

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА В БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО ИЗБЫТОЧНЫМ ФУНКЦИЯМ****М.С. Митрофанов<sup>1</sup>**

mitrofanov.ms@bmstu.ru

**Е.А. Ананьева<sup>2</sup>**

eaananyeva@mephi.ru

**В.В. Сергиевский<sup>2</sup>**

vsereg0776@gmail.com

<sup>1</sup> МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация<sup>2</sup> НИЯУ МИФИ, Москва, Российская Федерация**Аннотация**

Рассмотрено моделирование термодинамических свойств двухкомпонентных растворов неэлектролитов, полностью смешивающихся друг с другом с положительным отклонением от идеальности вследствие ассоциации в основном одного из компонентов раствора. Использована основанная на кластерных представлениях математическая модель. Приведено уравнение кластерной модели для описания концентрационных зависимостей давления пара над раствором от состава жидкой фазы. Параметрами уравнения модели являются математическое ожидание распределения ассоциатов в стандартном состоянии и дисперсия ассоциатов. Представлен формализованный метод моделирования давления пара по концентрационным зависимостям избыточных мольных характеристик смеси от состава жидкой фазы. Для бинарных растворов спиртов в алкилгалогенидах получены концентрационные зависимости давления пара как непосредственно по экспериментальным данным, так и по характеристикам избыточной мольной энтальпии и избыточного мольного объема. Полученные различными способами решения хорошо согласуются друг с другом и адекватно описывают концентрационные зависимости давления пара от состава жидкой фазы. Показано, что изменение параметров уравнений кластерной модели в температурном диапазоне хорошо соответствует закономерностям ассоциации систем, склонных к образованию водородных связей

**Ключевые слова**

*Кластерная модель, равновесие жидкость–пар, молекулярная ассоциация, спирты, водородная связь*

Поступила 06.12.2021

Принята 27.12.2021

© Автор(ы), 2022

**Введение.** Модели реальных растворов, описывающие равновесие жидкость–пар с учетом состояния растворенного вещества в системе, признаны надежным методом определения химических потенциалов. Знание химических потенциалов компонентов в жидких растворах необходимо для разработки технологических процессов разделения сложных систем, очистки и извлечения веществ [1]. Изучению и описанию физико-химических (термодинамических) свойств растворов с использованием кластерных представлений посвящена настоящая работа, которая является продолжением систематических исследований, проводимых на кафедре «Общая химия» НИЯУ МИФИ [2–7].

Кластерная модель, связывающая давление пара и избыточные мольные характеристики с составом жидкой фазы, обоснована в [6]. Область применимости модели — неограниченно смешивающиеся бинарные растворы неэлектролитов, проявляющих положительные отклонения от закона Рауля, в которых отклонения от идеальности вызваны преимущественной ассоциацией одного из компонентов. Параметры модели — число ассоциации и дисперсия распределения ассоциатов по стехиометрическим коэффициентам в стандартном состоянии. Разработанная кластерная модель успешно апробирована на смесях алкилгалогенидов [6] и алканов [7] со спиртами. Следует отметить, что достоверность разработанной кластерной модели ассоциации [7] была позднее подтверждена новой моделью ассоциированных растворов [8] с использованием констант ассоциации неэлектролита в качестве параметров. Показано сходство результатов применения обеих моделей для одних и тех же систем. Модель с использованием констант ассоциации позволяет определять давление пара по зависимости избыточной мольной энтальпии  $H_m^E$  от концентрации [9]. К недостаткам модели, описанной в [8, 9], следует отнести зависимость числа параметров от априорного предположения о составе ассоциатов. Необходимо отметить, что моделирование давления пара по избыточным мольным характеристикам было затруднено вследствие сугубо математических причин. При решении задачи оптимизации обнаружено множество различных минимумов целевой функции, описывающих концентрационную зависимость  $H_m^E$  с примерно одинаковой точностью, что исключает использование методов глобальной оптимизации. Вследствие этого для описанных в [9] систем проведена экспертная оценка найденных решений. Такой способ сопряжен со значительными неудобствами и затратами времени, что существенно ограничивает его эффективность и область применения. Тем не менее опубликованные результаты показывают принципиальную

возможность моделирования давления пара по концентрационной зависимости  $H_m^E$  в рамках рассмотренной здесь математической модели.

*Цель работы* — установление возможности моделирования концентрационной зависимости давления пара по оценкам параметров (число ассоциации и дисперсия ассоциатов), полученных при моделировании концентрационной зависимости  $H_m^E$  для кластерной модели, формализация метода моделирования, позволяющая полностью его автоматизировать, расширение методики моделирования на концентрационные зависимости избыточного мольного объема  $V_m^E$ . Рассмотрены смеси алкилгалогенидов со спиртами при постоянной температуре на основе экспериментальных данных, приведенных в [10–15].

**Методика моделирования.** Аналитическое обоснование уравнений кластерной модели представлено в [6]. Установлено, что для коэффициентов активности компонентов раствора для растворителя ( $f_s$ ) справедливо соотношение

$$\ln f_s = A_1 x^{r_1+1}, \quad (1)$$

для ассоциированного компонента ( $f$ ) — соотношение

$$\ln f = \frac{A_1}{r_1} \left( 1 - x^{r_1} (1 + r_1 x_s) \right), \quad (2)$$

где  $D_1 = D$  (при  $x = 1$ )  $A_1 = A$  (при  $x = 1$ ) — дисперсия и математическое ожидание распределения ассоциатов (число ассоциации) в присутствии бес-конечно малого количества вещества неассоциированного компонента;  $r_1 = D_1 / A_1$ ;  $x$  — мольная доля ассоциированного компонента;  $x_s$  — мольная доля неассоциированного компонента.

Если пренебречь неидеальностью паровой фазы, то выражение концентрационной зависимости давления пара над раствором при фиксированной температуре имеет вид

$$p = p^0 a + p_s^0 a_s,$$

где  $p^0$ ,  $p_s^0$  — давление пара над чистыми растворенным веществом и растворителем;  $a = xf$ ,  $a_s = f_s x_s$  — активности растворенного вещества и растворителя в растворе. При использовании этих соотношений уравнение для давления пара имеет вид

$$p = p^0 x \exp \left( \frac{A_1}{r_1} \left( 1 - x^{r_1} (1 + r_1 x_s) \right) \right) + p_s^0 x_s \exp \left( A_1 x^{r_1+1} \right). \quad (3)$$

Исходя из определения избыточной мольной энергии Гиббса, с использованием (1), (2) легко получить выражение

$$G_m^E = RT \frac{A_1}{r_1} x (1 - x^{r_1}). \quad (4)$$

При подстановке (4) в уравнение Гиббса — Гельмгольца в случае, когда параметр  $D_1$  зависит от температуры, с использованием дисперсии дискретного распределения для избыточной мольной энтальпии можно записать [5]:

$$H_m^E = -A_1 \Delta H_{st}^0 x \left( 2(1 - x^r) + x^r \ln(x^r) - \frac{m_3}{A_1 r^2} (1 + x^r (\ln(x^r) - 1)) \right), \quad (5)$$

для избыточного мольного объема —

$$V_m^E = -A_1 \Delta V_{st}^0 x \left( 2(1 - x^r) + x^r \ln(x^r) - \frac{m_3}{A_1 r^2} (1 + x^r (\ln(x^r) - 1)) \right), \quad (6)$$

где  $\Delta H_{st}^0$ ,  $\Delta V_{st}^0$  — изменение стандартной мольной энтальпии и стандартного мольного объема при присоединении молекулы неэлектролита к кластеру;  $m_3$  — третий центральный момент распределения кластеров по стехиометрическим числам ассоциации в стандартном состоянии.

Оценка параметров уравнения модели — задача оптимизации. Проведена минимизация стандартного отклонения. Уравнения (5) и (6) совпадают с точностью до одного параметра, поэтому дальнейшее описание методики моделирования давления пара по избыточной мольной энтальпии полностью применимо к избыточному мольному объему.

Согласно (3), (5), (6), для описания давления пара над раствором использована часть параметров уравнения, описывающего зависимость  $H_m^E$  от концентрации. Как уже было отмечено, оценки параметров целевой функции, соответствующие ее глобальному минимуму, могут не иметь физического смысла. Таким образом, при решении задачи моделирования давления пара по концентрационным зависимостям  $H_m^E$  необходимо учитывать множество локальных минимумов, описывающих концентрационную зависимость  $H_m^E$  с приемлемой точностью. Доступные для решения задачи методы глобальной оптимизации ограничены методами на базе мультистарта ввиду необходимости учета субоптимальных решений [16].

По аналогии с [9] априори предположено наличие множества локальных минимумов целевой функции, описывающих концентрационную зависимость  $H_m^E$  с примерно одинаковой точностью, но значительно

различающихся по оценкам параметров. Можно полагать, что эти локальные минимумы будут неравномерно распределены по области поиска; соответственно, можно выделить их скопления и проанализировать полученные группы решений. Следует отметить, что термин «кластер» существует и в физической химии, и в прикладной математике, поэтому здесь и далее во избежание путаницы применительно к локальным минимумам целевой функции вместо термина «кластер» используется словосочетание «группа решений».

Карту локальных минимумов для химической системы составляют путем запуска метода Ньютона — Рафсона из случайно выбранного множества точек в области поиска. Впоследствии из найденных минимумов рассматривают только те решения, которые описывают концентрационную зависимость  $H_m^E$  с погрешностью, не превышающей заранее определенного значения. Таким образом, в результате реализации методов оптимизации будет получена карта локальных минимумов, описывающих зависимость  $H_m^E$  с приемлемой точностью. Поскольку для моделирования давления пара требуется только два параметра уравнения модели, полученные решения легко разделить на группы на плоскости с использованием метода  $k$ -средних. Дальнейший анализ выполнен для точек, ближайших к центру масс в своей группе решений.

Среди критериев анализа следует выделить два основных направления. Во-первых, необходимо, чтобы решение имело физический смысл. Очевидно, что следует исключить те решения, при подстановке которых в (3) зависимость давления пара будет содержать несколько минимумов (максимумов). Во-вторых, предполагается взаимосвязь между плотностью группы решений и качеством моделирования давления пара с помощью этой группы решений. Определим плотность группы решений как

$$\rho = \frac{M}{1 + \prod_i \sigma_i}, \quad (7)$$

где  $M$  — мощность множества группы решений;  $\sigma_i$  — среднеквадратичное отклонение группы решений по параметру  $i$ .

**Моделирование экспериментальных данных.** Симметричность уравнений модели показана в [6], там же проверены предположения об ассоциации. В дальнейших рассуждениях будем исходить из того, что во всех рассмотренных системах происходит ассоциация спирта и выражена водородная связь.

*Первый этап работы* — проверка адекватности уравнения модели. Выполнено моделирование давления пара непосредственно по экспериментальным данным. Возможность наличия нескольких экстремумов у целевой функции обуславливает необходимость использования методов глобальной оптимизации для оценки параметров уравнения кластерной модели.

Рассмотрены следующие бинарные растворы:

- 1-хлорбутан + этанол;
- 1-хлорбутан + 1-гексанол [10];
- 1-бромбутан + 1-бутанол;
- 1-бромбутан + 2-метил-2-пропанол [11];
- 1-хлорбутан + 2-бутанол;
- 1-хлорбутан + 2-метил-1-пропанол [12];
- 1-хлорбутан + 1-бутанол;
- 1-хлорбутан + 2-метил-2-пропанол [13].

Для всех перечисленных систем в табл. 1 приведены результаты моделирования давления пара для некоторых значений температуры при выборе спирта в качестве ассоциированного компонента, а также значения стандартного отклонения  $\sigma$  и средней относительной погрешности  $\Delta$ . Изменение числа ассоциации с увеличением температуры характерно для систем, склонных к образованию водородных связей.

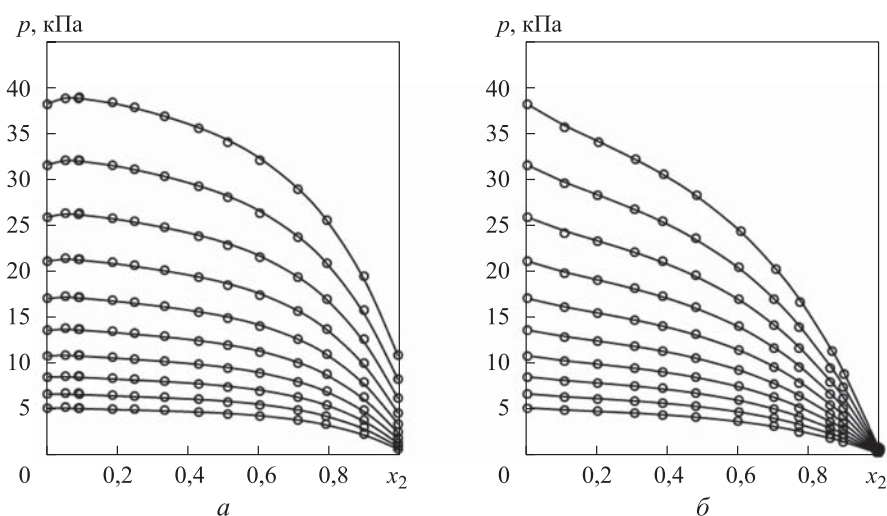
Таблица 1

**Результаты моделирования давления пара по экспериментальным данным в бинарных растворах при различных значениях температуры в рамках кластерной модели (ассоциирован спирт)**

T, К	$A_1$	$D_1$	$r_1$	$\sigma$ , кПа	$\Delta$ , %	T, К	$A_1$	$D_1$	$r_1$	$\sigma$ , кПа	$\Delta$ , %
<i>1-хлорбутан + этанол</i>						<i>1-хлорбутан + 1-гексанол</i>					
288,15	1,62	0,81	0,50	0,07	0,50	288,15	1,03	0,28	0,27	0,03	0,29
298,15	1,60	0,83	0,52	0,10	0,44	298,15	1,00	0,28	0,28	0,03	0,29
308,15	1,57	0,86	0,55	0,16	0,46	308,15	0,95	0,29	0,31	0,07	0,30
318,15	1,55	0,90	0,58	0,19	0,36	318,15	0,91	0,30	0,33	0,11	0,38
<i>1-хлорбутан + 1-бутанол</i>						<i>1-хлорбутан + 2-метил-1-пропанол</i>					
288,15	1,28	0,47	0,37	0,03	0,52	298,15	1,28	0,58	0,45	0,06	0,52
308,15	1,22	0,52	0,43	0,05	0,31	308,15	0,94	0,43	0,46	0,34	1,04
318,15	1,18	0,54	0,46	0,08	0,48	318,15	0,94	0,43	0,46	0,34	1,04

T, К	$A_1$	$D_1$	$r_1$	$\sigma$ , кПа	$\Delta$ , %	T, К	$A_1$	$D_1$	$r_1$	$\sigma$ , кПа	$\Delta$ , %
<i>1-бромбутан + 1-бутанол</i>						<i>1-бромбутан + 2-метил-2-пропанол</i>					
298,15	1,29	0,58	0,45	0,01	0,21	298,15	1,28	0,65	0,51	0,07	0,68
308,15	1,26	0,59	0,47	0,04	0,43	308,15	1,22	0,65	0,53	0,09	0,54
318,15	1,18	0,54	0,46	0,08	0,48	323,15	1,13	0,66	0,58	0,13	0,34
<i>1-хлорбутан + 2-бутанол</i>						<i>1-хлорбутан + 2-метил-2-пропанол</i>					
288,15	1,31	0,66	0,51	0,08	1,00	303,15	1,13	0,58	0,51	0,11	0,81
298,15	1,25	0,65	0,52	0,10	0,75	308,15	1,10	0,56	0,51	0,11	0,65
308,15	1,18	0,64	0,54	0,11	0,52	313,15	1,07	0,55	0,51	0,12	0,52
318,15	1,11	0,61	0,55	0,14	0,43	318,15	1,04	0,54	0,52	0,12	0,39

Концентрационные зависимости давления пара над растворами 1-хлорбутан + 2-бутанол и 1-хлорбутан + 1-гексанол в температурном диапазоне показаны на рис. 1.



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости давления пара над растворами 1-хлорбутан + 2-бутанол ( $x_2$ ) (а) и 1-хлорбутан + 1-гексанол ( $x_2$ ) (б) в температурном диапазоне (линиями показаны результаты моделирования с использованием кластерной модели; ассоциирован спирт)

Следует отметить, что для представленных систем наблюдается изменение дисперсии распределения ассоциатов по стехиометрическим числам в зависимости от температуры. Таким образом, подтверждается, что параметр  $D_1$  зависит от температуры, следовательно, уравнения (6) и (7) можно использовать для моделирования давления пара.



Для проверки принципиальной возможности моделирования давления пара по концентрационной зависимости  $H_m^E$  проведен поиск глобального минимума целевой функции при фиксированных значениях параметров  $A_1$  и  $r_1$ . Найдены решения, параметры которых получены со средней относительной погрешностью в пределах 5 %. Соответственно, в результате первого этапа работы показана адекватность описания уравнениями модели давления пара. Установлено, что поведение параметров кластерной модели согласуется с теоретическими данными и найденные оценки параметров подтверждают принципиальную возможность моделирования давления пара по концентрационной зависимости  $H_m^E$ .

*Второй этап работы* — моделирование давления пара над раствором по концентрационной зависимости избыточной мольной энтальпии. Кроме собственно концентрационных зависимостей, исходными данными для моделирования является давление чистых компонентов раствора. Для каждой химической системы второй этап включает в себя несколько шагов: составление карты локальных минимумов, разбиение локальных минимумов на группы и анализ групп по формальным признакам.

В качестве примера рассмотрим систему 1-бромбутан + 1-бутанол, для которой в [10] приведена концентрационная зависимость для избыточной мольной энтальпии при температуре 298,15 К. Исходя из имеющихся данных, дальнейшие расчеты ведутся с выбором спирта, как ассоциированного компонента. На область поиска наложены следующие ограничения:

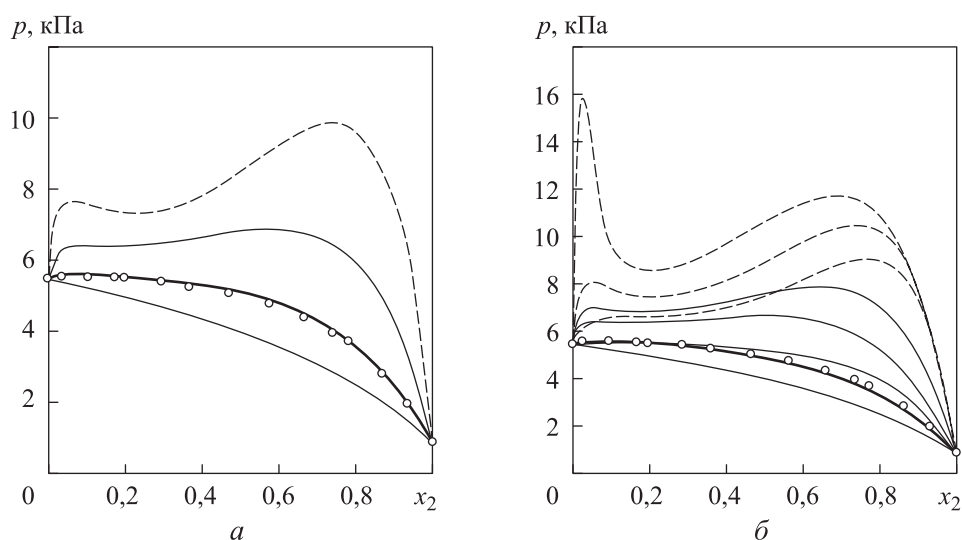
$$0 \leq A_1 \leq 5; 0 \leq r_1 \leq 1,05; -10\,000 \leq H_{st}^0 \leq 0 \text{ Дж/моль}; -10 \leq m_3 \leq 10.$$

Карта локальных минимумов составлена из 1000 минимумов, описывающих зависимость избыточной мольной энтальпии со средней относительной погрешностью не более 15 %. Для карты локальных минимумов последовательно проведено разбиение решений на четыре и восемь групп.

Результаты моделирования давления пара по найденным решениям показаны на рис. 2. В обоих разбиениях существуют решения, удовлетворительно описывающие зависимость давления пара.

Результаты моделирования давления пара по избыточной мольной энтальпии приведены в табл. 2. Для рассмотренных растворов подтверждено предположение о том, что среди групп решений, имеющих физический смысл, группа с наибольшей плотностью описывает концентрационную зависимость давления пара над раствором со средней относительной погрешностью в пределах 15 %.





**Рис. 2.** Результаты моделирования давления пара в системе 1-бромбутан + 1-бутанол ( $x_2$ ) по концентрационным зависимостям избыточной мольной энтальпии при температуре 298,15 К для четырех (а) и восьми (б) групп решений (штриховыми линиями показаны решения, отсеянные программой, тонкими сплошными — решения, рассмотренные программой, сплошными — решение, сформированное по группе с наибольшей плотностью)

Таблица 2

**Результаты моделирования давления пара по концентрационным зависимостям  $H_m^E$ ,  $V_m^E$  в системах 1-хлорбутан, 1-бромбутан + спирт при различных значениях температуры в рамках кластерной модели (ассоциирован спирт)**

T, К	$A_1$	$D_1$	$r_1$	$\sigma$ , кПа	$\Delta$ , %	T, К	$A_1$	$D_1$	$r_1$	$\sigma$ , кПа	$\Delta$ , %
<i>Моделирование по зависимостям избыточной мольной энтальпии</i>											
<i>1-хлорбутан + 2-бутанол</i>						<i>1-хлорбутан + 2-метил-1-пропанол</i>					
298,15	1,2	0,6	0,5	0,2	2,2	298,15	1,4	0,7	0,5	0,4	3,9
<i>1-бромбутан + 1-бутанол</i>						<i>1-бромбутан + 2-метил-2-пропанол</i>					
298,15	1,2	0,5	0,4	0,1	2,9	298,15	1,6	0,8	0,5	1,0	11,3
<i>Моделирование по зависимостям избыточного мольного объема</i>											
<i>1-бромбутан + 1-бутанол</i>						<i>1-бромбутан + 2-метил-2-пропанол</i>					
298,15	1,5	0,9	0,6	0,2	6,1	298,15	1,6	1,3	0,8	0,5	5,5

T, К	A <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	r <sub>1</sub>	σ, кПа	Δ, %	T, К	A <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	r <sub>1</sub>	σ, кПа	Δ, %
<i>Моделирование по зависимостям избыточного мольного объема</i>											
<i>1-хлорбутан + этанол</i>						<i>1-хлорбутан + 1-бутанол</i>					
288,15	1,8	0,7	0,4	1,1	10,1	288,15	1,2	0,6	0,5	0,4	6,4
298,15	1,7	0,7	0,4	1,3	7,2	308,15	1,2	0,6	0,5	0,4	2,2
308,15	1,5	0,9	0,6	1,0	3,4	318,15	1,1	0,8	0,7	1,8	7,0
<i>1-хлорбутан + 2-бутанол</i>						<i>1-хлорбутан + 2-метил-2-пропанол</i>					
288,15	1,5	0,6	0,4	0,7	9,5	303,15	1,3	0,8	0,6	0,7	4,3
298,15	1,2	1,1	0,9	0,9	7,5	308,15	1,3	0,9	0,7	0,8	4,1
308,15	1,2	0,5	0,4	0,7	3,4	313,15	1,0	0,3	0,3	0,5	1,7
318,15	1,0	0,2	0,2	1,2	3,9	318,15	0,8	0,3	0,4	1,9	5,9

Данные по избыточным мольным объемам для систем 1-хлорбутан + этанол, 1-хлорбутан + 2-метил-2-пропанол, 1-хлорбутан + 2-бутанол, 1-хлорбутан + 1-бутанол в температурном диапазоне приведены в [14, 15]. Моделирование давления пара по концентрационным зависимостям избыточного мольного объема  $V_m^E$  полностью аналогично моделированию по  $H_m^E$ . На область поиска наложены следующие ограничения:

$$0 \leq A_1 \leq 5; 0 \leq r_1 \leq 1,05; -10 \leq V_{st}^0 \leq 0 \text{ см}^3/\text{моль}; -10 \leq m_3 \leq 10.$$

Приведенные в табл. 2 данные показывают результаты моделирования давления пара. Следует отметить, что при моделировании давления пара по концентрационным зависимостям избыточного мольного объема в температурном диапазоне также наблюдается уменьшение числа ассоциаций с увеличением температуры.

**Выводы.** Для кластерной модели апробирован и формализован метод моделирования давления пара по концентрационной зависимости избыточных мольных характеристик смеси. Областью применимости модели являются двухкомпонентные растворы неэлектролитов, полностью смешивающиеся друг с другом с положительным отклонением от идеальности в основном вследствие ассоциации одного из компонентов раствора. Показана адекватность описания моделью давления пара над раствором для бинарных смесей спиртов с галогенпроизводными алканов. Сопоставление результатов моделирования по концентрационной зависимости избыточных мольных характеристик смеси с результа-

тами, полученными при моделировании экспериментальных данных, показывает качественное и количественное сходство результатов и позволяет предположить применимость метода моделирования к более широкой области бинарных систем. Установлено, что изменение параметров уравнений модели с увеличением температуры хорошо соответствует закономерностям ассоциации систем, склонных к образованию водородных связей.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Уейлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Ч. 1. М., Мир, 1989.
- [2] Рудаков А.М., Скоробогатько Д.С., Сергиевский В.В. Молекулярная ассоциация в бинарных смесях спирт — алифатический углеводород по данным равновесия жидкость–пар. *Инженерная физика*, 2007, № 2, с. 32–35.
- [3] Рудаков А.М., Сергиевский В.В. Описание термодинамических свойств растворов на основе кластерной модели самоорганизации. В кн.: Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. М., URSS, 2008, с. 341–411.
- [4] Рудаков А.М., Скоробогатько Д.С., Сергиевский В.В. и др. Моделирование термодинамических свойств бинарных смесей алканоломинов с водой. *Химическая технология*, 2011, т. 12, № 7, с. 444–447.
- [5] Рудаков А.М., Глаголева М.А., Липанова Н.В. и др. Молекулярная ассоциация в бинарных смесях алифатических эфиров и *n*-спиртов. *Современные проблемы науки и образования*, 2012, № 6.  
URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=7965>
- [6] Рудаков А.М., Скоробогатько Д.С., Сергиевский В.В. Описание равновесий жидкость–пар для бинарных смесей спирт-органический растворитель. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2007, т. 9, № 2, с. 147–151.
- [7] Митрофанов М.С., Сергиевский В.В. Моделирование равновесия жидкость–пар уравнениями кластерной модели растворов. *Успехи в химии и химической технологии*, 2017, т. 31, № 4, с. 7–10.
- [8] Рудаков А.М., Митрофанов М.С., Сергиевский В.В. Определение констант ассоциации в бинарных смесях неэлектролитов по данным равновесия жидкость–пар. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 2, с. 233–238.
- [9] Рудаков А.М., Митрофанов М.С., Сергиевский В.В. Моделирование давления пара по результатам описания избыточной энтальпии пяти бинарных систем с ассоциированным компонентом. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 3, с. 377–383.
- [10] Martínez S., Garriga R., Pérez P., et al. Isothermal vapor-liquid equilibrium of 1-chlorobutane with ethanol or 1-hexanol at ten temperatures between 278.15 K and 323.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2001, vol. 46, iss. 3, pp. 535–540.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/je0000874>

- [11] Garriga R., Martínez S., Pérez P., et al. Vapor pressures at several temperatures between 278.15 and 323.15 K and excess functions at  $T = 298.15$  K for 1-bromobutane with 1-butanol or 2-methyl-2-propanol. *J. Chem. Eng. Data*, 2002, vol. 47, iss. 2, pp. 322–328. DOI: <https://doi.org/10.1021/je0101754>
- [12] Garriga R., Martínez S., Pérez P., et al. Thermodynamic excess properties for binary mixtures of 1-chlorobutane with 2-butanol or 2-methyl-1-propanol. *Fluid Phase Equilib.*, 2001, vol. 181, iss. 1-2, pp. 203–214. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00499-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00499-X)
- [13] Garriga R., Martínez S., Pérez P., et al. Isothermal (vapour + liquid) equilibrium at several temperatures of (1-chlorobutane+1-butanol, or 2-methyl-2-propanol). *J. Chem. Thermodyn.*, 2001, vol. 33, iss. 5, pp. 523–534. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcht.2000.0766>
- [14] Chen H.-W., Wen C.-C., Tu C.-H. Excess molar volumes, viscosities, and refractive indexes for binary mixtures of 1-chlorobutane with four alcohols at  $T = (288.15, 298.15, \text{ and } 308.15)$  K. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, vol. 49, iss. 2, pp. 347–351. DOI: <https://doi.org/10.1021/je030226s>
- [15] Ansón A., Garriga R., Martínez S., et al. Densities and viscosities of binary mixtures of 1-chlorobutane with butanol isomers at several temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, vol. 50, iss. 2, pp. 677–682. DOI: <https://doi.org/10.1021/je0496140>
- [16] Чипига А.Ф., Колков Д.А. Анализ методов случайного поиска глобальных экстремумов многомерных функций. *Фундаментальные исследования*, 2006, № 2, с. 24–26.

**Митрофанов Михаил Сергеевич** — старший преподаватель кафедры СУНЦ-1 «Основы математики и информатики» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

**Ананьева Елена Алексеевна** — канд. хим. наук, доцент кафедры «Общая химия» НИЯУ МИФИ (Российская Федерация, 115409, Москва, Каширское ш., д. 31).

**Сергиевский Валерий Владимирович** — д-р хим. наук, профессор кафедры «Общая химия» НИЯУ МИФИ (Российская Федерация, 115409, Москва, Каширское ш., д. 31).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Митрофанов М.С., Ананьева Е.А., Сергиевский В.В. Моделирование давления пара в бинарных растворах неэлектролитов по избыточным функциям. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2022, № 4 (103), с. 125–139. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-4-125-139>

## USING EXCESS FUNCTIONS TO SIMULATE VAPOUR PRESSURE IN BINARY NON-ELECTROLYTE SOLUTIONS

M.S. Mitrofanov<sup>1</sup>

mitrofanov.ms@bmstu.ru

E.A. Ananyeva<sup>2</sup>

eaananyeva@mephi.ru

V.V. Sergievskii<sup>2</sup>

vserg0776@gmail.com

<sup>1</sup> Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> National Research Nuclear University MEPhI

(Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russian Federation

---

### Abstract

The paper considers simulating thermodynamic properties of completely miscible binary non-electrolyte solutions characterised by a positive deviation from ideality due to association concerning one of the solution components in general. We used a cluster-based mathematical model. The paper provides a cluster model equation to describe concentration dependences of vapor pressure over the solution as functions of the liquid phase composition. The model equation parameters are the expected value of associate distribution in the standard state and the variance of associates. We present a formalised method for simulating vapor pressure using concentration dependences of excess molar characteristics of the mixture as functions of the liquid phase composition. We derived concentration dependences of vapour pressure for binary solutions of alcohols in haloalkanes directly from the experimental data and analytically from the excess molar enthalpy and excess molar volume. These results, though derived by different methods, agree well with each other and appropriately describe vapor pressure concentration dependences as functions of the liquid phase composition. We demonstrate that varying cluster model equation parameters in a temperature range will successfully match patterns of association found in systems prone to hydrogen bond formation

### Keywords

*Cluster model, vapour-liquid equilibrium, molecular association, alcohols, hydrogen bond*

Received 06.12.2021

Accepted 27.12.2021

© Author(s), 2022

---

### REFERENCES

- [1] Walas S.M. Phase equilibria in chemical engineering. Butterworth, 1985.
- [2] Rudakov A.M., Skorobogatko D.S., Sergievskiy V.V. Molecular association in binary mixtures of alcohol — aliphatic hydrocarbon according to liquid-vapor equilibrium data. *Inzhenernaya fizika* [Engineering Physics], 2007, no. 2, pp. 32–35 (in Russ.).

- [3] Rudakov A.M., Sergievskii V.V. Opisanie termodinamicheskikh svoystv rastvorov na osnove klasternoy modeli samoorganizatsii. V kn.: Strukturnaya samoorganizatsiya v rastvorakh i na granitse razdela faz [Description of solutions thermodynamic properties based on the cluster model of self-organization. In: Structural Self-Organization in Solutions and at the Interphase]. Moscow, URSS Publ., 2008, pp. 341–411 (in Russ.).
- [4] Rudakov A.M., Skorobogatko D.S., Sergievskii V.V., et al. Modeling thermodynamic properties of binary mixtures of alkanolamines with water. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2011, vol. 12, no. 7, pp. 444–447 (in Russ.).
- [5] Rudakov A.M., Glagoleva M.A., Lipanova N.V., et al. Molecular association in binary mixes of aliphatic ethers and *n*-alcohols. *Modern Problems of Science and Education*, 2012, no. 6 (in Russ.). Available at: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=7965>
- [6] Rudakov A.M., Skorobogatko D.S., Sergievskii V.V. Modeling of equilibria vapour-liquid for binary mixes of alcohol-organic solvent. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2007, vol. 9, no. 2, pp. 147–151 (in Russ.).
- [7] Mitrofanov M.S., Sergievskii V.V. Vapor-liquid equilibria modeling by the cluster model equation. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2017, vol. 31, no. 4, pp. 7–10 (in Russ.).
- [8] Rudakov A.M., Mitrofanov M.S., Sergievskii V.V. Estimation of association constants in binary mixtures of non-electrolytes by vapor-liquid equilibria data—par. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2012, vol. 14, no. 2, pp. 233–238 (in Russ.).
- [9] Rudakov A.M., Mitrofanov M.S., Sergievskii V.V. Vapor pressure modelling by results description excess enthalpy of five binary systems with associated components. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2012, vol. 14, no. 3, pp. 377–383 (in Russ.).
- [10] Martínez S., Garriga R., Pérez P., et al. Isothermal vapor-liquid equilibrium of 1-chlorobutane with ethanol or 1-hexanol at ten temperatures between 278.15 K and 323.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2001, vol. 46, iss. 3, pp. 535–540. DOI: <https://doi.org/10.1021/je0000874>
- [11] Garriga R., Martínez S., Pérez P., et al. Vapor pressures at several temperatures between 278.15 and 323.15 K and excess functions at  $T = 298.15$  K for 1-bromobutane with 1-butanol or 2-methyl-2-propanol. *J. Chem. Eng. Data*, 2002, vol. 47, iss. 2, pp. 322–328. DOI: <https://doi.org/10.1021/je0101754>
- [12] Garriga R., Martínez S., Pérez P., et al. Thermodynamic excess properties for binary mixtures of 1-chlorobutane with 2-butanol or 2-methyl-1-propanol. *Fluid Phase Equilib.*, 2001, vol. 181, iss. 1-2, pp. 203–214. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00499-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00499-X)
- [13] Garriga R., Martínez S., Pérez P., et al. Isothermal (vapour + liquid) equilibrium at several temperatures of (1-chlorobutane + 1-butanol, or 2-methyl-2-propanol). *J. Chem. Thermodyn.*, 2001, vol. 33, iss. 5, pp. 523–534. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcht.2000.0766>

[14] Chen H.-W., Wen C.-C., Tu C.-H. Excess molar volumes, viscosities, and refractive indexes for binary mixtures of 1-chlorobutane with four alcohols at  $T = (288.15, 298.15, \text{ and } 308.15)$  K. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, vol. 49, iss. 2, pp. 347–351.

DOI: <https://doi.org/10.1021/je030226s>

[15] Ansón A., Garriga R., Martínez S., et al. Densities and viscosities of binary mixtures of 1-chlorobutane with butanol isomers at several temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, vol. 50, iss. 2, pp. 677–682. DOI: <https://doi.org/10.1021/je0496140>

[16] Chipiga A.F., Kolkov D.A. Analysis of random search methods for global extrema of multidimensional functions. *Fundamentalnye issledovaniya* [Fundamental Research], 2006, no. 2, pp. 24–26 (in Russ.).

**Mitrofanov M.S.** — Assist. Lecturer, Department of Fundamentals of Mathematics and Computer Science, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Bauman-skaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

**Ananyeva E.A.** — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of General Chemistry, National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute) (Kashirskoe shosse 31, Moscow, 115409 Russian Federation).

**Sergievskii V.V.** — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of General Chemistry, National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute) (Kashirskoe shosse 31, Moscow, 115409 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Mitrofanov M.S., Ananyeva E.A., Sergievskii V.V. Using excess functions to simulate vapour pressure in binary non-electrolyte solutions. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2022, no. 4 (103), pp. 125–139 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-4-125-139>