкой фазы и расчета основных термодинамических функций (изменения S , H , G), включая функции образования $\Delta_f S$ и $\Delta_f G$ в жидком и идеальном газовом состояниях.

Экспериментальная часть

Коммерческий образец этилового эфира бутановой кислоты фирмы «Acros organics» имел паспортную чистоту >99 %. Анализ на содержание примесей исследуемого образца проводили методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС) на времяпролетном масс-спектрометре «Pegasus IV D» фирмы «Leco». Для газовой хроматографии использовали капиллярную силиконовую колонку «DB-5MS», длина которой 30 м, диаметр 0,25 мм, а толщина фазы 0,25 мкм. Рабочие параметры масс-спектрометра: электронный удар, энергия ионизации 70 эВ, величина сканируемой массы 29–500 Да. Для качественного определения компонентов использовали компьютерные библиотеки *NIST* и *WILEY*.

В результате анализа методом ГХ-МС была обнаружена примесь этил 2-бутаноата ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) и рассчитан состав образца, в котором

молярная доля основного вещества составляла 0,999, а молярная доля примеси этил 2-бутаноата – 0,001.

Низкотемпературная теплоемкость. Измерение теплоемкости и определение термодинамических свойств фазовых переходов проводили на установке, состоящей из вакуумного адиабатического калориметра и компьютерно-измерительной системы «АК-6.25», предназначенной для управления калориметрическим процессом, а также для сбора и обработки экспериментальных данных. Конструкция калориметра и методика определений описаны в работах [4, 5]. Калориметрическая ячейка состоит из цилиндрического титанового контейнера ($V \approx 1 \text{ см}^3$), вставленного в медную муфту с нагревателем ($R \approx 300 \text{ }\Omega$), и адиабатической оболочки. Для уменьшения балластной теплоемкости пустого контейнера, миниатюрный родиево-железный термометр сопротивления ($R_0 \approx 50 \text{ }\Omega$) расположен на внутренней поверхности адиабатической оболочки. Разность температур между контейнером и оболочкой измеряется четырехспайной (медь + 0,1 мас.% Fe)-хромель дифференциальной термопарой. Адиабата калориметра поддерживается цифровым регулированием с помощью системы «АК-6.25» с точностью $\pm(1-3) \times 10^{-3} \text{ К}$. Погрешность измерения температуры контейнера посредством термометра, градуированного в МТШ-90, и дифференциальной термопары составляет $\pm(1-2) \times 10^{-2} \text{ К}$. Методика калориметрических определений проверена путем измерения теплоемкости меди особой чистоты 99,995 мас.% марки «ос.ч.» 11-4 и *n*-гептана (хроматографически чистый). Полученные значения теплоемкос-

ти в области температур 6–373 К согласуются с прецизионными литературными данными [6, 7] в среднем в пределах $\sim 0,2\%$.

Теплоемкость этил *n*-бутаноата измерена в области температур 8–372 К (рис. 1). На кривой обнаружен фазовый переход, соответствующий плавлению вещества. Кристалл этил *n*-бутаноата получен охлаждением жидкого образца от комнатной температуры до температуры кипения азота $\sim 77,4 \text{ К}$ со средней скоростью $\pm(3-5) \times 10^{-3} \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$. Для получения стабильного кристалла образец выдерживали в течение $\sim 24 \text{ ч}$ при температуре на 15–20 К ниже температуры тройной точки, а затем закачивали при 77,4 К в течение того же времени. Теплоемкость эфира ($C_{sat,m}$) измеряли в герметично закрытом контейнере при давлении насыщенного пара с применением жидких гелия и азота в качестве хладагентов. Разность величин $C_{sat,m} - C_{p,m} = T(\delta V/\delta T)_p(\delta P/\delta T)_{sat}$ оцененная при 298,15 К, пренебрежимо мала по сравнению с погрешностью измерения $C_{sat,m}$ и поэтому не учитывалась во всем исследованном интервале температур. Программа автоматических измерений в калориметре реализует метод дискретного ввода энергии в двух режимах: постоянный инкремент по температуре ($\Delta T = 1-1,5 \text{ К}$) при измерении теплоемкости и постоянный импульс энергии при исследовании фазовых переходов.

Температуру тройной точки (T_{tp}), молярную долю примесей (N_2) и криоскопические константы (A_c и B_c) определяли калориметрическим методом исследования равновесной температуры (T_i) в зависимости от обратной величины молярной доли расплава ($1/F_i$) [8].

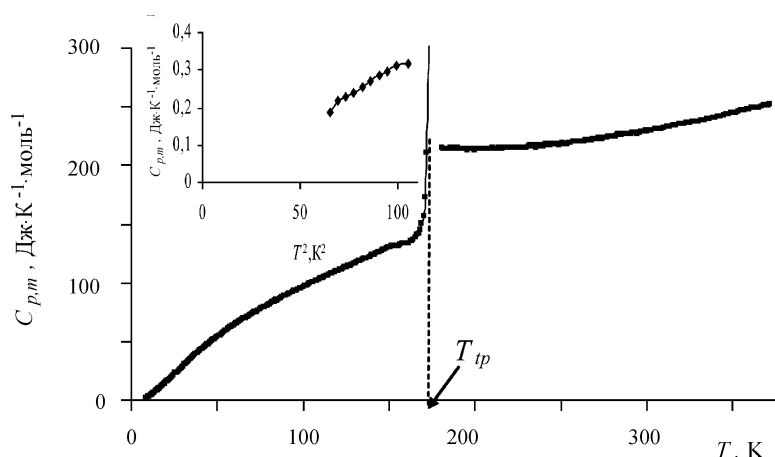


Рис. 1. Зависимость теплоемкости этил *n*-бутаноата от температуры. На вставке представлена зависимость функции $C_{p,m}/T$ от T^2 в гелиевой области температур (8,09–10,28 К)

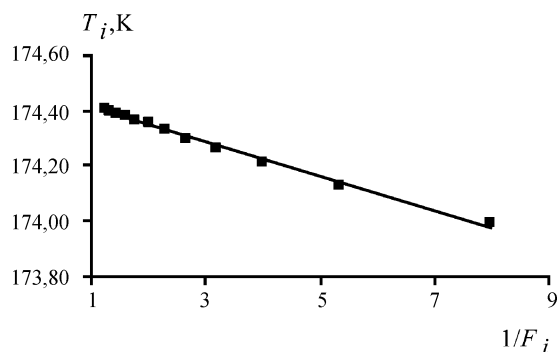


Рис.2. Зависимость равновесной температуры плавления (T_i) от обратной величины мольной доли расплава ($1/F_i$) этил *n*-бутианоата

На рис. 2 представлена линейная зависимость $T_i = f(1/F_i)$, полученная в одном из трех калориметрических опытов. Коэффициенты линейных корреляций (R^2) составляют от 0,992 до 0,995. В табл. 1 приведены данные одного из опытов, использованные для определения зависимости $T_i = f(1/F_i)$ и тройной точки ЭБ. Как показано в монографии [9], при определении температуры тройной точки, целесообразно исключить величины T_i на концах зависимости $T_i = f(1/F_i)$, так как они соответствуют неустановившемуся термодинамическому равновесию системы. Согласно этой рекомендации, температуры T_i в интервале величин $1/F_i$

Т а б л и ц а 1

Равновесные температуры, T_i , в зависимости от обратной величины мольной доли расплава, $1/F_i$

T_i , К	q_i^a , Дж	$1/F_i$	T_i (расч.), К
173,99 ^б	4,559	8,001 ^б	173,97 ₈
174,12 ^б	4,559	5,334 ^б	174,14 ₃
174,21 ^б	4,559	4,000 ^б	174,22 ₆
174,26 ^б	4,559	3,200 ^б	174,27 ₆
174,29 ^б	4,559	2,667 ^б	174,30 ₉
174,33 ^б	4,560	2,286 ^б	174,33 ₂
174,35 ^б	4,560	2,000 ^б	174,35 ₀
174,36 ^б	4,560	1,778 ^б	174,36 ₄
174,38 ^б	4,560	1,600 ^б	174,37 ₅
174,39 ^б	4,559	1,454 ^б	174,38 ₄
174,39 ^б	4,559	1,333 ^б	174,39 ₁
174,40 ^б	4,559	1,231 ^б	174,39 ₈
174,42 ₃	4,557	1,000	174,41 ₂
–	–	0,0000	174,47 ₄

Примечания. ^a – энергия, введенная в калориметр для плавления мольной доли F_i вещества; ^б – значения T_i и $1/F_i$, используемые для расчета линейной зависимости $T_i = f(1/F_i)$ согласно рекомендации [8].

от 1,23 до 8,00 (см. табл. 1) аппроксимировали линейным уравнением:

$$T_i = a + b(1/F_i), R^2 = 0,993, \quad (2)$$

где $a = T_0(T_{tp}) = 174,47_4 \pm 0,02$ К – температура тройной точки чистого вещества, соответствующая обратной величине доли расплава $1/F_i = 0$, $b = \Delta T_d = (T_1 - T_0) = 0,06$ К – разность температур T_i для величин $1/F_i$, равных 1 и 0, т.е. депрессия точки плавления, вызванная примесями.

Энтальпию плавления ($\Delta_{fus}H_m$) определяли калориметрическим методом измерения общего количества энергии, поглощенной при плавлении вещества в калориметре, за вычетом изменения энтальпий нагревания нормального (невозмущенного) кристалла, жидкости и пустого контейнера в температурном интервале плавления. Величину $\Delta_{fus}H_m$ рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{fus}H_m = \Delta H_{tot} - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3, \quad (3)$$

где ΔH_{tot} – изменение энтальпии при нагревании контейнера с веществом от начальной температуры $T_{in} < T_{tp}$ до конечной температуры $T_{fin} > T_{tp}$ жидкости, ΔH_1 – энтальпия нагревания нормального (невозмущенного) кристалла от T_{in} до T_{tp} , ΔH_2 – энтальпия нагревания жидкости от T_{tp} до T_{fin} и ΔH_3 – энтальпия нагревания пустого контейнера от T_{in} до T_{fin} . Данные для расчета $\Delta_{fus}H_m$ ЭБ приведены в табл. 2.

Полученные данные о температуре тройной точки (T_{tp}), депрессии T_{tp} (ΔT_d) и энтальпии плавления ($\Delta_{fus}H_m$) использованы для расчета мольной доли примесей (N_2) по формуле [8]:

$$N_2 = \Delta_{fus}H_m \cdot \Delta T_d / RT_0^2, \quad (4)$$

где $R = 8,314472$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹.

Термодинамические характеристики плавления ЭБ приведены в табл. 3. Величины теплоемкости ЭБ, измеренные в 355 точках интервала температур 8–372 К, аппроксимировали методом наименьших квадратов (МНК) степенными полиномами:

$$C_{p,m} = \sum A_i(T - A_k)/B_k^i, \quad (5)$$

где $(T - A_k)/B_k$ – нормирующий член. В зависимости от агрегатного состояния и кривизны теплоемкости массив $C_{p,m}$ данных кристаллической фазы аппроксимировали пятью полиномами (3–8 степени), а жидкой фазы – тремя полиномами (5–6 степени). Среднеквадратичное отклонение (СКО) вычисленных значений $C_{p,m}$ от экспериментальных составляет 1,3 и 0,2% в области температур 8–24 К и 21–372 К соответственно.

Т а б л и ц а 2

Молярная энтальпия плавления этил *n*-бутаноата^а, рассчитанная по формуле (3)

Номер опыта	T_{in}	T_{fin}	ΔH_{tot}	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	$\Delta_{fus}H_m^a$
	К		Дж·моль ⁻¹				
1	159,462	264,159	375,187	2091	18905	161,939	10671
2	159,680	264,322	375,293	2062	18939	161,908	10687
3	159,777	264,419	375,272	2049	18959	161,935	10673
4	159,434	264,398	376,085	2095	18955	162,376	10682
							среднее: 10682 ± 19

Примечание. ^а – $M = 116,1583$ г·моль⁻¹, $m_{(1-3)вак} = 0,78220$ г и $m_{(4)вак} = 0,78197$ г-навески.

Теплоемкость ЭБ от начальной точки экспериментального интервала до $T \rightarrow 0$ К экстраполировали по уравнению:

$$C_{p,m} = A_D \times T^3. \quad (6)$$

Коэффициент $A_D = (0,310 \pm 0,005) \times 10^{-2}$ рассчитан МНК на основе величин $C_{p,m}$ в интервале температур 8,09–10,28 К. Коэффициент линейной регрессии $R^2 = 0,979$; СКО вычисленных значений $C_{p,m}$ от экспериментальных составляет 2,4%, что находится в пределах экспериментальной погрешности в этой области температур.

Основные термодинамические функции этил *n*-бутаноата рассчитывали интегрированием зависимостей $C_{p,m} = f(T)$ кристалла и жидкости и последующим суммированием полученной величины со значениями энтальпии и энтропии плавления. Величины функций ниже 8 К рассчитывали по уравнению (6).

Т а б л и ц а 3

Термодинамические характеристики плавления, молярные % основного вещества (N_1) и примесей (N_2), криоскопические постоянные A_c и B_c этил *n*-бутаноата

Характеристика	Значение
T_{tr}^a , К	$174,42 \pm 0,02^b$
$T_{tr}^{a'}$, К	$174,48 \pm 0,02^b$
ΔT_d , К	0,06
$\Delta_{fus}H_m$, кДж·моль ⁻¹	$10,68 \pm 0,02^b$
$\Delta_{fus}S_m$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$61,22 \pm 0,11^b$
N_1 , мол. %	$99,74 \pm 0,02$
N_2 , мол. %	$0,26 \pm 0,03$
A_c , К ⁻¹	$0,04220 \pm 0,00008$
B_c , К ⁻¹	$0,002391 \pm 0,000009$

Примечания. ^а и ^{а'} – температуры тройной точки исследованного образца ($F_i = 1$) и чистого вещества ($F_i = 0$); ^б и ^в – средние значения из данных 3 и 4 определений соответственно.

Сглаженные значения функций $C_{p,m}(T)$, $S_m^0(T)$, $\{H_m^0(T) - H_m^0(0)\}$ и $\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\}$ ЭБ в состояниях кристалла и жидкости приведены в табл. 4.

Давление насыщенного пара. Равновесие жидкость–пар этил *n*-бутаноата исследовали сравнительным эбулиометрическим методом. Устройство установки и методика определений описаны в работах [5, 10]. Установка (рис. 3) состоит из дифференциального эбулиометра для измерения температур кипения и конденсации и манометрической системы, основной частью которой является ртутно-контактный манометр, обеспечивающий автоматическое регулирование и определение давления пара в эбулиометре. Аргон вводится в эбулиометрическую систему для поддержания постоянного давления, равного давлению насыщенного пара исследуемого вещества. Температуры кипения (T_{boil}) и конденсации (T_{cond}) измеряются платиновыми термометрами сопротивления ($R_0 \approx 100 \Omega$) методом потенциометрии с точностью $S_T \leq 1 \times 10^{-2}$ К. Величины T_{boil} (T_{cond}) равновесия жидкость–пар определяются при нескольких фиксированных давлениях, поддерживаемых автоматически ртутно-контактным манометром. Использование сравнительного метода позволяет исключить измерение давления и свести все эбулиометрические измерения к температурным. Величины давления, соответствующего контактам манометра, определяли предварительной градуировкой манометра по стандартным веществам: воде (бидистиллят) и *n*-декану (чистота 99,9 мол.%), для которых температурные зависимости давления пара надежно установлены. Погрешность определения давления сравнительным методом составляет $S_p \leq 26$ Па. Необходимый объем исследуемой жидкости равен 5–7 см³. Экспериментальные данные равновесия жидкость–пар ЭБ приведены в

Т а б л и ц а 4

Сглаженные значения теплоемкости и термодинамических функций этил *n*-бутаноата

T, K	$C_{p,m}, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	$\{H_m^0(T) - H_m^0(0)\}, кДж \cdot моль^{-1}$	$S_m^0(T), Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	$-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\}, кДж \cdot моль^{-1}$
кристалл				
5	0,38750	0,0004844	0,12917	0,0001615
10	3,0800	0,007734	1,0315	0,002581
15	8,3750	0,03563	3,2215	0,01269
20	14,959	0,09363	6,5133	0,03663
25	22,000	0,1859	10,600	0,07914
30	29,058	0,3136	15,240	0,1436
35	35,803	0,4759	20,229	0,2321
40	42,224	0,6711	25,433	0,3462
45	48,309	0,8976	30,761	0,4867
50	54,047	1,154	36,151	0,6539
55	59,426	1,437	41,557	0,8482
60	64,435	1,747	46,946	1,069
65	69,061	2,081	52,289	1,318
70	73,309	2,437	57,564	1,592
75	77,446	2,814	62,763	1,893
80	81,532	3,212	67,892	2,220
85	85,567	3,629	72,956	2,572
90	89,481	4,067	77,964	2,949
95	93,080	4,524	82,898	3,351
100	96,624	4,998	87,763	3,778
110	103,55	5,999	97,299	4,704
120	110,25	7,068	106,60	5,723
130	116,72	8,203	115,68	6,835
140	123,41	9,404	124,58	8,036
150	130,04	10,67	133,32	9,326
160	133,72	11,99	141,84	10,70
170	141,59	13,37	150,18	12,16
174,48	145,05	14,01	153,91	12,84
жидкость				
174,48	216,41	24,69	215,13	12,84
180	215,72	25,89	221,86	14,05
190	214,47	28,04	233,49	16,33
200	213,68	30,18	244,46	18,72
210	214,32	32,31	254,90	21,21
220	214,92	34,46	264,88	23,81
230	215,91	36,61	274,46	26,51

Продолжение табл. 4

T, K	$C_{p,m}, \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\{H_m^0(T) - H_m^0(0)\}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S_m^0(T), \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
240	217,13	38,78	283,67	29,30
250	218,57	40,96	292,56	32,18
260	220,33	43,15	301,17	35,15
270	222,44	45,37	309,52	38,21
280	224,85	47,60	317,65	41,34
290	227,31	49,86	325,59	44,56
298,15	229,02 ± 0,20	51,72 ± 0,02	331,91 ± 0,12	47,24 ± 0,04
300	229,56	52,15	333,33	47,85
310	232,26	54,46	340,90	51,22
320	234,96	56,79	348,32	54,67
330	237,91	59,16	355,59	58,19
340	241,22	61,55	362,74	61,78
350	244,78	63,98	369,79	65,44
360	248,32	66,45	376,73	69,18
370	251,40	68,95	383,58	72,98

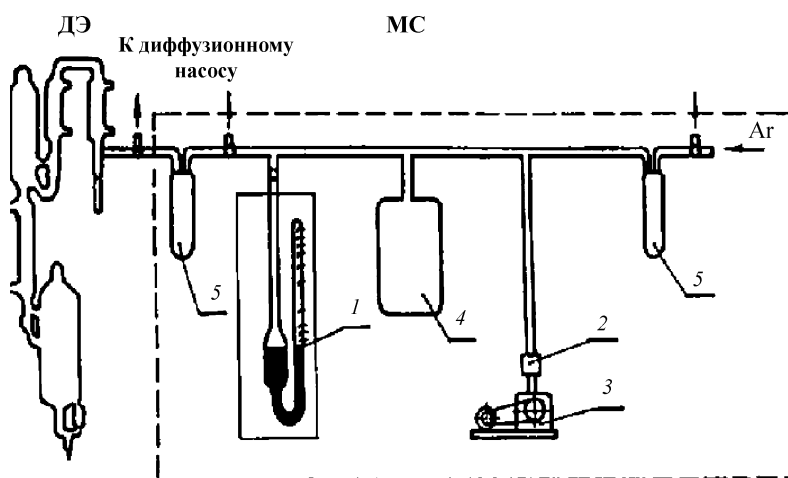


Рис. 3. Установка для определения pT -параметров. ДЭ – дифференциальный эбулиометр; МС – манометрическая система; 1 – ртутно-контактный манометр; 2 – электромагнитный клапан; 3 – форвакуумный насос; 4 – балластная емкость; 5 – ловушки

табл. 5. Давление пара в зависимости от температуры аппроксимировали полуэмпирическим уравнением [10], выведенным на основе уравнения Клаузиуса–Клапейрона:

$$RT \ln(p) = \Delta H_m(\langle T \rangle) - \alpha_1 T + \alpha_2 \{T - \langle T \rangle - T \ln(T/\langle T \rangle)\} - \alpha_3 \{1/2(T^2 - \langle T \rangle^2) - T \langle T \rangle \ln(T/\langle T \rangle)\}, \quad (7)$$

где $\langle T \rangle$ – средняя температура pT -интервала, α_1 , α_2 и α_3 – коэффициенты.

Математическую обработку pT -параметров проводили МНК с применением ортогональных функций. Используемый метод позволяет получить уравнения температурных зависимостей давления пара и энтальпии испарения, представленные для компактности в виде:

$$\ln(p/\text{кПа}) = A + B/T + C \ln(T) + D(T), \quad (8)$$

$$\Delta_\nu H_m / \Delta Z = R \{-B + CT + DT^2\} \pm s \{\Delta H_m'(T) + \Delta(\Delta Z) \Delta H_m'\}. \quad (9)$$

Т а б л и ц а 5

Давление насыщенного пара и температуры кипения этил *n*-бутаноата

№ ^a	<i>p</i> , кПа	<i>T</i> ^b _{boil} , К
5	10,801	332,14 ₆
6	13,429	337,15 ₀
7	16,831	342,51 ₅
8	20,877	347,87 ₂
9	25,072	352,56 ₄
10	30,910	358,13 ₉ (358,14 ₈) ^b
11	37,264	363,29 ₈
12	45,827	369,22 ₅
13	56,116	375,26 ₄
14	67,493	380,99 ₆
15	81,571	387,09 ₀
16	93,153	391,49 ₈
17	95,310	392,27 ₄
18	97,438	393,01 ₆
19	99,604	393,76 ₂
20	101,698	394,49 ₀

Примечания. ^a – номер контакта манометра; ^b – температура соответствует МТШ-90; ^b – измерено в конце эбулиометрических определений.

Здесь *A*, *B*, *C* – линейные комбинации четырех ортогональных коэффициентов, *D* – независимый коэффициент, ΔZ – разность факторов сжимаемости пара и жидкости, учитывающая отклонение паров от идеальности, $s\{\Delta H'_m(T)\}$ и $s\{\Delta(\Delta Z)\times\Delta H'_m\}$ – погрешности $\Delta_v H'_m$, обусловленные ошибками давления пара и ΔZ соответственно. Определение величины ΔZ и оценку ее погрешности (~1%) проводили аналогично [10].

Адекватность методики аппроксимации *pT*-параметров четырехпараметрическим уравнением (8) оценивали статистическим анализом погрешности минимального коэффициента *D* по неравенству:

$$F = D^2/\sigma(D) \geq F_{0,05}(1, f), \quad (10)$$

где $F_{0,05}(1, f)$ и *F* – табулированное и расчетное значения критерия Фишера, *f* – число степеней свободы. В табл. 6 приведены параметры уравнений (8–10). Выполнение неравенства (10) для коэффициента *D* (табл. 6), имеющего максимальную относительную погрешность, доказывает значимое отличие от нуля величины *D* и, следовательно, адекватность выбора уравнения (8) для аппроксимации *pT*-данных этил *n*-бутаноата, полученных в относительно небольшом интервале температур ($\Delta T = 62$ К); СКО ($S_p = 13$ Па) ниже погрешности определения давления пара (≤ 26 Па).

Обсуждение результатов

Согласование в пределах погрешностей температур кипения ЭБ ($S_T \leq 1 \times 10^{-2}$ К), измеренных при *p* = 30,910 кПа (10-й контакт) в начале и конце эбулиометрических определений, доказывает неизменность вещества после продолжительного кипячения в эбулиометре. Величина СКО ($S_p = 13$ Па, см. табл. 6), не превышающая погрешность измерения давления, также подтверждает неизменность вещества в процессе определений и возможность использования уравнения (8) как интерполяционного для точных термодинамических расчетов. В табл. 7 приведены значения нормальной температуры кипения, энтальпии и энтропии испарения, рассчитанные на основе уравнений (8) и (9), и мольные доли основного вещества, а также примеси по данным адиабатической калориметрии (АК) и газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ–МС). Из сравнения результатов анализа чистоты ЭБ методами АК и ГХ–МС следует, что мольная доля примеси 0,0016 осталась не идентифицированной. Вероятно, это продукты гидролиза сложных эфиров – карбоновые кислоты *n*-C₃H₇CO–ОН и CH₃(CH)₂CO–ОН, которые не были найдены при анализе ГХ–МС на слабополярной фазе «DB-5MS». Влияние примесей этих кислот и эфира C₂H₅O–CO–(CH)₂CH₃ (см. табл. 7), оцененное аддитивным методом Бенсона,

Т а б л и ц а 6

Коэффициенты уравнений (8–9), *F* – критерии уравнения (10) и СКО величин давлений пара этил *n*-бутаноата

Коэффициенты уравнения (8)				<i>F</i> _{эксп}	$F_{0,05}(1, f^a)$	<i>s</i> _{<i>p</i>} ^b , Па
<i>A</i>	– <i>B</i>	– <i>C</i>	<i>D</i> ·10 ³			
144,35356	9514,53	20,69037	20,4462	20,01 > 4,75	13	

Примечания. ^a – *f* = 12; ^b – СКО величин давлений пара, вычисленных по уравнению (8), от экспериментальных.

Т а б л и ц а 7

Нормальная температура кипения ($T_{n.b.}$), энтальпия ($\Delta_v H_m$) и энтропия ($\Delta_v S_m$) испарения, молярные доли основного вещества (N_1) и примеси (N_2) этил *n*-бутаноата

Свойства	Настоящая работа	Литературные данные
$T_{n.b.}$, К	394,36 ± 0,01	394,57 [11], 394 ± 2 [1]
$\Delta_v H_m$ (298,15), кДж·моль ⁻¹	42,90 ± 0,78	42 ± 4 [1]
$\Delta_v H_m$ ($T_{n.b.}$), кДж·моль ⁻¹	36,26 ± 0,42	35,47 [11]
$\Delta_v S_m$ (298,15), Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	143,9 ± 2,6	–
N_1 (C ₂ H ₅ O–CO–C ₃ H ₇)	0,9974 (АК) 0,999 (ГХ–ХМС)	–
N_2 (C ₂ H ₅ O–CO–(CH) ₂ CH ₃)	0,001 (ГХ–ХМС)	–

может привести к изменению величины энтальпии испарения при $T = 298,15$ К на 0,04–0,06 кДж·моль⁻¹. Эти изменения пренебрежимо малы (0,1–0,2%) по сравнению с экспериментальными погрешностями $\Delta_v H_m$ и расхождениями между нашими и литературными данными, составляющими 0,9–0,79 кДж·моль⁻¹ для энтальпий испарения при 298,15 К и $T_{n.b.}$ (табл. 7). Как следует из табл. 7, значение $\Delta_v H_m$ (298,15 К), полученное в настоящей работе, согласуется в пределах погрешностей с соответствующей величиной, табулированной в *NIST* [1] как среднее из шести индивидуальных определений. При этом наши значения $\Delta_v H_m$ выше литературных на ~2% при температурах 298,15 К и $T_{n.b.}$. Завышенное значение $\Delta_v H_m$ (298,15 К) = 42,90 ± 0,78 кДж·моль⁻¹ можно объяснить возможными ошибками экстраполяции при расчете энтальпии испарения по уравнению (9), соответствующему интервалу температур 332,1–394,5 К.

Для получения уравнения $\Delta_v H_m = f(T)$ с большими экстраполяционными возможностями использован метод совместной аппроксимации давления пара с разностями низкотемпературной теплоемкости идеального газа и жидкости. В работе [5, 12] показано, что этот метод позволяет увеличить точность определения аппроксимирующих коэффициентов уравнений (8), (9) приблизительно на порядок, что способствует более точным расчетам энтальпии испарения – производной величины давления пара по температуре. Совместную обработку значений давления пара и разностей величин теплоемкости идеального газа и жидкости проводили МНК по системе уравнений:

$$\ln(p/\langle p \rangle) = A' + B'/T + C' \ln T + D'T, \quad (11)$$

$$(\Delta C_{p,m} / 2) / R = (1/2) \cdot [C_{p,m}^0(\text{г}) - C_{p,m}(\text{ж})] / R = C'/2 + D' \cdot T,$$

где $\langle p \rangle$ – давление пара при средней температуре экспериментального интервала, A' , B' , C' и D' – коэффициенты. В расчетах по (11) использованы величины теплоемкости газа и жидкости в окрестности тройной точки, где соблюдается линейная зависимость $C_{p,m}(\text{ж})$ от T . Значения теплоемкости, использованные при обработке данных по (11), приведены в табл. 8.

Температурная зависимость теплоемкости ЭБ в состоянии идеального газа получена на основе соответствующих данных для этилацетата C₂H₅O–CO–CH₃ (ЭА) [13] с учетом поправки на переход от ЭА к ЭБ, рассчитанной аддитивным методом. Теплоемкость этилацетата в состоянии идеального газа рассчитана на основе соответствующих данных для насыщенных паров ЭА, измеренных методом проточной калориметрии при пяти температурах в области 360–450 К с изменением давления пара от 34 до 101 кПа при каждой из этих температур. Линейной экстраполяцией

Т а б л и ц а 8

Низкотемпературные теплоемкости идеального газа и жидкости этил *n*-бутаноата

T , К	$C_{p,m}(\text{ж})$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$C_{p,m}^0(\text{г})$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
199,53	213,13	126,11
200,51	213,72	126,44
202,46	213,65	127,11
203,43	213,93	127,44
204,41	213,80	127,78
205,38	214,18	128,11
206,35	214,13	128,44
211,20	214,45	130,10
213,10	214,42	130,75
214,07	214,87	131,08
215,03	214,52	131,41
216,96	215,04	132,08
217,92	214,79	132,41
218,88	215,17	132,73
219,84	215,38	133,06
220,80	215,48	133,39

изотермической теплоемкости к $p \rightarrow 0$ получена температурная зависимость теплоемкости идеального газа этилацетата:

$$C_p^0(\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}) = 39,789 + 0,22030 \cdot (T/\text{К}) + 5,20 \cdot 10^{-5} \cdot (T/\text{К})^2. \quad (12)$$

Теплоемкость C_p^0 этил *n*-бутаноата рассчитывали по уравнению (12) с учетом поправки на замену в ЭА группы CH_3 группой $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Расчет вклада $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ проводили аддитивным методом Бенсона, усовершенствованным в работе [14] путем учета влияния атомов второго окружения. При расчете вклада на две CH_2 -группы учитывали влияние 1,4-гош- и 1,5-взаимодействий. В табл. 8 приведены значения теплоемкости идеального газа и жидкости, использованные при обработке давления пара по системе уравнений (11). Температуры разностей $\Delta C_{p,m} = C_{p,m}^0(\text{Г}) - C_{p,m}(\text{Ж})$ выбраны в окрестности тройной точки, где соблюдается линейная зависимость $C_{p,m}(\text{Ж}) = f(T)$.

В табл. 9 сопоставлены аппроксимирующие коэффициенты и их погрешности, полученные обработкой *pT*-данных МНК уравнением (8) с соответствующими значениями системы уравнений (11). Как видно из табл. 9, совместная обработка *pT*- и $\Delta C_{p,m}$ -данных

позволяет уменьшить погрешности аппроксимирующих коэффициентов приблизительно на порядок, что увеличивает их значимость и экстраполяционные возможности уравнений (8) и (9). В табл. 10 сопоставлены термодинамические характеристики фазового перехода жидкость–пар ЭБ, рассчитанные по уравнениям (8) и (11). В результате обработки *pT*-данных системой уравнений (11) получены значения энтальпии испарения при 298,15 К и $T_{n,b}$, согласующиеся с литературными данными в пределах 1,5 и 1% соответственно. В качестве окончательных рекомендованы величины, полученные в настоящей работе: $T_{n,b} = 394,36 \pm 0,01$ К, $\Delta_v H_m(298,15 \text{ К}) = 42,52 \pm 0,77$ кДж·моль⁻¹ (см. табл. 10), а также среднее значение $\Delta_v H_m(T_{n,b}) = 35,85 \pm 0,43$ кДж·моль⁻¹ из наших и литературных данных.

Термодинамические функции в идеальном газе в состоянии. Абсолютную энтропию, изменения энтальпии и энергии Гиббса этил *n*-бутаноата в состоянии идеального газа при 298,15 К рассчитывали на основе соответствующих функций для жидкости (см. табл. 4), энтальпии и энтропии испарения (табл. 10) и энтропии сжатия идеального газа от $p(298,15 \text{ К}) = 1,94 \pm 0,20$ кПа до 101,325 кПа, $\Delta S_{\text{сomp}} = R \ln\{p(298,15 \text{ К})/101,325 \text{ кПа}\}$ (табл. 11).

Таблица 9

Коэффициенты уравнений (8) и (11) этил *n*-бутаноата

Уравнения	A'	$-B'$	$-C'$	$D' \cdot 10^3$
(8)	140,61115 ± 14	9523,18 ± 6,3	20,73783 ± 16	20,5112 ± 22
(11)	115,84605 ± 0,53	8710,87 ± 0,08	16,59274 ± 0,71	15,2603 ± 1,8

Примечание. Погрешности коррелированных коэффициентов уравнений (8) и (11) являются оценочными и используются лишь для выявления тенденции их изменения при переходе от уравнения (8) к системе (11).

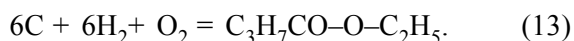
Таблица 10

Нормальная температура кипения ($T_{n,b}$), энтальпия ($\Delta_v H_m$) и энтропия ($\Delta_v S_m$) испарения этил *n*-бутаноата

Свойства ^а	Уравнения		Литература
	(8)	(11)	
$T_{n,b}^b$, К	394,36 ± 0,01	–	394 ± 2 [1] 394,57 [11]
$\Delta_v H_m(298,15 \text{ К})$, кДж·моль ⁻¹	42,90 ± 0,78	42,52 ± 0,77	42 ± 4 [1]
$\Delta_v H_m(T_{n,b})$, кДж·моль ⁻¹	36,26 ± 0,42	35,81 ± 0,43	35,47 [11]
$\Delta_v S_m(298,15 \text{ К})$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	143,9 ± 2,6	142,6 ± 2,6	–

Примечания. ^а – при аппроксимации *pT*-данных уравнением (8) использована величина плотности $d(348,124 \text{ К}) = 0,8205 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ [15]; ^б – температура соответствует МТШ-90.

Значения энтропии образования ЭБ в жидком и идеальном газовом состояниях рассчитывали по разности абсолютных энтропий продуктов и исходных реагентов [16] реакции в соответствующих агрегатных состояниях:



Стандартная энтальпия образования ЭБ, рассчитанная на основе литературной величины $\Delta_f H^0$ (ж) и рекомендованного нами значения $\Delta_f H_m$ (табл. 11), равна $\Delta_f H^0$ (г) = $-485,9 \pm 1,1$ кДж·моль⁻¹. Стандартную энергию Гиббса образования ЭБ рассчитали по формуле:

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T \cdot \Delta_f S^0. \quad (14)$$

Оценку влияния примесей на термодинамические функции этил *n*-бутаноата проводили на примере абсолютной энтропии для жидкого состояния при $T = 298,15$ К. Суммарный вклад примесей 0,1 мол.% $C_2H_5O-CO-(CH)_2CH_3$, 0,16 мол.% C_3H_7-COOH и $(CH)_2CH_3-COOH$, оцененный аддитивным методом Бенсона, составляет 0,05% от величины абсолютной энтропии этил *n*-бутаноата, что находится в пределах погрешности ее определения.

Прогнозирование давления пара для всей области существования жидкости. Методика экстра-

поляции давления пара в область низких температур путем аппроксимации pT -данных системой уравнений (11) апробирована в работах [5] и [12] на примере эталонных веществ (*n*-декана и 1,1,1-трифтор-2,2-дихлорэтана), для которых имеются достоверные данные по давлению пара в широкой области температур. Показано, что использование этой системы для экстраполяции pT -параметров в интервале температур $\Delta T_{\text{экстр}} \leq 120-130$ К, позволяет получить величины $p(T_{tp}^0)$ в окрестности тройной точки с погрешностью $\leq 10\%$, что является приемлемым с учетом трудностей экспериментальных определений в этой области температур.

Экстраполяцию давления насыщенного пара в критическую область и расчет критических параметров этил *n*-бутаноата проводили по закону соответственных состояний (ЗСС) в варианте Л.П. Филиппова [5, 17]. ЗСС Филиппова дает возможность получить критические параметры T_{cr} , V_{cr} и P_{cr} и критерий термодинамического подобия A'_F на основе pT -параметров “атмосферного” диапазона и плотностей жидкости. Погрешности расчета T_{cr} , V_{cr} и A'_F составляют $\pm 1-2\%$, погрешности расчета P_{cr} – $\pm 3-5\%$. Экстраполяцию давления насыщенного пара

Таблица 11

Термодинамические функции этил *n*-бутаноата в жидком и идеальном газовом состояниях при $T = 298,15$

Функция ^а	Значение	Функция ^а	Значение
C_p (ж)	$229,02 \pm 0,20$	$\Delta_f H^0$ (ж)	$-528,40 \pm 0,79$ [2]
$\Delta_f H$	$42,52 \pm 0,77$	$\Delta_f G^0$ (ж)	$-322,38 \pm 0,79$
$\Delta_f S$	$142,6 \pm 2,6$	S^0 (г)	$441,6 \pm 2,6$
ΔS_{comp}	$-32,89$	$\Delta_0^T H^0$ (г)	$94,24 \pm 0,77$
S^0 (ж)	$331,91 \pm 0,12$	$\Delta_0^T G^0$ (г) ^б	$-37,4 \pm 1,1$
$\Delta_0^T H^0$ (ж)	$51,72 \pm 0,02$	$\Delta_f S^0$ (г)	$-1494,8 \pm 2,6$
$\Delta_0^T G^0$ (ж) ^б	$-47,24 \pm 0,04$	$\Delta_f H^0$ (г)	$-485,9 \pm 1,1$ -485 ± 1 [2]
$\Delta_f S^0$ (ж)	$-691,00 \pm 0,27$	$\Delta_f G^0$ (г)	$-40,2 \pm 1,3$

Примечания. ^а – размерности C_p , $\Delta_f S$, ΔS_{comp} , S^0 , $\Delta_f S^0$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹; размерности $\Delta_f H$, $\Delta_0^T H^0$, $\Delta_0^T G^0$, $\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$ кДж·моль⁻¹; ^б – выражение соответствует разности.

Т а б л и ц а 12

Термодинамические параметры равновесия жидкость – пар в области тройной и критической точек этил *n*-бутаноата

Параметр	Значение
T_{cr} , К	568,8 568,8 ± 0,6 [1]
V_{cr} , см ³ ·моль ⁻¹	396
P_{cr} , МПа	3,04
T^* , К	814
P^* , МПа	31,00
A'_F	0,92
T_{tp}^0 , К	174,48 ± 0,02
$\Delta T_{(ж)}$, К	394,3
$p(T_{tp}^0)$, Па	0,002

в критическую область проводили по эмпирическому уравнению бинодали с псевдокритическими параметрами $T^* > T_{cr}$ и $P^* > P_{cr}$:

$$\lg(P^*/P) = a \times \lg(T^*/T) + [T^*/T^{-1}][b + c(T^*/T)], \quad (15)$$

где $a = 3,9726$, $b = 0,3252$ и $c = 0,40529$.

В табл. 12 представлены критические (T_{cr} , V_{cr} и P_{cr}) и псевдокритические (T^* и P^*) параметры, критерий термодинамического подобия A'_F , температура тройной точки T_{tp}^0 , температурный интервал жидкости,

$\Delta T_{(ж)} = T_{cr} - T_{tp}^0$, и давление пара в тройной точке $p(T_{tp}^0)$ для этил *n*-бутаноата. Рассчитанное значение критической температуры совпало с величиной, приведенной в работе [1].

Таким образом, в настоящей работе экспериментальными и расчетными методами исследования проведена экстраполяция pT -параметров эфира на всю область жидкости от тройной до критической точек. Величины критических параметров и критерия термодинамического подобия могут быть использованы для расчета ряда теплофизических свойств фазового перехода жидкость–пар этил *n*-бутаноата.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта № 10-08-00605а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
2. Wiberg K.B., Waldron R.F. // J. Am. Chem. Soc. 1991. **113**. P. 7697.
3. Stull D.R. // Ind. Eng. Chem. 1947. **39**. P. 517.
4. Varushchenko R.M., Druzhinina A. I., Sorkin E. L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. **29**. P. 623.
5. Варущенко Р. М., Дружинина А. И. // Теплофизика высоких температур. 2010. **48**. №3. С. 348.
6. Рыбкин Н. П., Нуруллаев Н. Г., Баранук А. К. // Труды метрологических институтов СССР/ВНИИФТРИ. М., 1973. Вып. 4(34).
7. McCullough J.P., Messerly J.F. // U. S. Bur. Mines Bull. 1961. **596**. P. 1.
8. Mair B.J., Glasgow A.R., Rossini F.D. // J. Research Natl. Bur. Standards (US). 1941. **26**. P. 591.
9. Александров Ю. И. / Точная криометрия органических веществ. Л., 1975. С. 73.
10. Varushchenko R.M., Druzhinina A. I. // J. Chem. Thermodyn. 1995. **27**. P. 355.
11. Majer V., Svoboda V. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation. Oxford, 1985. P. 300.
12. Varushchenko R.M., Druzhinina A. I. // Fluid Phase equilibria. 2002. **199**. P. 109.
13. Connett J.E., Counsell J.F., Lee D.A. // J. Chem. Thermodyn. 1976. **8**. P. 1199.

14. Sabbe M.K., Vleeschouwer F. De, Reyniers M.-F., Waroquier Michel and Marin G.B. // J. Phys. Chem. A. 2008. (<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp807526n>).
15. Gros A.T., Feuge R.O. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1952. August. P. 313.
16. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. / CODATA Key Values for Thermodynamics. N.Y.; Washington; Philadelphia; London. 1989. P. 21.
17. Филиннов Л.П. / Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М., 1988. С. 162.

Поступила в редакцию 22.04.10

THE LOW-TEMPERATURE HEAT CAPACITY AND SATURATION VAPOUR PRESSURE OF ETHYL ESTER OF BUTANOIC ACID

L.E. Agafonova, A.I. Druzhinina, R.M. Varushchenko, O.V. Polyakova

(Division of Physical Chemistry)

The heat capacity, thermodynamic properties of fusion, and purity of the ethyl ester of butanoic acid were determined by adiabatic calorimetry in the temperature range from 8 to 372 K. The pT -parameters of the ester for the equilibrium liquid–vapour were measured by comparative ebulliometry in the «atmospheric» range of the pressure from 10,8 to 101,7 kPa. Obtained data were used for deriving the normal boiling temperature ($T_{n.b.}$), the enthalpies of vaporization at $T = 298,15$ K and $T_{n.b.}$, and the main thermodynamic functions (changes of S , H , G) in the crystal and liquid states of the temperature interval studied and in the ideal gas state at $T = 298,15$ K. The experimental vapour pressures of the narrow temperature interval, $\Delta T = 62$ K were extended to the entire range of the liquid from triple, T_{tp}^0 , to critical, T_{cr} , temperatures, $T_{cr} - T_{tp}^0 = 394,3$ K.

Key words: ethyl ester of butanoic acid; adiabatic calorimetry; heat capacity; comparative ebulliometry; saturation vapour pressure; thermodynamic functions.

Сведения об авторах: Агафонова Любовь Евгеньевна – аспирант химического факультета МГУ (agafonovaluba@mail.ru); Варущенко Раиса Михайловна – профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (varusch@thermo.chem.msu.ru); Дружинина Анна Ивановна – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (druzhinina@phys.chem.msu.ru); Полякова Ольга Владимировна – науч. сотр. кафедры органической химии химического факультета МГУ, канд. биол. наук (polyakova@org.chem.msu.ru).