

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ТОЙККА

Мария Александровна

КРИТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ С ХИМИЧЕСКИМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ВЕЩЕСТВ

Научная специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Санкт-Петербург

2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР: ФАЗОВОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ, КРИТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ В ЖИДКИХ ФАЗАХ	9
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	17
2.1. Выбор объектов экспериментального исследования.....	17
2.2. Подготовка и очистка реактивов.....	18
2.3. Методики количественного анализа составов фаз и химически равновесных составов.....	20
2.3.1. Газохроматографический анализ.....	20
2.3.2. Анализ методом ЯМР.....	23
2.4. Методика исследования растворимости.....	24
2.5. Определение составов критических фаз.....	25
2.6. Экспериментальные результаты.....	26
2.6.1. Система уксусная кислота – <i>n</i> -пропиловый спирт – <i>n</i> -пропилацетат – вода.....	26
2.6.2. Система уксусная кислота – <i>n</i> -бутиловый спирт – <i>n</i> -бутилацетат – вода.....	29
2.6.3. Система уксусная кислота – <i>n</i> -амиловый спирт – <i>n</i> -амилацетат – вода.....	31
2.6.4. Система пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода.....	34
2.6.5. Система пропионовая кислота – <i>n</i> -пропиловый спирт – <i>n</i> -пропилпропионат – вода.....	35
2.6.6. Система пропионовая кислота – <i>n</i> -бутиловый спирт – <i>n</i> -бутилпропионат – вода.....	37
2.6.7. Система олеиновая кислота – метиловый спирт – метилолеат – вода.....	38
ГЛАВА 3. СТРУКТУРЫ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ И КРИТИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ.....	41
3.1. Об общих термодинамических условиях, определяющих особенности структур диаграмм состояния систем с химическим взаимодействием и критическими фазами.....	41
3.2. Диагонализация матрицы устойчивости и преобразование условий критического состояния для трехкомпонентных химически реагирующих систем.....	43
3.3. Условия устойчивости многокомпонентных систем с химическим взаимодействием веществ, модифицированные уравнения спинодали и критической фазы.....	50
3.4. О границе устойчивости.....	54
3.5. Одновременное фазовое и химическое равновесие.....	59
3.6. Критические состояния равновесия жидкость-жидкость – экспериментальные данные (обсуждение).....	65
3.6.1. Критические фазы в тройных системах.....	65
3.6.2. Критические состояния и критические поверхности в системах из четырех веществ.....	77
3.6.3. Химически равновесные критические фазы.....	80

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	86
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИИ.....	88
БЛАГОДАРНОСТИ.....	92
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	93
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	94

ВВЕДЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена исследованию критических явлений в многокомпонентных системах с химическим взаимодействием веществ. Постановка задачи определялась тем, что исследования современных сложных физико-химических систем привели к ряду новых проблем, не являвшихся предметом изучения в ранних и традиционных работах в области теории критических явлений. Безусловно, можно указать на ряд современных достижений, например, в области исследования сверхкритических флюидов и их практического применения в химической технологии, включая органический и неорганический синтез, технологии новых перспективных материалов и другие областей. В то же время, остаются значимыми исследования критических и окологкритических состояний как граничной области сверхкритических фаз, в том числе, для развития теории процессов в сверхкритических флюидах. Например, в многокомпонентных системах область критических состояний может представлять собой уже не единичную точку, а поверхность и гиперповерхность в термодинамическом пространстве. Еще более сложные задачи возникают при протекании химических реакций в критических фазах. Следует отметить, что исследование критических фаз требует повышенной точности, в силу известных условий: критическое состояние принадлежит одновременно границе областей устойчивости относительно прерывных и непрерывных изменений состояния, в критической фазе непрерывно происходят процессы нуклеации и распада зародышей новых фаз. Поэтому к настоящему времени развитие теории критических явлений в сложных многокомпонентных гетерогенных системах, в особенности при химическом взаимодействии веществ, существенно тормозится недостаточностью экспериментальной базы данных. Также можно указать на необходимость поисков новых вариантов термодинамического описания критических фаз. Существующие традиционные формы (первое и второе уравнения критической фазы) достаточно сложны для практического применения в случае многокомпонентных систем, что требует развития новых термодинамических подходов.

В экспериментальном отношении основное отличие поставленных в диссертации задач от имеющихся работ также определяется объектами исследования: многокомпонентные гетерогенные системы с химическим взаимодействием (химическими реакциями), совокупности критических состояний которых должны быть представлены как двумерные или многомерные области в термодинамическом пространстве (поверхности и гиперповерхности). Новая информация включает данные о составах, отвечающих критическим состояниям, термодинамические характеристики критических областей, параметры равновесия флюидных фаз, а также сведения о топологических особенностях критических кривых и поверхностей. Указанная экспериментальная информация о критических поверхностях в системах с химическими реакциями достаточно ограничена в мировой литературе. В целом, на основе анализа публикаций в международных изданиях, постановка задач диссертации и ее результаты не имеют прямых аналогов в современной литературе. Совокупность указанных проблем следует отнести к современным и актуальным проблемам фундаментальной естественнонаучной и практической значимости. Все это определяет **актуальность диссертации** в отношении развития термодинамических аспектов теории критических явлений и экспериментальных

термодинамических баз данных о критических состояниях многокомпонентных систем с химическим взаимодействием веществ.

Таким образом, **цель диссертации** ориентирована на фундаментальную задачу исследования критических явлений в многокомпонентных гетерогенных смесях с химическими реакциями, анализ топологии диаграмм, получение прямых экспериментальных данных о критических многообразиях в термодинамическом пространстве, развитие методов термодинамического анализа критических состояний.

Основные задачи, решаемые в диссертационном исследовании:

- Получить экспериментальные данные о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах жидкость-жидкость (системы из четырех веществ и составляющие тройные и бинарные подсистемы), образованных компонентами смесей, включающих реагенты (реактанты) и продукты реакций синтеза и гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот.
- Получить экспериментальные данные о химическом равновесии в гетерогенных расслаивающихся смесях из четырех веществ, образованных реагентами и продуктами реакций синтеза и гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот.
- Получить экспериментальные данные о критических состояниях равновесия жидкость-жидкость в системах из четырех веществ с химическим взаимодействием, а также в образующих их подсистемах.
- Провести термодинамический и топологический анализ особенностей многокомпонентных систем с химическим взаимодействием и критическими фазами, включая взаимное расположение критических кривых и поверхностей, многообразий фазового и химического равновесия.
- Разработать новый подход и получить новые формы термодинамических условий критического состояния в системах с химическими реакциями.

Научная новизна результатов диссертации характеризуется следующим:

- Получен обширный комплекс экспериментальных данных о критических фазах в многокомпонентных жидкофазных системах с химическим взаимодействием образующих их веществ, не имеющий прямых аналогов в мировой литературе.
- Анализ взаимного расположения критических кривых и поверхностей, многообразий фазового и химического равновесия проводился на основе полученных экспериментальных данных, что позволило, в большинстве случаев, представить корректную и обоснованную характеристику (иллюстрацию) не только совмещенного фазового и химического равновесия, но и топологических особенностей критических многообразий в случае химического взаимодействия в многокомпонентной смеси.
- Впервые получены экспериментальные данные о химически равновесных критических фазах и расположении соответствующих многообразий в термодинамическом пространстве.
- Предложены новые формы условий устойчивости и соотношений, определяющих границы устойчивости многокомпонентных фаз
- Получил развитие подход к формулировке термодинамических условий критического состояния в случае одновременного фазового и химического равновесия.

Практическая значимость результатов определяется следующим:

- Полученный обширный комплекс данных о фазовых и химических равновесиях в системах с реакциями синтеза/гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот, топологии диаграмм состояния, непосредственно дополнительно ориентирован на организацию процессов синтеза, разделения и совмещенных процессов технологии органического синтеза.
- Результаты исследования фазовых и химических равновесий, включая одновременное равновесие, являются существенным развитием термодинамических баз данных о многокомпонентных системах с химическим взаимодействием
- Комплекс данных о критических состояниях в многокомпонентных смесях с химическим взаимодействием образует основу термодинамической базы данных об указанных системах.

Личный вклад автора состоял в постановке экспериментальных и теоретических задач, планировании и проведении экспериментов, анализе, обобщении и представлении полученных данных, подготовке и написании научных статей по результатам диссертации. Все экспериментальные результаты были получены в Институте Химии СПбГУ, на кафедре химической термодинамики и кинетики, а также с использованием оборудования Научного Парка СПбГУ, Ресурсных центров: «Методы анализа состава вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Вычислительный центр».

Исследования также проводились при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Российского научного фонда. Гранты РФФИ: № 18-33-20138 мол_a_вед «Фазовые, химические и мембранные процессы в биотопливных системах: синтез и разделение», 2018-2020 гг. (руководитель), № 13-03-00985а «Химические и фазовые процессы в окрестности критического состояния гетерогенных систем с химическим взаимодействием» 2013-2015 гг. (руководитель), № 19-03-00375 «Применение методов неравновесной термодинамики для решения теоретических задач химической технологии: устойчивость многокомпонентных систем, фазовое и мембранное разделение, реакционно-массообменные процессы», 2019-2021 гг. (исполнитель), № 16-33-00129 «Разработка термодинамического подхода к исследованию реакционно-массообменных процессов в системах с реакцией этерификации» 2016 г. (исполнитель).

Гранты РФФИ: № 20-73-10007 «Глубокие эвтектические растворители в процессах производства и очистки биодизельного топлива», 2020-2023 гг. (руководитель), № 20-73-10007-П «Глубокие эвтектические растворители в процессах производства и очистки биодизельного топлива», 2023-2025 гг. (продление, руководитель), № 17-73-10290 «Термодинамика реакционно-массообменных процессов в системах, образованных компонентами производства биотоплива», 2017 – 2019 гг. (руководитель), № 21-13-00038 «Критические состояния в многокомпонентных флюидных системах с химическим взаимодействием компонентов», 2021 – 2024 гг. (исполнитель).

По результатам работы **опубликовано 45** статей в международных и отечественных журналах, преимущественно 1 и 2 квартилей (на годы их публикации).

Апробация работы включает представление ее результатов на следующих основных конференциях: International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia – RCCT (2007, 2010, 2011, 2012, 2015, 2019, 2022), International Congress of Chemical and Process Engineering – CHISA (Пара, 2008, 2012, 2016), International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes – ISSP (2008, 2016, 2021, 2022), International Conference on Chemical Thermodynamics – ICCT (2008, 2010), European Symposium on Applied Thermodynamics – ESAT (2008, 2011), International Conference on Solution Chemistry – ICSC (2011, 2013), «Distillation & Absorption» (2006, 2014), World Chemistry Congress (2013), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (2019 – 2022), Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев» (2012 – 2014, 2017, 2019), International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev” (2015, 2019, 2021), International Student Conference "Science and Progress" (2011 – 2018, 2020, 2021), Симпозиум с международным участием «Термодинамика и Материаловедение» (2015, 2018, 2023), Всероссийская конференция молодых ученых химиков (с международным участием) в Нижнем Новгороде (2019, 2023).

Диссертационная работа состоит из Введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, благодарностей, списка литературы, изложена на 106 страницах, содержит 41 рисунок, 9 таблиц, список литературы включает 183 источника.

Основные научные результаты:

- Оценка особенностей фазового поведения четверных систем на основе новых детальных экспериментальных данных о растворимости и равновесии жидкость-жидкость. Корреляция данных на основе уравнения модели локальных составов (NRTL), с применением групповой модели UNIFAC и классических методов проверки (Отмера – Тобиаса, Ханда, Марчилла и др.) [60, 92, 62, 61, 57, 41, 76, 86, 50, 91, 29, 40, 51, 67, 20, 110, 39, 87, 85, 58, 45, 33, 34, 107, 11, 42, 109].
- Расчёт термодинамических и «концентрационных» констант химического равновесия на базе полученного комплекса экспериментальных данных о химическом равновесии в системах с реакциями синтеза/гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот в широких диапазонах температур [66, 59, 63, 21, 78, 39, 77, 35, 46, 12, 108, 38, 36, 37, 43, 49].
- Комплекс экспериментальных результатов о критических состояниях в многокомпонентных жидкофазных системах с химическим взаимодействием образующих их веществ [92, 61, 57, 41, 76, 86, 91, 29, 51, 67, 20, 110, 87, 46, 58, 45, 33, 34, 107, 42].
- Политермические критические поверхности в многокомпонентных системах с химическими реакциями и составы химически равновесных критических фаз [66, 59, 63, 137, 77, 46, 38, 43, 49].
- Вывод общего уравнения изотермо-изобарической кривой химического равновесия. Новые формы условий устойчивости многокомпонентных систем с химическим взаимодействием веществ [146, 145, 137].

Основные положения, выносимые на защиту:

- Комплекс экспериментальных данных о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах жидкость-жидкость (системы из четырех веществ и составляющие тройные и бинарные подсистемы), образованных компонентами смесей, включающих реагенты (реактанты) и продукты реакций синтеза и гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот.
- Комплекс экспериментальных данных о химическом равновесии в гетерогенных расслаивающихся смесях из четырех веществ, образованных реагентами и продуктами реакций синтеза и гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот.
- Комплекс экспериментальных данных о критических состояниях равновесия жидкость-жидкость в системах из четырех веществ с химическим взаимодействием, а также в образующих их подсистемах.
- Результаты термодинамического и топологического анализа особенностей многокомпонентных систем с химическим взаимодействием и критическими фазами, включая взаимное расположение критических кривых и поверхностей, многообразий фазового и химического равновесия.
- Новые формы термодинамических условий критического состояния в системах с химическими реакциями.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР: ФАЗОВОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ, КРИТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ В ЖИДКИХ ФАЗАХ

Интерес к экспериментальному и теоретическому исследованию фазовых равновесий в системах с протеканием химических реакций обусловлен как практической значимостью для химической технологии реакционно-массообменных процессов, так и необходимостью решения фундаментальных проблем химической термодинамики. Совмещение химических процессов с фазовым разделением позволяет оптимизировать технологический процесс в отношении энерго- и ресурсосбережения, а также повысить экологическую чистоту технологии. Среди таких практически важных процессов можно выделить реакционную ректификацию, в которой химический синтез сопровождается фазовым переходом жидкость-пар [1-5], а также реакционную экстракцию или химический синтез в мембранном реакторе. Фазовый переход в ходе химической реакции может играть и негативную роль в технологии: известно, что расслаивание в ходе химической реакции первоначально гомогенного раствора осложняет контроль процесса синтеза. В то же время, фундаментальные исследования совмещенных реакционно-массообменных процессов приводят к установлению важных термодинамических и кинетических закономерностей, в том числе, связанных со структурой диаграмм состояния, взаимным расположением реакционных (стехиометрических) линий, многообразий химического равновесия, изоаффинных многообразий [6-8]. Соответственно, анализ структуры фазовых диаграмм систем с химическим взаимодействием компонентов требует новых теоретических подходов и формирования достаточной экспериментальной базы данных.

Для развития фундаментальных основ химической технологии представляют интерес конкретные задачи о трансформации диаграмм расслаивающихся систем с химическим взаимодействием и критическими фазами (равновесия жидкость-жидкость). Несмотря на многообразие доступных данных о растворимости, равновесии жидкость-жидкость и жидкость-пар, только незначительная часть исследований относится к изучению реакционных систем в критическом состоянии. Скорее всего, это связано с динамическим характером критического состояния (зародышеобразование и распад), который существенно осложняется в случае одновременных химических процессов. В то же время, очевидно, что комплекс экспериментальных данных о химическом и фазовом равновесии, критических фазах необходим для фундаментального анализа закономерностей поведения подобных сложных систем, установления новых сингулярностей, а также для развития общей теории критических явлений в системах с химическими реакциями. К моменту начала исследований в рамках данной диссертационной работы (2003 год) детальные и систематические экспериментальные данные о критических состояниях в многокомпонентных системах с химическим взаимодействием практически отсутствовали. Некоторая информация была связана с исследованиями равновесий жидкость-жидкость в системах с химическими реакциями, но не конкретно с критическими состояниями.

Одни из первых работ по исследованию фазовых равновесий в системах с химическими реакциями были выполнены в 1960-70 годы на кафедре теории растворов (химической термодинамики и кинетики) Ленинградского университета [9, 10] и были, в том числе, посвящены экспериментальному изучению равновесия жидкость – пар в системе с реакцией синтеза сложного эфира [9]. Именно эти системы (с реакциями синтеза/гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот) составляют абсолютное большинство современной экспериментальной базы данных о фазовых равновесиях в реакционных смесях. Подробный анализ представлен в наших обзорных статьях [11, 12]. Ниже приводится более краткий литературный обзор избранных работ, связанных с объектами диссертации. Это, в основном, работы, в которых получен достаточно полный и пригодный для термодинамической интерпретации материал: системы, образованные муравьиной, уксусной, пропионовой и олеиновой кислотами, метиловым, этиловым, пропиловым, бутиловым и амиловым спиртами, а также соответствующими эфирами и водой.

Муравьиная кислота – метиловый спирт – метилформиат – вода

Система с участием метилформиата – одна из первых исследуемых систем с реакцией синтеза-гидролиза эфира, для которой были проведены исследования одновременного фазового и химического равновесия [9]. Ранее одним из ее авторов, В.Т. Жаровым, в работе [10] были впервые предложены трансформированные концентрационные переменные для представления термодинамических свойств систем, находящихся в химически равновесном состоянии. Вывод основных соотношений базировался на объединении условий химического и фазового равновесия; таким образом были получены так называемые сокращенные фундаментальные уравнения.

По результатам наших обзоров, посвящённых гетерогенным системам с химическим взаимодействием компонентов [11, 12], можно отметить некоторые другие работы, связанные с исследованием указанной системы. В частности, исследование химического равновесия проводилось в [13, 14]. В работе [15] имеются данные о равновесии жидкость-пар. Зависимость температуры и давления от состава в ходе синтеза метилформиата, то есть вдоль реакционных (стехиометрических) линий изучена в [16]. Там же кратко рассматривается возможность расслаивания в ходе реакции этерификации при 313 – 333 К. Статья [17] содержит результаты расчёта химически равновесных составов.

Муравьиная кислота – этиловый спирт – этилформиат – вода

В работе [18] изучали кинетику этерификации муравьиной кислоты этанолом в интервале температур 273.15 – 309.15 К, мольные соотношения реагентов варьировали от 1 до 35, в качестве катализатора использовали серную кислоту. Экспериментальные значения константы скорости реакции хорошо согласуются с расчетными результатами [18]. Метод синтеза этилформиата с использованием в качестве катализатора силикагеля с соотношением муравьиной кислоты и этилового спирта 1:1.48 при температуре 341.15 – 343.15 К предложен авторами [19]. Данные о

фазовых равновесиях в системе муравьиная кислота – этанол – этилформиат – вода также ограничены [12]. Равновесие жидкость-пар в интервале температур 313 – 333 К изучали Тишмайер и Арльт [16]. Определены изменения температуры, давления и состава по некоторым стехиометрическим линиям, начиная с бинарной кислотно-спиртовой смеси [16]. Что касается исследований растворимости и равновесия жидкость-жидкость в этой четверной системе, то подробные экспериментальные данные опубликованы в нашей недавней статье [20]; там же представлены бинодальные поверхности в тетраэдре составов при 298.15 К и 308.15 К. Некоторые результаты исследования химического равновесия при 373 К приведены в статье [14]. В нашей статье [21] проведено детальное исследование при 298.15 К, по результатам которого представлено расположение поверхности химического равновесия в концентрационном тетраэдре. Концентрационные и термодинамические константы химического равновесия определены на основе экспериментальных данных и модели UNIFAC.

Муравьиная кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилформиат – вода

Единственные доступные данные для этой реакционной системы приведены в [14]. В работе перечислено 19 химически равновесных составов при 373 К. Влияние изменения количества воды на концентрационную константу равновесия как в отсутствие соляной кислоты (в качестве катализатора), так и в присутствии очень малых ее количеств подробно не изучено. Однако отмечено, что концентрационная константа равновесия увеличивается с ростом концентрации воды. В [14] также имеется несколько ссылок на более ранние работы. Эта система также упоминается в нашем обзоре [12]. Информация о молярных энтальпиях смешения кислоты и спирта отражена в работах [22, 23].

Муравьиная кислота – изопропиловый спирт – изопропилформиат – вода

В литературе имеется крайне ограниченная информация о химическом и фазовом равновесии для системы с участием изопропилформиата [12]. Исследование равновесия жидкость-пар [16] проведено при температурах 313 – 353 К. Представлены зависимости температуры, давления и состава в ходе химической реакции (образования эфира) вдоль стехиометрических линий в концентрационном пространстве. Полученные данные дали возможность иллюстрировать смещение фазового равновесия при изменении состава бинарной смеси спирт – кислота в ходе реакции [16]. Некоторые результаты исследования химического равновесия приведены в [14].

Уксусная кислота – метиловый спирт – метилацетат – вода

Многие работы, посвящённые изучению химических и фазовых равновесий в этой системе представлены в опубликованных нами обзорах [11, 12]. В частности, в работе [24] опубликованы данные о равновесии жидкость-пар для состояний химического равновесия. Авторами [25] определены экспериментальные составы равновесия жидкость-жидкость при 293.15, 303, 313 и 323 К при атмосферном давлении. Проведены расчёты с помощью моделей NRTL и UNIQUAC [25]. На основе экспериментальных данных работы [26] рассчитаны термодинамические константы

химического равновесия в интервале температур 318.15 – 333.15 К [26]. Данные о равновесии жидкость-пар представлены в [27, 28].

Уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода

Система уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода на сегодняшний день является наиболее исследованной из систем, в которых протекает реакция этерификации-гидролиза [11, 12]. Обзор работ, в которых проведено исследование фазового равновесия для этой системы, представлен в опубликованной ранее нами статье [29]. Анализ литературы показал, что в настоящее время имеется много результатов исследования растворимости в бинарных и тройных подсистемах (от 273.15 К до 363.15 К), но для четверной смеси информация о растворимости и равновесии жидкость-жидкость ограничена по сравнению с равновесием жидкость-пар в случае наличия химического равновесия. Например, Бернатова, Аим и Вихтерле опубликовали данные по равновесию жидкость-пар для химически равновесных состояний в системе уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода при 348.15 К [30]. Другие подобные работы были выполнены Кангом [31] и Кальваром [32] при атмосферном давлении.

Следует также отметить, что составы критических фаз определены лишь в нескольких работах, в частности, опубликованных нами [29, 33, 34]. Некоторые другие ссылки представлены в наших обзорных статьях [11, 12].

Необходимо указать на нашу статью, в которой проведено исследование химического равновесия и расчёт термодинамической константы равновесия при 303.15, 313.15 и 323.15 К и атмосферном давлении [35]. Результаты [35] были получены методами газовой хроматографии и ядерного магнитного резонанса. В работах [36-38] приведены результаты исследования химического равновесия при 293.15 К. В [37, 38] проанализированы особенности систем с одновременным фазовым и химическим равновесием. Раскрыты термодинамические закономерности и приведена топология фазовых диаграмм, а также рассмотрены термодинамические условия смещения фазового и химического равновесия [37, 38]. Значения избыточных энтальпий для бинарных смесей этиловый спирт – вода и уксусная кислота – этилацетат и для четверной системы уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода при 313.15 К и атмосферном давлении были получены в [39]. Подобные эксперименты проведены для химически равновесных смесей [40] при 313.15 К.

Уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода

Для системы с участием *n*-пропилацетата получено множество детальных экспериментальных данных, в том числе, автором диссертации. Один из последних кратких обзоров результатов исследования растворимости, равновесия жидкость-жидкость и критических фаз приведён в [41]. Отметим несколько работ, в которых представлены данные как для бинарных и тройных подсистем, так и для четверной смеси уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода.

Экспериментальные данные о растворимости при 313.15 К получены в [42, 43]. Составы равновесных фаз жидкость-жидкость и жидкость-пар при той же температуре определены в [44]. Подробные данные о растворимости, о составах сосуществующих фаз и о критических состояниях приведены в [45] при 293.15 и 303.15 К и атмосферном давлении. Подобное исследование проведено также при

323.15 и 333.15 К в [41]. Полученные составы дали возможность представить расположение критических кривых, образованных критическими точками, и, следовательно, вид критической политермической поверхности, а также бинодальной поверхности в концентрационном тетраэдре [41].

Особый интерес представляет исследование химически равновесных жидких фаз в этой системе при 293.15 и атмосферном давлении [46]. Показано, что поверхности химического равновесия принадлежат как гомогенные, так и гетерогенные области составов при этих условиях. В [38] приведена политермическая критическая поверхность, содержащая химически равновесные критические точки при 293.15, 303.15 и 313.15 К (на момент публикации, фактически, уникальные данные). Экспериментальное исследование равновесия жидкость-пар и химического равновесия проведено в [47]. Фазовые переходы в четверной системе обсуждаются также в [48, 49]. Данные о молярных энтальпиях смешения спирта и воды отражена в работе [50].

Уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода

Краткий обзор ряда работ, посвященных равновесию жидкость-жидкость и растворимости в системе уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода, представлен в нашей статье [51]. В результате этого обзора отмечено несоответствие (несогласованность) некоторых данных в нескольких литературных источниках. В [51] мы также отметили статьи, включающие исследования химического равновесия в данной смеси. Несмотря на важность этих исследований для реакционной дистилляции, в литературе имеется только несколько подобных работ [52-56], не говоря уже о критических явлениях. Работа [57] содержит информацию о сравнительном анализе бинарных подсистем и результаты комплексного исследования растворимости и составов сосуществующих фаз при 328.15 К и атмосферном давлении. Составы критических фаз изучены в основном в работах автора диссертации и коллег [51, 56-58]. Именно в работе [56] обсуждается особая химически равновесная критическая точка, принадлежащая поверхностям химического и фазового равновесия одновременно. Результаты наших исследований химически равновесных составов при 318.15 К и атмосферном давлении отражены в [59]. Значения избыточных энтальпий при 313.15 К приведены в [60].

Уксусная кислота – *n*-амиловый спирт – *n*-амилацетат – вода

Анализ литературных данных о растворимости в системе уксусная кислота – *n*-амиловый спирт – *n*-амилацетат – вода показал, что за последние восемьдесят лет накоплен значительный массив экспериментальных составов [61]. Вместе с тем подавляющее большинство результатов исследования растворимости относится к бинарным подсистемам. Новые данные о растворимости в диапазоне температур 273.15 – 453.15 К опубликованы нами в статье [61]. В указанной работе приведены данные о растворимости в четверной системе при 293.15 К, 303.15 К, 313.15 К, 323.15 К и атмосферном давлении. При этих же условиях проведены эксперименты по изучению равновесных составов сосуществующих фаз жидкость – жидкость [62].

В целом, изучению синтеза амилацетата посвящено значительное количество работ [63], но только некоторые из них содержат данные о химическом равновесии, например, [12, 64, 65]. Цель указанных работ связана с задачами реакционной

перегонки, поэтому авторы определяли одновременное химическое равновесие и равновесие жидкость-пар. Данные о равновесии жидкость – пар были использованы для расчета коэффициентов активности и термодинамической константы химического равновесия [65] при 375.45 – 389.25 К. Ряд экспериментальных данных о химически равновесных составах при 318.15 К и атмосферном давлении представлен в [63]. Установлено, что поверхности химического равновесия соответствуют как гомогенные, так и гетерогенные области составов. При анализе пересечения поверхности химического равновесия и критической кривой при 318.15 К, найден состав особой критической точки, принадлежащей одновременной поверхности фазового и химического равновесия [63]. Анализ вида поверхности химического равновесия для этой же системы проведен и в работе [66], при 323.15 К и атмосферном давлении.

Пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода

Исследованию растворимости, равновесию жидкость – жидкость и химическому равновесию в этой системе посвящено крайне ограниченное число работ [67]. Первые данные о растворимости и критической точке в тройной системе этиловый спирт – этилпропионат – вода были получены в 1910 г. Боннером [68] при 273.15 К и атмосферном давлении пикнометрическим методом. Взаимную растворимость в бинарной системе этилпропионат – вода определяли при 298 К в [69], включая методы калориметрии и дифференциальной рефрактометрии. Некоторые данные о растворимости в той же системе были представлены Венкатараном, Рао и другими [70-72] при 302.15 – 303.15 К. В работе [73] приведены данные о равновесии жидкость-жидкость в широком диапазоне температур, 273 – 353 К; в статье [74] – для температур 293.15 – 353.15 К. Рекомендуемые значения данных о взаимной растворимости в системе этилпропионат – вода собраны в [75]. Составы сосуществующих фаз для бинарных и тройных подсистем приведены в [76] при 293.15 К и 303.15 К.

В работе, опубликованной нами ранее [77], данные о химическом равновесии получены при 303.15 и 313.5 К и атмосферном давлении. Показано, что химическое равновесие достигается как в гомогенной, так и в гетерогенной области состава реакционной смеси. Исследование проводилось и при 293.15 К (данные опубликованы в статье [78]). Помимо указанных результатов (работы [77] и [78]) единственные экспериментальные данные о свойствах системы пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода, были представлены в 1982 г. Маседо и Расмуссеном [79]. Равновесие жидкость - пар определяли для смеси этилпропионата и пропионовой кислоты при 358 и 368 К и давлении 134.28 – 573.05 мм. рт. ст. для 20 составов бинарных смесей. Данные были сопоставлены с составами, рассчитанными по модели UNIFAC.

Пропионовая кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилпропионат – вода

Первые результаты исследования растворимости *n*-пропилпропионата в воде представлены Гемптинном в 1894 г. [80], при 298 К, и в диссертации Реймана в 1906 г. [81], при 273.15 – 303.15 К и 101.325 кПа. Составы сосуществующих фаз в этой бинарной системе были определены в [82] в интервале температур 273 – 363 К и атмосферном давлении. Методом изотермического (при 293 К) титрования данные о

взаимной растворимости в бинарной системе *n*-пропилпропионат – вода получены Мозжухиным и соавторами в работе [83]. Тот же метод применен для определения растворимости при 293.15 – 353.15 К и 101.325 кПа в работе [74]. Рекомендуемые Гетценом, Хефтером и Мачински данные о растворимости для той же двухкомпонентной системы собраны в [75].

Число работ, посвященных исследованию равновесия жидкость – жидкость в тройных подсистемах *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилпропионат – вода и пропионовая кислота – *n*-пропилпропионат – вода, также ограничено. Имеются данные о растворимости, полученные методом титрования, для тройной системы со спиртом при 293 К [83] и при 288.15 К [84]. Что касается четверной системы пропионовая кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилпропионат – вода, то данные для нее опубликованы только в наших статьях [85, 86], при нескольких температурах, 293.15, 303.15, 313.15 и 333.15 К, включая подробную информацию и о составах равновесных фаз жидкость – жидкость для бинарных и тройных подсистем. Дополнительно в статье [86] представлены результаты детального исследования критических фаз при 303.15 К.

Пропионовая кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилпропионат – вода

По сравнению с исследованиями равновесия жидкость – пар и кинетическими исследованиями данные о равновесии жидкость – жидкость в системе с реакцией синтеза *n*-бутилпропионата более ограничены [87]. Составы сосуществующих фаз для двух бинарных систем, *n*-бутанол – вода и *n*-бутилпропионат – вода, приведены в [88]. Модель NRTL была использована для сопоставления данных о взаимной растворимости бинарных подсистем в работе Lee и соавторов. [89]. В работе [90] также представлены результаты расчета фазового равновесия жидкость – жидкость для тройной системы *n*-бутанол – *n*-бутилпропионат – вода по модели NRTL. Наиболее полная и детальная информация о фазовом поведении четверной системы пропионовая кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилпропионат – вода и о критических составах приводится в наших работах: при 293.15 К [91] и при 303.15 К [87].

Олеиновая кислота – метиловый спирт – метилолеат – вода

Анализ литературы [92] показывает, что количество данных о равновесии жидкость – жидкость для системы олеиновая кислота – метанол – метилолеат – вода крайне немногочисленно.

Чен и другие в работе [93] экспериментально исследовали фазовое равновесие для системы олеиновая кислота – метанол – метилолеат – вода при 346.15 К в ходе химической реакции и установления химического равновесия. Содержание олеиновой кислоты в опытных образцах определяли титрованием гидроксидом калия, содержание метанола и метилолеата – методом газовой хроматографии. Указывается, что добавление избытка спирта в реакционную смесь в процессе этерификации жирных кислот метанолом может привести к образованию двухфазной жидкой системы. Авторы изучали возможность использования этого явления для удаления воды, образующейся в результате этерификации без использования дегидратирующих агентов, и увеличения, таким образом, выхода метилолеата. Предложен алгоритм расчета составов сосуществующих фаз реагирующей смеси. Для расчетов использовали модель UNIQUAC.

В работе [94] представлены результаты исследования равновесия жидкость – жидкость в тройной системе метанол – метилолеат – вода при 298.2 К, 308.2 К и 318.2 К и атмосферном давлении. Методом газовой хроматографии определены равновесные составы сосуществующих жидких фаз. В области критических составов границу растворимости изучали методом титрования на помутнение. Приведены соответствующие фазовые диаграммы. Экспериментальные данные были сопоставлены с расчетами по моделям UNIFAC, UNIQUAC и NRTL. Метод UNIQUAC приводил к лучшим результатам (подробно обсуждается для 298.2 К).

Взаимная растворимость воды и олеиновой кислоты при температурах от 522.3 К до 589.9 К и давлениях от 4.51 МПа до 11.49 МПа изучена в [95]. Состав фазы, богатой олеиновой кислотой, определяли титрованием по методу Фишера. Состав фаз, обогащённых водой, анализировали газохроматографически. Установлено, что в системе существует верхняя критическая точка, определены ее состав, критическая температура и давление. Критическая точка фиксировалась при наблюдении за критической опалесценцией как при медленном повышении температуры в гетерогенной области, так и при понижении температуры (в гомогенной области). Экспериментальные данные о бинодали и критической точке представлены на фазовой диаграмме.

Исследование растворимости, критических состояний и равновесия жидкость–жидкость в системе олеиновая кислота – метанол – метилолеат – вода, ее тройных и бинарных подсистемах при 303.15 К и атмосферном давлении проведено в [92]. Составы для бинодальных кривых и поверхности растворимости определяли методом точки помутнения. Составы равновесных фаз жидкость–жидкость определялись с использованием ЯМР-спектроскопии. Экспериментальные результаты представлены графически на фазовых диаграммах в концентрационных симплексах, включая трехмерную фазовую диаграмму в тетраэдре составов. Проведен сравнительный анализ имеющихся литературных данных. Корреляция и прогноз экспериментальных данных о равновесии жидкость–жидкость были выполнены с использованием моделей NRTL и UNIFAC, соответственно. Отмечено, что результаты моделирования удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Выбор объектов экспериментального исследования

Как уже отмечено, интерес к изучению совмещенных реакционно-массообменных процессов обусловлен как их практической значимостью для химической технологии, так и необходимостью решения новых фундаментальных проблем химической термодинамики. Особое значение эти работы имеют для развития фундаментальных и прикладных аспектов теории реакционно-массообменных процессов [96, 97]. Несмотря на известный интерес к подобным исследованиям, объём экспериментального материала, накопленного за последние десятилетия, относительно мал в сравнении с данными о равновесиях в системах без химического взаимодействия компонентов. В первую очередь это связано с ограниченностью возможности выбора экспериментальных объектов, удобных для последующей теоретической интерпретации полученных данных, а также с дополнительными техническими сложностями, возникающими при изучении реакционных систем. Так, смещение состава смеси в результате протекания химической реакции при определении параметров фазового равновесия может приводить к значительным экспериментальным ошибкам.

Очевидно, что специфика реакционной системы определяет ее некоторые дополнительные особенности, отражающиеся, в частности, в структуре диаграмм состояния. Диаграмма многокомпонентной реакционной системы, в сравнении с системами без реакций, включает такие многообразия, как реакционные (стехиометрические) линии и изоафинные поверхности и гиперповерхности. Эти особенности, в частности, важны для организации таких технологически важных совмещенных процессов как реакционная ректификация и реакционная экстракция. Большинство работ в области фазовых равновесий в системах с химическим взаимодействием компонентов проводилось для гомогенных систем, при этом, как указывалось во Введении, исследовалось равновесие жидкость-пар. Соответственно, выбор объектов диссертации был направлен на новые задачи, системы с расслоением раствора и химическими реакциями. Отметим, что термодинамические закономерности для обоих типов систем во многом одинаковы, что дает возможность непосредственного приложения ряда результатов, полученных для реакционных систем жидкость – пар, к системам жидкость–жидкость с химическим взаимодействием. Выбор объектов исследования был также связан с теоретическими проблемами, развитием подходов, основанных на результатах, полученных около сорока – пятидесяти лет назад и в последующие годы преимущественно отечественными учеными – Л.А. Серафимовым, В.Т. Жаровым и сотрудниками [96, 98-101]. Из подобных работ также можно отметить статьи Дохерти и сотрудников [102, 103] и ряд других исследований [104, 105].

Таким образом, объектом диссертационного исследования выбраны реакционные многокомпонентные смеси с ограниченной растворимостью компонентов. В исследованных системах из четырёх веществ, протекают химические реакции этерификации-гидролиза. В диссертации были также поставлены задачи экспериментального исследования растворимости, фазового равновесия и критических состояний в случае отсутствия химического взаимодействия

компонентов, а также химического равновесия. Так как экспериментальные данные о критических явлениях в химически реагирующих средах в настоящее время немногочисленны, новые экспериментальные результаты необходимы и для развития подходов к термодинамическому анализу особенностей критического состояния в химически реагирующих средах. Непосредственно теоретическому термодинамическому анализу посвящены последние разделы диссертации. Соответственно, выбор объектов диссертационного исследования должен позволить расширить методы феноменологической термодинамики критического состояния, а также пополнить фундаментальную базу экспериментальных данных о фазовых и химических превращениях в реакционных расслаивающихся системах. Конкретные объекты исследования – смеси, содержащие кислоту, спирт, соответствующий эфир и воду, а именно: уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт/*n*-бутиловый спирт/*n*-амиловый спирт – *n*-пропилацетат/*n*-бутилацетат/*n*-амилацетат – вода, пропионовая кислота – этиловый спирт/*n*-пропиловый спирт/*n*-бутиловый спирт – этилпропионат/*n*-пропилпропионат/*n*-бутилпропионат – вода и олеиновая кислота – метиловый спирт – метилолеат – вода. Все эксперименты проведены при изотермических условиях и атмосферном давлении. Возможность пренебрежения влиянием давления связана с известными закономерностями: небольшие изменения давления практически не отражаются на величинах химических потенциалов веществ в конденсированных фазах. Конкретные системы, данные о них, помимо фундаментальной значимости, интересны, в частности, для проектирования различных химико-технологических процессов при синтезе и очистки промышленно значимых эфиров (*n*-пропилацетат, *n*-бутилацетат, *n*-амилацетат, этилпропионат, *n*-пропилпропионат, *n*-бутилпропионат и метилолеат).

2.2. Подготовка и очистка реактивов

Реактивы – компоненты исследованных систем – в соответствии с указаниями производителей, имели достаточно высокую степень чистоты: *n*-пропилацетат (> 0.99 мол. дол., Sigma-Aldrich и > 0.98 мол. дол., Вектон), пропионовая кислота (> 0.98 мол. дол., Вектон и > 0.99 мол. дол., BASF), *n*-бутилацетат, *n*-амилацетат, уксусная кислота, этилпропионат, *n*-пропиловый спирт, *n*-бутиловый спирт, *n*-амиловый спирт (> 0.98 мол. дол., Вектон), *n*-пропилпропионат и *n*-бутилпропионат (> 0.99 мол. дол., Sigma-Aldrich), этиловый спирт (> 0.96 мол. дол., Вектон), олеиновая кислота (> 0.94 мол. дол., Saveo), метиловый спирт (> 0.99 мол. дол., Вектон), метилолеат (> 0.97 мол. дол., Thermo Scientific). Тем не менее, все вещества повторно проверялись на чистоту, для большинства проводилась дополнительная очистка. Основной метод – перегонка на ректификационных колоннах, эффективностью 25-30 теоретических тарелок. Этиловый спирт осушали с помощью молекулярных сит. В случае олеиновой кислоты применялась вакуумная перегонка. Вода была дважды дистиллирована. Контроль чистоты после очистки проводили газохроматографически и рефрактометрически (рефрактометр ИРФ454Б2М, показатели сопоставляли с данными NIST [106]). По результатам газохроматографического анализа (Кристалл 5000.2М и Shimadzu GC-2010 Plus), а также хромато-масс-спектрометрии (для олеиновой кислоты и метилолеата) (Shimadzu GCMS-QP 2010 Plus) чистота всех веществ была достаточна для проведения экспериментов по фазовым равновесиям (Таблица 1). Основной

примесь в указанных реактивах была вода, компонент всех исследуемых систем, и ее содержание (<0.01 мол. доли) учитывалось при приготовлении исходных растворов.

Более детальное описание подготовки и очистки реактивов, контроля чистоты для каждой из систем представлено в соответствующих публикациях (ссылки приводятся в подразделах, при характеристике результатов и данных для указанных систем).

Таблица 1. Чистота реактивов

Вещество	Поставщик	Начальное значение чистоты ^a	Метод очистки	Конечное значение чистоты ^a	Метод анализа
уксусная кислота	Вектон	0.980	ректификация	0.995	газовая хроматография
пропионовая кислота	Вектон BASF	0.980 0.990	ректификация -	0.990 0.990	газовая хроматография
олеиновая кислота	Saveo	0.940	фракционная перегонка	0.990	хромато-масс-спектрометрия
метиловый спирт	Вектон	0.995	-	0.995	газовая хроматография
этиловый спирт	Вектон	0.960	молекулярные сита	0.990	газовая хроматография
<i>n</i> -пропиловый спирт	Вектон	0.990	ректификация	0.995	газовая хроматография
<i>n</i> -бутиловый спирт	Вектон	0.980	ректификация	0.995	газовая хроматография
метилолеат	Thermo Scientific	0.970	-	0.970	хромато-масс-спектрометрия
<i>n</i> -пропилацетат	Sigma-Aldrich Вектон	0.990 0.980	- ректификация	0.990 0.995	газовая хроматография
<i>n</i> -бутилацетат	Вектон	0.980	ректификация	0.995	газовая хроматография
<i>n</i> -амилацетат	Вектон	0.990	ректификация	0.995	газовая хроматография
этилпропионат	Вектон	0.980	ректификация	0.995	газовая хроматография
<i>n</i> -пропилпропионат	Sigma-Aldrich	0.990	-	0.990	газовая хроматография
<i>n</i> -бутилпропионат	Sigma-Aldrich	0.990	-	0.990	газовая хроматография
вода	-	0.999	бидистилляция	0.999	газовая хроматография

^a Стандартное отклонение составило 0.005 мол. дол.

2.3. Методики количественного анализа составов фаз и химически равновесных составов

2.3.1. Газохроматографический анализ

Для анализа составов фаз и химически равновесных смесей, подбирали индивидуальный газохроматографический режим (Таблица 2), обеспечивающий оптимальное разделение хроматографических пиков и их количественную интерпретацию (методами внутренней нормализации или внутреннего стандарта). В работе были применены два хроматографа с детекторами по теплопроводности (катарометры): Кристалл 5000.2М и Shimadzu GC-2010 Plus. В качестве газа-носителя применялся гелий марки «А». Газохроматографические колонки: Porapak R, Porapak QS, HP-FFAP, Restek Rt-Q-Bond. Погрешность газохроматографического анализа в среднем не превышала 0.005 мол. доли.

Таблица 2. Газохроматографические режимы для исследованных систем

Хроматограф	Колонка и температура колонки	Температура испарителя/ катарометра	Скорость газа-носителя, мл/мин	Тип равновесия, температура	Источник
уксусная кислота – <i>n</i>-пропиловый спирт – <i>n</i>-пропилацетат – вода					
Кристалл 5000.2М	Porapak R 473.15 К	503.15/493.15 К	60	Равновесие жидкость-жидкость, 323.15 К и 333.15 К	[41]
Кристалл 5000.2М	Porapak R 468 К	503/513 К	60	Равновесие жидкость-жидкость, 293.15 К и 303.15 К	[45]
Кристалл 5000.2М	Porapak R 453.15 К	503/513 К	30	Равновесие жидкость-жидкость, 293.15 К, 303.15 К и 313.15 К	[107] (<i>n</i> -пропиловый спирт – <i>n</i> -пропилацетат – вода)
Кристалл 5000.2М	Porapak R 453.15	503/513 К	30	Химическое равновесие и одновременное химическое и фазовое равновесие, 303.15 К	[108]
Кристалл 5000.2М	Porapak R 200°C	230/220°C	60	Химическое равновесие и одновременное фазовое и химическое равновесие, 293.15 К. Химическое равновесие, 353.15 К. Равновесие жидкость-жидкость, 353.15 К	[46]

Кристалл 5000.2М	Porapak R 180°C	230/240°C	30	Равновесие жидкость- жидкость, 293.15 К, 303.15 К и 313.15 К	[109] (уксусная кислота – н- пропилацетат – вода)
уксусная кислота – н-бутиловый спирт – н-бутилацетат – вода					
Кристалл 5000.2М	Porapak R 483 К	503/513 К	60	Равновесие жидкость- жидкость, 308.15 К	[58]
Shimadzu GC-2010 Plus	HP-FFAP от 373.15 К до 473.15 К (10 К в 1 мин)	523.15/523.15 К	2	Равновесие жидкость- жидкость, 328.15 К	[57]
Кристалл 5000.2М	Porapak R 483.15 К	503.15/513.15 К	30	Равновесие жидкость- жидкость, 318.15 К	[51]
Shimadzu GC-2010 Plus	HP-FFAP от 373.15 К до 473.15 К (10 К в 1 мин)	523.15/523.15 К	2	Химическое равновесие и одновременное химическое и фазовое равновесие, 328.15 К	[59]
уксусная кислота – н-амиловый спирт – н-амилацетат – вода					
Shimadzu GC-2010 Plus	HP-FFAP 373.15 К	523.15/523.15 К	2	Химическое равновесие и одновременное химическое и фазовое равновесие, 318.15 К	[63]
Shimadzu GC-2010 Plus	Restek Rt-Q- Bond от 200°C до 250°C (10°C в 1 мин)	250/250°C	20.8	Химическое равновесие и одновременное химическое и фазовое равновесие, 323.15 К	[66]
Shimadzu GC-2010 Plus	HP-FFAP от 373.15 К до 473.15 К (10 К в 1 мин)	523.15/523.15 К	37.7	Равновесие жидкость- жидкость, 293.15 К, 303.15 К, 313.15 К и 323.15 К	[62]
Кристалл 5000.2М	Porapak R 503.15 К	503.15/513.15 К	60	Равновесие жидкость- жидкость, 303.15 К	[110]
Кристалл 5000.2М	Porapak R от 373.15 К до 473.15 К (10 К в 1 мин)	503.15/513.15 К	60	Равновесие жидкость- жидкость, 293.15 К, 303.15 К, 313.15 К и 323.15 К	[61] (н-амиловый спирт – вода и н-амилацетат – вода)

пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода					
Кристалл 5000.2М	Porapak R 483.15 К	503.15/513.15 К	60	Одновременное химическое и фазовое равновесие, 303.15 К и 313.15 К	[77]
Кристалл 5000.2М	Porapak R 473.15 К	503.15/513.15 К	30	Равновесие жидкость- жидкость, 293.15 К и 303.15 К	[76] (пропионовая кислота – этилпропионат – вода и этиловый спирт – этилпропионат – вода)
Кристалл 5000.2М	Porapak R 483.15 К	503.15/513.15 К	60	Одновременное химическое и фазовое равновесие, 293.15 К	[78]
пропионовая кислота – <i>n</i>-пропиловый спирт – <i>n</i>-пропилпропионат – вода					
Кристалл 5000.2М	Porapak R 483.15 К	503.15/513.15 К	60	Равновесие жидкость- жидкость, 293.15 К, 313.15 К и 333.15 К	[85]
Кристалл 5000.2М	Porapak QS 483.15 К	503.15/503.15 К	60	Равновесие жидкость- жидкость, 303.15 К	[86]
пропионовая кислота – <i>n</i>-бутиловый спирт – <i>n</i>-бутилпропионат – вода					
Кристалл 5000.2М	Porapak R 463.15 К	503.15/513.15 К	60	Равновесие жидкость- жидкость, 303.15 К	[87]
Кристалл 5000.2М	Porapak R от 468.15 К до 483.15 К (2 К в 1 мин)	503.15/513.15 К	30	Равновесие жидкость- жидкость, 293.15 К	[91]

При определении фазового равновесия жидкость – жидкость в четверных системах и составляющих тройных и бинарных подсистемах применяли, в основном, традиционную методику. Гетерогенные (расслаивающиеся) смеси заданного брутто-состава готовились в стеклянных виалах (объем 5 – 10 мл) на аналитических весах Pioneer OHAUS PA214 (0.0001 г) и Shinko VIBRA HT-120CE (0.001 г). Составы смесей выбирали с учетом наиболее полного представления фазового равновесия в концентрационном симплексе. В частности, брутто-составы четверных смесей принадлежали секущим плоскостям, равномерно расположенным в концентрационном тетраэдре. Далее растворы, в уже закрытых виалах (специальной пробкой, обеспечивающей в дальнейшем возможность отбора проб), доводили до заданной температуры (термостат LOIP LT-105, ± 0.05 К). После перемешивания (магнитной мешалкой) и последующего расслоения пробы каждой из фаз отбирали непосредственно хроматографическим шприцем (Hamilton, 1 мкл и 10 мкл), предварительно нагретым до более высокой температуры (во избежание расслоения

пробы в шприце). Отбор проб проводился после полного разделения фаз: критерием являлась прозрачность слоев гетерогенной смеси. Далее проба вводилась в хроматограф, также в температурных условиях, исключающих расслоение пробы. Достаточные объемы виал и исходных растворов давали возможность повторных (трехкратных и более) отборов проб для дополнительного контроля определяемых составов фаз.

Более детальное изложение особенностей определения фазового равновесия в конкретных системах представлено в соответствующих публикациях (ссылки приводятся в подразделах, при характеристике данных для каждой системы).

При изучении химического равновесия в гомогенной и гетерогенной области исследования проводились аналогичным образом: в термостатируемых виалах, плотно закрытых специальной крышкой с возможностью отбора пробы. Для ускорения реакции этерификации, в случае необходимости, добавлялся катализатор (1-2 капли 36.5 % соляной кислоты). Время достижения химического равновесия зависело от веществ системы, состава и температуры, и составляло в среднем от 4 до 30 дней. Для контроля прохождения (завершения) химической реакции периодически отбирались пробы для их газохроматографического анализа. Постоянство состава системы являлось критерием завершения реакции, установления химического равновесия.

Некоторые особенности связаны с химическим равновесием в гетерогенной области. Например, если в ходе (результате) химической реакции исходная гомогенная смесь реагентов расслаивалась, то ее так же, как и в случае исследований фазового равновесия, перемешивали в течение 4 – 30 дней (в зависимости от состава и температуры). Периодически перемешивание останавливали, дожидались установления фазового равновесия (прозрачность фаз), и отбирали пробы фаз для хроматографического анализа. Критерием наступления химического равновесия также являлось постоянство состава.

Особенности определения химического равновесия в конкретных системах представлены в соответствующих публикациях (ссылки также приводятся в подразделах, при характеристике данных для каждой системы).

2.3.2. Анализ методом ЯМР

Помимо традиционного газохроматографического метода в диссертационной работе альтернативно применяли метод ядерного магнитного резонанса. Системы, для которых мы воспользовались методом ЯМР анализа - пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода (химическое равновесие, гомогенные составы) [77, 78] и олеиновая кислота – метиловый спирт – метилолеат – вода (фазовое равновесие) [92].

Методика исследования химически равновесных гомогенных смесей, их анализа методом ^1H ЯМР для системы пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода заключается в следующем: исходные растворы известного состава готовили гравиметрическим методом в стеклянных виалах (5 мл) на аналитических весах Shinko VIBRA HT-120CE с точностью 0.001 г. В качестве катализатора использовали 36.5 % соляную кислоту в количестве 0.003 мол. дол. Плотно закрытые пробкой виалы помещали в жидкостный термостат LOIP LT-105 (\pm

0.05 К) при постоянной температуре. Химическое равновесие считали достигнутым (в среднем 4 дня в зависимости от температуры термостатирования) в том случае, если состав анализируемой смеси не менялся. Далее отбирали образцы из виал, помещали в ампулы для ЯМР анализа и анализировали на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III с частотой 500 МГц. Корректировка базовой линии выполнялась автоматически. Для интегрирования (количественной интерпретации ЯМР-спектров) использовали хорошо разделенные пики СН₂- и СН₃-групп каждого соединения в растворе. Стандартная неопределенность ¹H ЯМР анализа составила 0.005 мол. дол. Автор выражает благодарность сотрудникам Ресурсного Центра СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» за помощь при проведении указанных исследований и интерпретации спектров ЯМР.

Этот же метод анализа применяли при исследовании равновесия жидкость-жидкость бинарных (олеиновая кислота – вода и метилолеат – вода) и тройных подсистем олеиновая кислота – метанол – вода, метанол – метилолеат – вода и олеиновая кислота – метилолеат – вода. Исходные гетерогенные смеси готовили гравиметрическим методом в стеклянных виалах (3 мл) на аналитических весах Pioneer OHAUS PA214 (0.0001 г). Затем эти смеси в плотно закрытых виалах перемешивались в течение 30 мин и выдерживались в жидкостном термостате до достижения полного распределения фаз и их прозрачности, что являлось дополнительным критерием равновесия. Время установления фазового равновесия составляло в среднем 6 часов. Далее нагретым (немного выше температуры проведения эксперимента) дозатором на 0.5 мл отбирали пробу из каждой фазы и помещали в ЯМР ампулы, содержащие 2 мл ацетона (для поддержания гомогенности образцов фаз в случае их возможного расслоения в результате понижения температуры). Анализ проб, как и в случае исследования химического равновесия, проводили на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III. Погрешность определения состава составляла в среднем 0.005 мол. дол.

2.4. Методика исследования растворимости

Изучение растворимости для всех четверных систем, тройных и бинарных подсистем, проводили титрованием на «помутнение/просветление» («cloud-point technic», изотермическое титрование). Специальная установка для этих целей состояла из термостата, термостатируемой стеклянной ячейки с титруемой смесью, магнитной мешалки для перемешивания, микробюретки или шприца для титрования. Исходные гомогенные или гетерогенные смеси известного состава готовили гравиметрически на аналитических весах Pioneer OHAUS PA214 (0.0001 г) и Shinko VIBRA HT-120CE (0.001 г). Смеси титровали при постоянной температуре, поддерживаемой жидкостным термостатом LOIP LT-105 (± 0.05 К), до образования второй фазы (титрование «на помутнение») или до полной гомогенизации титруемого раствора (титрование «на просветление»). Точка, отвечающая растворимости, то есть точка на бинодали, таким образом фиксировалась. Далее проводили расчёт состава, по количеству и составу исходного раствора и количеству затраченного титранта. Оцененная ошибка титрования составляла в среднем 0.005 мол. доли.

В большинстве случаев титрование водой и эфирами проводили в экспериментах на «помутнение», кислотами и спиртами – в экспериментах на «просветление». Выбор исходных составов проводили для представления максимально полной картины

растворимости в системе. В частности, в случае четверных систем, как и при исследовании составов фаз, исходные составы принадлежали упорядоченно расположенным секущим плоскостям концентрационного тетраэдра.

Отметим, что данные о фазовом равновесии, как известно, включают и данные о растворимости. В то же время, процедура применения cloud-point technic, процесс изотермического титрования, дает более точные данные, особенно вблизи окологрнической области, в сравнении с газохроматографическим анализом. С другой стороны, подобное определение растворимости не позволяет определить составы существующих фаз. Таким образом, сочетание обоих, фактически независимых, методов обеспечивает более высокую количественную точность данных.

Особенности определения растворимости в конкретных системах представлены в соответствующих публикациях (ссылки приводятся в подразделах, при характеристике данных для каждой системы).

2.5. Определение составов критических фаз

В соответствии с основной тематикой диссертации экспериментальному исследованию критических состояний уделялось центральное внимание. Определенную сложность вносили особенности многокомпонентных систем, так как образующиеся в них критические фазы оказываются уже не «критическими точками», а критическими многообразиями, то есть кривыми и поверхностями. В случае одновременного химического и фазового равновесия должны рассматриваться критические многообразия на поверхности химического равновесия. Эти особенности увеличивают трудоемкость, точнее, объем экспериментов (данных), но, тем не менее, позволяют использовать известные традиционные подходы. Таким образом, при исследовании критических состояний была применена совокупность методов, сочетающих прямое определение и расчет, а также учитывающих особенности этих состояний.

- Учитывалось появление опалесценции, как правило, голубого цвета и различной интенсивности.

- Состав критической фазы (фаз) определялся в результате серии экспериментов по растворимости. При этом в окологрнической области прозрачный раствор приобретает белую «окраску», а в критическом состоянии наблюдается голубая критическая опалесценция.

- Состав критической фазы (фаз) дополнительно определяли по данным о фазовом равновесии жидкость – жидкость экстраполяцией данных (графический метод Колледжа на ноду «нулевой длины» (критическую точку).

- Состав химически равновесной критической фазы (фаз) определялся экстраполяцией данных о «химически равновесных нодах жидкость-жидкость» на ноду нулевой длины (химически равновесная критическая точка). В четверных системах указанные ноды образуют линейчатую поверхность на поверхности химического равновесия в целом, то есть включающей гомогенную и гетерогенную область.

Изучение растворимости при определении составов критических фаз проводили тем же методом «cloud-point technic» (изотермическое титрование), на установке и оборудовании, описанных выше (п. 2.4). Состав исходных растворов подбирали в

соответствии с ориентировочным составом критической фазы, по данным о равновесии жидкость – жидкость. Процедура титрования при определении критической фазы в тройных системах не представляла особых сложностей. В случае четверных систем приходилось проводить большую серию экспериментов, в «поисках» критического состояния: изотермической критической кривой. Для этого, так же, как и в выше описанных экспериментах (жидкость – жидкость, растворимость), выбирали определенные сечения концентрационного тетраэдра, где предположительно, в частности, по данным о равновесии жидкость – жидкость может быть реализовано критическое состояние. Остальные элементы методики соответствовали описанным выше (при определении растворимости и равновесия жидкость – жидкость): растворы готовили на аналитических весах Pioneer OHAUS PA214 (0.0001 г) и Shinko VIBRA HT-120CE (0.001 г), температурный режим поддерживали жидкостным термостатом LOIP LT-105 (± 0.05 К). Ошибка определения критических составов оценивается в среднем на уровне ± 0.005 мол. дол. Особенности определения составов критических фаз и химически равновесных критических состояний в конкретных системах представлены в соответствующих публикациях и в цитируемых статьях по материалу диссертации (ссылки приводятся в подразделах, при характеристике данных для каждой системы).

2.6. Экспериментальные результаты

2.6.1. Система уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода

Результаты исследования химического равновесия (реакции синтеза/гидролиза *n*-пропилацетата) при нескольких температурах в гомогенной (293.15 К и 303.15 К) и гетерогенной (293.15 К и 303.15 К) области составов опубликованы в [46, 108]. Поверхность химического равновесия в тетраэдре составов, в соответствии с уравнением реакции, располагается внутри концентрационного симплекса и «опирается» на ребра тетраэдра, отвечающие четырем бинарным подсистемам без химического взаимодействия: вода – спирт, вода – кислота, эфир – спирт, эфир – кислота. Остальные бинарные подсистемы (вода – эфир и спирт – кислота), как и все тройные подсистемы, химически неравновесны и не могут принадлежать поверхности химического равновесия. Иллюстрация представлена на Рис. 2.6.1.1.

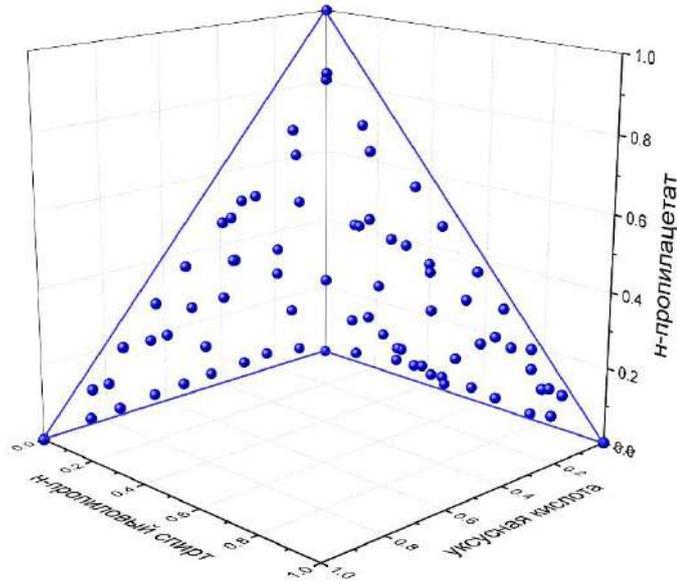


Рис. 2.6.1.1. Поверхность химического равновесия для системы уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода (● - гомогенные составы) при 303.15 К и атмосферном давлении [108] (мольные доли).

Фазовая структура диаграмм равновесия определяется расслаиванием в бинарной системе вода – эфир. Соответственно, области расслаивания в двух тройных подсистемах, включающих воду и эфир (уксусная кислота – *n*-пропилацетат – вода и *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода), и бинальные кривые замыкаются на стороны треугольников составов, отвечающих бинарной системе вода – эфир. В четверной системе область расслаивания представляет собой часть объема тетраэдра составов, ограниченного бинадалями в указанных тройных подсистемах. Внутри тетраэдра эта область ограничена бинадальной поверхностью, на которой располагается критическая кривая. Иллюстрация представлена на Рис. 2.6.1.2.

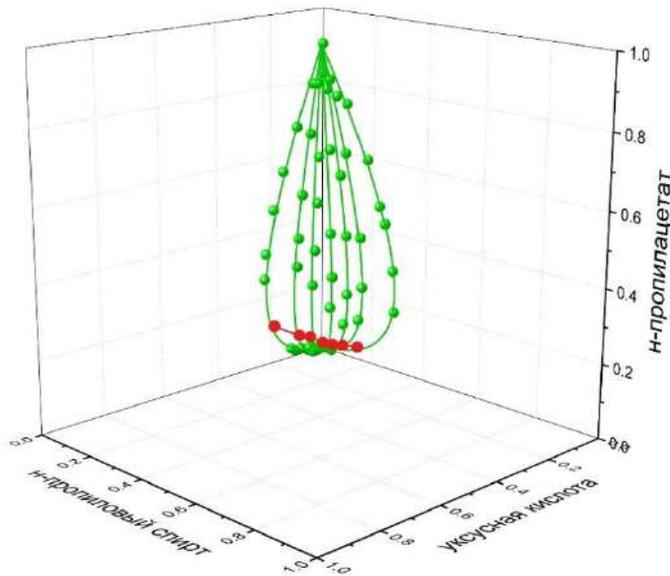


Рис. 2.6.1.2. Бинадальная поверхность (● – составы, принадлежащие поверхности фазового равновесия [45, 108]) и критическая кривая, образованная критическими точками (●) [45], для системы уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода при 303.15 К и атмосферном давлении (мольные доли).

Характеристика и объем проведенных исследований приведены в Таблице 3. Конкретные данные и результаты со ссылкой на опубликованные нами работы:

- Результаты исследования растворимости при разных температурах (293.15 К, 303.15 К, 313.15 К, 323.15 К и 333.15 К) [41, 42, 45, 107, 109].
- Результаты исследования равновесия жидкость – жидкость (составы сосуществующих фаз) при разных температурах (293.15 К, 303.15 К, 313.15 К, 323.15 К, 333.15 К и 353.15 К) [41, 45, 46, 107, 109].
- Результаты исследования критических фаз, критических составов в химически равновесном (313.15 К) [42] и неравновесном (293.15 К, 303.15 К, 313.15 К, 323.15 К и 333.15 К) [41, 42, 45, 107, 109] состояниях.
- Химически равновесные составы для гомогенных и гетерогенных смесей (293.15 К, 303.15 К и 313.15 К) [42, 46, 108].

Таблица 3. Информация об исследованиях системы уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода в диссертационной работе

Вид исследования	Температура, К, 1 атм	Опубликовано
Система уксусная кислота – <i>n</i>-пропиловый спирт – <i>n</i>-пропилацетат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15, 303.15	[45]
Равновесие жидкость – жидкость и составы химически равновесных фаз	293.15	[46]
Равновесие жидкость – жидкость и составы химически равновесных фаз	303.15	[108]
Равновесие жидкость – жидкость	323.15, 333.15	[41]
Равновесие жидкость – жидкость	353.15	[46]
Растворимость	293.15, 303.15	[45]
Растворимость	313.15	[42]
Растворимость	323.15, 333.15	[41]
Критические состояния	293.15, 303.15	[45]
Критические состояния и химически равновесные критические фазы	313.15	[42]
Критические состояния	323.15, 333.15	[41]
Химическое равновесие	303.15, 313.15	[42, 46, 108]
Тройная подсистема уксусная кислота – <i>n</i>-пропилацетат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15, 303.15	[45, 109]
Равновесие жидкость – жидкость	313.15	[109]
Равновесие жидкость – жидкость	323.15, 333.15	[41]
Растворимость	293.15, 303.15	[45, 109]
Растворимость	323.15, 333.15	[41]
Критические состояния	293.15, 303.15	[45, 109]
Критические состояния	313.15	[42]
Критические состояния	323.15, 333.15	[41]
Тройная подсистема <i>n</i>-пропиловый спирт – <i>n</i>-пропилацетат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15, 303.15	[45, 107]

Равновесие жидкость – жидкость	313.15	[107]
Равновесие жидкость – жидкость	323.15, 333.15	[41]
Равновесие жидкость – жидкость	353.15	[46]
Растворимость	293.15, 303.15	[107]
Растворимость	313.15	[42]
Растворимость	323.15, 333.15	[41]
Критические состояния	293.15, 303.15, 313.15	[45, 107]
Критические состояния	323.15, 333.15	[41]
Бинарная подсистема <i>n</i>-пропилацетат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15, 303.15, 313.15	[107, 109]
Равновесие жидкость – жидкость	323.15, 333.15	[41]
Равновесие жидкость – жидкость	353.15, 333.15	[46]
Растворимость	293.15, 303.15	[45, 107, 109]
Растворимость	313.15 К	[107, 42]

2.6.2. Система уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода

В отличие от предыдущей системы, фазовая структура диаграмм равновесия определяется расслаиванием в двух бинарных системах, *n*-бутиловый спирт – вода и *n*-бутилацетат – вода. Соответственно, области расслаивания уже включают три тройных подсистемы: уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода, *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода, уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – вода. В тройной системе уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат расслаивания нет. В системе *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода расслаиваются две бинарные системы и область несмешиваемости имеет вид полосы. В остальных системах, уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода и уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – вода, области расслаивания ограничены системой эфир – вода, бинодаль замыкается на эту сторону треугольника составов. В четверной системе область расслаивания представляет собой сегмент эллипсоподобного тороида. Внутри тетраэдра эта область ограничена бинодальной поверхностью, которая опирается на два ребра концентрационного тетраэдра, отвечающих бинарным подсистемам с ограниченной растворимостью: *n*-бутилацетат – вода и *n*-бутиловый спирт – вода. Иллюстрация, представленная на Рис. 2.6.2.1, содержит результаты исследования составов сосуществующих фаз для бинарных смесей, данные о растворимости для всей системы во всём диапазоне концентраций и информацию о критических фазах при 318.15 К [51].

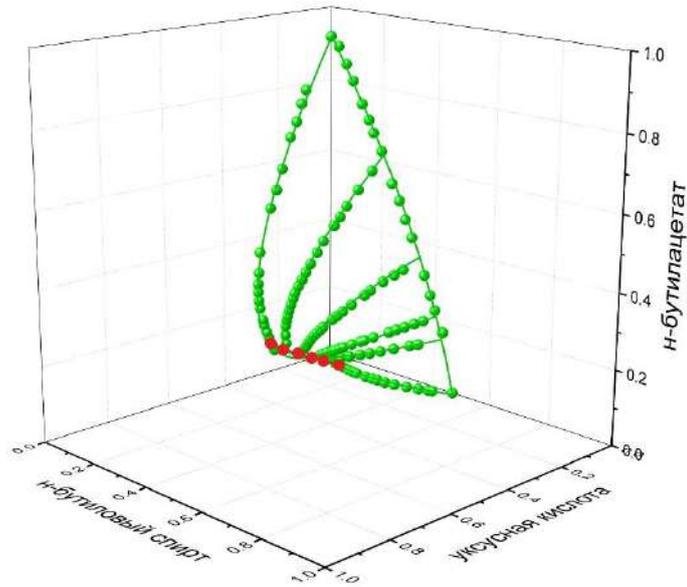


Рис. 2.6.2.1. Бинодальная поверхность (● – составы, принадлежащие поверхности фазового равновесия [51]) и критическая кривая, образованная критическими точками (●) [51], для системы уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода при 318.15 К и атмосферном давлении (мольные доли).

Химическое равновесие в этой системе как для гомогенных, так и для гетерогенных составов изучено при 318.15 К [59]. Ранее на кафедре были проведены исследования химически равновесных составов при 308.15 К [56].

Характеристика и объем проведенных исследований приведены в Таблице 4. Конкретные данные и результаты со ссылкой на опубликованные нами работы:

- Результаты исследования равновесия жидкость – жидкость (составы сосуществующих фаз) при разных температурах при 308.15 К, 318.15 К и 328.15 К [51, 57, 58] и растворимости при 318.15 К и 328.15 К [51, 57].
- Результаты исследования критических состояний при 308.15 К, 318.15 К и 328.15 К [51, 57, 58] и химически равновесных критических составов [59].
- Химически равновесные составы для гомогенных и гетерогенных смесей (318.15 К) [59].

Таблица 4. Информация об исследованиях системы уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода в диссертационной работе.

Вид исследования	Температура, К, 1 атм	Опубликовано
Система уксусная кислота – <i>n</i>-бутиловый спирт – <i>n</i>-бутилацетат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	308.15 К	[58]
Равновесие жидкость – жидкость	318.15 К	[51]
Равновесие жидкость – жидкость	328.15 К	[57]
Растворимость	318.15 К	[51]
Растворимость	328.15 К	[57]
Критические состояния	308.15 К	[58]
Критические состояния	318.15 К	[51]
Критические состояния	328.15 К	[57]

Химически равновесные критические фазы	318.15 К	[59]
Химическое равновесие	318.15 К	[59]
Тройная подсистема уксусная кислота – <i>n</i>-бутилацетат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	308.15 К	[104]
Равновесие жидкость – жидкость	318.15 К	[51]
Равновесие жидкость – жидкость	328.15 К	[57]
Растворимость	318.15 К	[51]
Растворимость	328.15 К	[57]
Критические состояния	308.15 К	[58]
Критические состояния	318.15 К	[51]
Критические состояния	328.15 К	[57]
Тройная подсистема уксусная кислота – <i>n</i>-бутиловый спирт – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	308.15 К	[58]
Равновесие жидкость – жидкость	318.15 К	[51]
Равновесие жидкость – жидкость	328.15 К	[57]
Растворимость	318.15 К	[51]
Растворимость	328.15 К	[57]
Критические состояния	308.15 К	[58]
Критические состояния	318.15 К	[51]
Критические состояния	328.15 К	[57]
Тройная подсистема <i>n</i>-бутиловый спирт – <i>n</i>-бутилацетат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	308.15 К	[58]
Равновесие жидкость – жидкость	318.15 К	[51]
Равновесие жидкость – жидкость	328.15 К	[57]
Растворимость	318.15 К	[51]
Растворимость	328.15 К	[57]
Бинарная подсистема <i>n</i>-бутиловый спирт – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	308.15 К	[58]
Равновесие жидкость – жидкость	318.15 К	[51]
Равновесие жидкость – жидкость	328.15 К	[57]
Бинарная подсистема <i>n</i>-бутилацетат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	308.15 К	[58]
Равновесие жидкость – жидкость	318.15 К	[51]
Равновесие жидкость – жидкость	328.15 К	[57]

2.6.3. Система уксусная кислота – *n*-амиловый спирт – *n*-амилацетат – вода

Фазовое поведение системы уксусная кислота – *n*-амиловый спирт – *n*-амилацетат – вода аналогично предыдущей. В системе имеется две бинарные расслаивающиеся подсистемы: *n*-амиловый спирт – вода и *n*-амилацетат – вода. Таким образом, тройными подсистемами с ограниченной растворимостью являлись *n*-амиловый спирт – *n*-амилацетат – вода, уксусная кислота – *n*-амиловый спирт – вода и уксусная кислота – *n*-амилацетат – вода (Рис. 2.6.3.1). На Рис. 2.6.3.1 также изображены составы растворимости четверной системы и составы критических фаз. Изучены химически

равновесные гомогенные и гетерогенные составы для трёх температур (303.15 К, 318.15 К и 323.15 К).

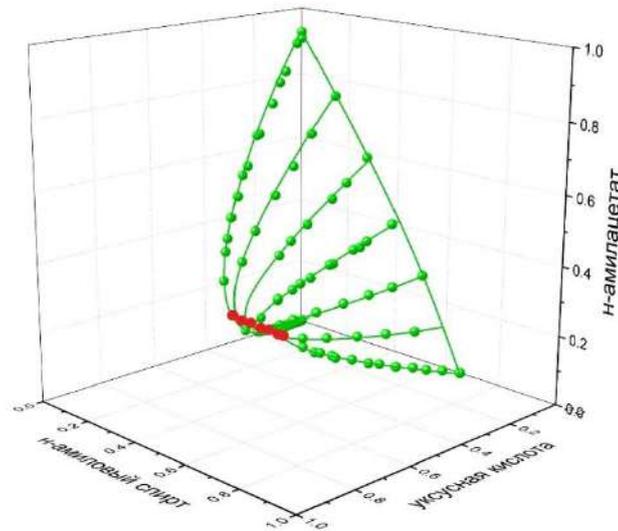


Рис. 2.6.3.1. Бинодальная поверхность (● – составы, принадлежащие поверхности фазового равновесия [61, 62, 110]) и критическая кривая, образованная критическими точками (●) [110], для системы уксусная кислота – *n*-амиловый спирт – *n*-амилацетат – вода при 303.15 К и атмосферном давлении (мольные доли).

Характеристика и объем проведенных исследований приведены в Таблице 5. Конкретные данные и результаты со ссылкой на опубликованные нами работы:

- Результаты исследования равновесия жидкость – жидкость (составы сосуществующих фаз) при разных температурах 293.15 К, 303.15 К, 313.15 К и 323.15 К [61, 62, 110] и растворимости при тех же температурах [61, 110].
- Критические составы фаз равновесия жидкость-жидкость, а также химически равновесные критические точки при 303.15 К и 318.15 К [63, 110].
- Химически равновесные составы для гомогенных и гетерогенных смесей при 318.15 К [63] и 323.15 К [66].

Таблица 5. Информация об исследованиях системы уксусная кислота – *n*-амиловый спирт – *n*-амилацетат – вода в диссертационной работе

Вид исследования	Температура, К, 1 атм	Опубликовано
Система уксусная кислота – <i>n</i>-амиловый спирт – <i>n</i>-амилацетат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[62]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[62, 110]
Равновесие жидкость – жидкость	313.15 К	[62]
Равновесие жидкость – жидкость	323.15 К	[62]
Растворимость	293.15 К	[61]
Растворимость	303.15 К	[61, 110]
Растворимость	313.15 К	[61]
Растворимость	323.15 К	[61]
Критические состояния	303.15 К	[110]
Критические состояния и химически равновесные критические фазы	318.15 К	[63]

Химическое равновесие	318.15 К	[63]
Химическое равновесие	323.15 К	[66]
Тройная подсистема уксусная кислота – <i>n</i>-амилацетат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[62]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[62, 110]
Равновесие жидкость – жидкость	313.15 К	[62]
Равновесие жидкость – жидкость	323.15 К	[62]
Растворимость	293.15 К	[61]
Растворимость	303.15 К	[61, 110]
Растворимость	313.15 К	[61]
Растворимость	323.15 К	[61]
Критические состояния	303.15 К	[110]
Критические состояния	318.15 К	[63]
Тройная подсистема уксусная кислота – <i>n</i>-амиловый спирт – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[62]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[62, 110]
Равновесие жидкость – жидкость	313.15 К	[62]
Равновесие жидкость – жидкость	323.15 К	[62]
Растворимость	293.15 К	[61]
Растворимость	303.15 К	[61, 110]
Растворимость	313.15 К	[61]
Растворимость	323.15 К	[61]
Критические состояния	303.15 К	[110]
Критические состояния	318.15 К	[63]
Тройная подсистема <i>n</i>-амиловый спирт – <i>n</i>-амилацетат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[62]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[62, 110]
Равновесие жидкость – жидкость	313.15 К	[62]
Равновесие жидкость – жидкость	323.15 К	[62]
Растворимость	293.15 К	[61]
Растворимость	303.15 К	[61, 110]
Растворимость	313.15 К	[61]
Растворимость	323.15 К	[61]
Бинарная подсистема <i>n</i>-амиловый спирт – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[61]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[61, 110]
Равновесие жидкость – жидкость	313.15 К	[61]
Равновесие жидкость – жидкость	323.15 К	[61]
Бинарная подсистема <i>n</i>-амилацетат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[61]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[61, 110]
Равновесие жидкость – жидкость	313.15 К	[61]
Равновесие жидкость – жидкость	323.15 К	[61]

2.6.4. Система пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода

В системе расслаивается одна бинарная подсистема (этилпропионат – вода). Следовательно, в качестве тройных расслаивающихся подсистем были изучены пропионовая кислота – этилпропионат – вода и этиловый спирт – этилпропионат – вода. В четверной системе гетерогенная область расслаивания является частью объема тетраэдра составов, ограниченного бинодальными кривыми в указанных тройных подсистемах. Бинодальная поверхность (Рис. 2.6.4.1), на которой располагается критическая кривая, ограничивает эту область внутри тетраэдра. Форма поверхности растворимости напоминает сегмент «падающей капли», состоящей из конуса и полусферы, примыкающие друг к другу основаниями.

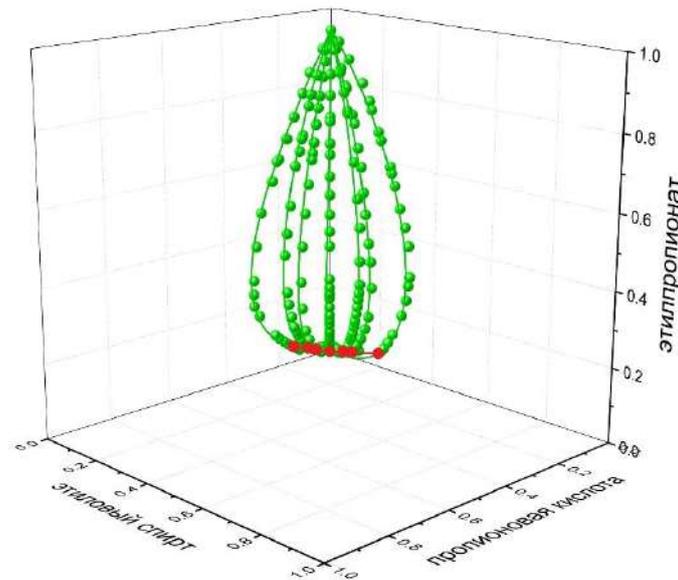


Рис. 2.6.4.1. Бинодальная поверхность (● – составы, принадлежащие поверхности фазового равновесия [67, 76]) и критическая кривая, образованная критическими точками (●) [67], для системы пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода при 293.15 К и атмосферном давлении (мольные доли).

Для четверной смеси пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода изучено химическое равновесие при 293.15 К, 303.15 К и 313.15 К во всём диапазоне концентраций.

Характеристика и объем проведенных исследований приведены в Таблице 6. Конкретные данные и результаты со ссылкой на опубликованные нами работы:

- Результаты исследования равновесия жидкость – жидкость (составы сосуществующих фаз) при 293.15 К и 303.15 К [76] и растворимости 293.15 К, 303.15 К и 313.15 К [67].
- Критические составы фаз равновесия жидкость-жидкость при 293.15 К, 303.15 К и 313.15 К [67].
- Химически равновесные составы для гомогенных и гетерогенных смесей при 293.15 К, 303.15 К и 313.15 К [77, 78].

Таблица 6. Информация об исследованиях системы пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода в диссертационной работе

Вид исследования	Температура, К, 1 атм	Опубликовано
Система пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[76]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[76]
Растворимость	293.15 К	[67]
Растворимость	303.15 К	[67]
Растворимость	313.15 К	[67]
Критические состояния	293.15 К	[67]
Критические состояния	303.15 К	[67]
Критические состояния	313.15 К	[67]
Химическое равновесие	293.15 К	[78]
Химическое равновесие	303.15 К	[77]
Химическое равновесие	313.15 К	[77]
Тройная подсистема пропионовая кислота – этилпропионат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[76]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[76]
Растворимость	293.15 К	[67]
Растворимость	303.15 К	[67]
Растворимость	313.15 К	[67]
Критические состояния	293.15 К	[67]
Критические состояния	303.15 К	[67]
Критические состояния	313.15 К	[67]
Тройная подсистема этиловый спирт – этилпропионат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[76]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[76]
Растворимость	293.15 К	[67]
Растворимость	303.15 К	[67]
Растворимость	313.15 К	[67]
Критические состояния	293.15 К	[67]
Критические состояния	303.15 К	[67]
Критические состояния	313.15 К	[67]
Бинарная подсистема этилпропионат – вода		
Растворимость	293.15 К	[67]
Растворимость	303.15 К	[67]
Растворимость	313.15 К	[67]

2.6.5. Система пропионовая кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилпропионат – вода

По аналогии с предыдущей системой в смеси пропионовая кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилпропионат – вода расслаивается одна бинарная подсистема (*n*-

пропилпропионат – вода). Для этой системы проведены эксперименты по изучению равновесия жидкость-жидкость, растворимости и критических фаз (Рис. 2.6.5.1).

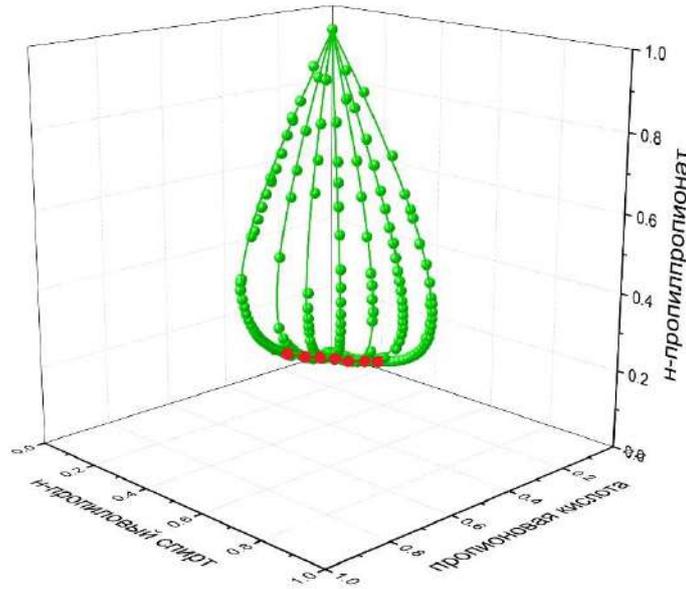


Рис. 2.6.5.1. Бинодальная поверхность (● – составы, принадлежащие поверхности фазового равновесия [86]) и критическая кривая, образованная критическими точками (●) [86], для системы пропионовая кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилпропионат – вода при 303.15 К и атмосферном давлении (мольные доли).

Характеристика и объем проведенных исследований приведены в Таблице 7. Конкретные данные и результаты со ссылкой на опубликованные нами работы:

- Результаты исследования равновесия жидкость – жидкость (составы сосуществующих фаз) при 293.15 К, 303.15 К, 313.15 К и 333.15 К [85, 86].
- Результаты исследования растворимости и критических фаз при 303.15 К [86].

Таблица 7. Информация об исследованиях системы пропионовая кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилпропионат – вода в диссертационной работе

Вид исследования	Температура, К, 1 атм	Опубликовано
Система пропионовая кислота – <i>n</i>-пропиловый спирт – <i>n</i>-пропилпропионат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[85]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[86]
Равновесие жидкость – жидкость	313.15 К	[85]
Равновесие жидкость – жидкость	333.15 К	[85]
Растворимость	303.15 К	[86]
Критические состояния	303.15 К	[86]
Тройная подсистема пропионовая кислота – <i>n</i>-пропилпропионат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[85]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[86]
Равновесие жидкость – жидкость	313.15 К	[85]
Равновесие жидкость – жидкость	333.15 К	[85]
Растворимость	303.15 К	[86]
Критические состояния	303.15 К	[86]

Тройная подсистема <i>n</i> -пропиловый спирт – <i>n</i> -пропилпропионат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[85]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[86]
Равновесие жидкость – жидкость	313.15 К	[85]
Равновесие жидкость – жидкость	333.15 К	[85]
Растворимость	303.15 К	[86]
Критические состояния	303.15 К	[86]
Бинарная подсистема <i>n</i> -пропилпропионат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[85]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[86]
Равновесие жидкость – жидкость	313.15 К	[85]
Равновесие жидкость – жидкость	333.15 К	[85]

2.6.6. Система пропионовая кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилпропионат – вода

С увеличением углеродной цепи в спиртах, в случае систем с участием пропионовой кислоты, начиная с бутилового спирта, наблюдается расслоение двух бинарных подсистем (*n*-бутиловый спирт – вода и *n*-бутилпропионат – вода). Проведены исследования составов сосуществующих фаз, растворимости и критических состояний (Рис. 2.6.6.1). Как и в системе с участием *n*-бутилацетата и *n*-амилацетата область расслаивания представляет собой сегмент эллипсоподобного тороида.

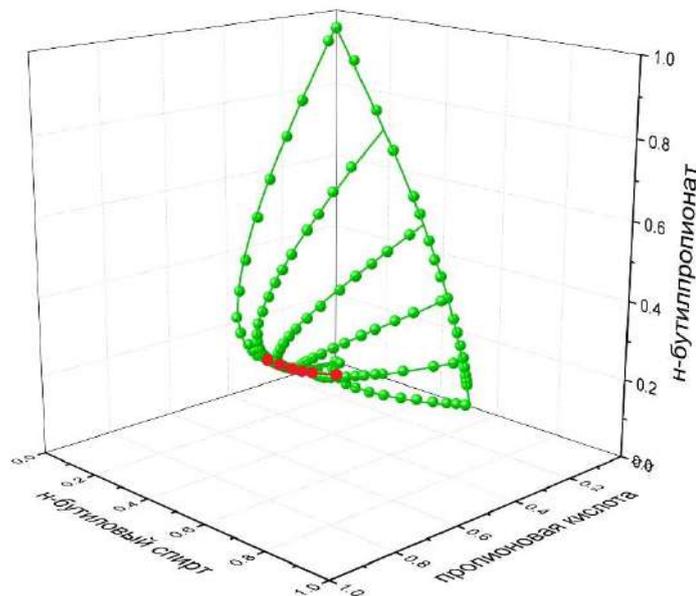


Рис. 2.6.6.1. Бинодальная поверхность (● – составы, принадлежащие поверхности фазового равновесия [91]) и критическая кривая, образованная критическими точками (●) [91], для системы пропионовая кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилпропионат – вода при 293.15 К и атмосферном давлении (мольные доли).

Характеристика и объем проведенных исследований приведены в Таблице 8. Конкретные данные и результаты со ссылкой на опубликованные нами работы:

- Результаты исследования равновесия жидкость – жидкость (составы сосуществующих фаз) при 293.15 К и 303.15 К [87, 91].
- Результаты исследования растворимости при 293.15 К [91]
- Исследование составов критических фаз при 293.15 К и 303.15 К [87, 91].

Таблица 8. Информация об исследованиях системы пропионовая кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилпропионат – вода в диссертационной работе

Вид исследования	Температура, К, 1 атм	Опубликовано
Система пропионовая кислота – <i>n</i>-бутиловый спирт – <i>n</i>-бутилпропионат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[91]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[87]
Растворимость	293.15 К	[91]
Критические состояния	293.15 К	[91]
Критические состояния	303.15 К	[87]
Тройная подсистема пропионовая кислота – <i>n</i>-бутиловый спирт – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[91]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[87]
Растворимость	293.15 К	[91]
Критические состояния	293.15 К	[91]
Критические состояния	303.15 К	[87]
Тройная подсистема <i>n</i>-бутиловый спирт – <i>n</i>-бутилпропионат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[91]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[87]
Растворимость	293.15 К	[91]
Тройная подсистема пропионовая кислота – <i>n</i>-бутилпропионат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[91]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[87]
Растворимость	293.15 К	[91]
Критические состояния	293.15 К	[91]
Критические состояния	303.15 К	[87]
Бинарная подсистема <i>n</i>-бутиловый спирт – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[91]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[87]
Бинарная подсистема <i>n</i>-бутилацетат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	293.15 К	[91]
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[87]

2.6.7. Система олеиновая кислота – метиловый спирт – метилолеат – вода

Как показал ряд экспериментов, система с участием олеиновой кислоты в отличие от всех остальных исследуемых в диссертационной работе смесей, имеет относительно малую область гомогенных составов во всём диапазоне концентраций при заданных температуре и атмосферном давлении (303.15 К). Природа подобного фазового

поведения системы связана с наличием двух бинарных подсистем, компоненты которых обладают достаточно низкой растворимостью друг в друге: метилолеат – вода и олеиновая кислота – вода (Рис. 2.6.7.1). Необходимо отметить, что в отличие от всех изученных в диссертации системах (все кислоты в воде растворяются) только олеиновая кислота составляет исключение (ограниченная растворимость). На Рис. 2.6.7.1 приведены результаты исследования растворимости и критических фаз в системе олеиновая кислота – метиловый спирт – метилолеат – вода при 303.15 К и атмосферном давлении [92].

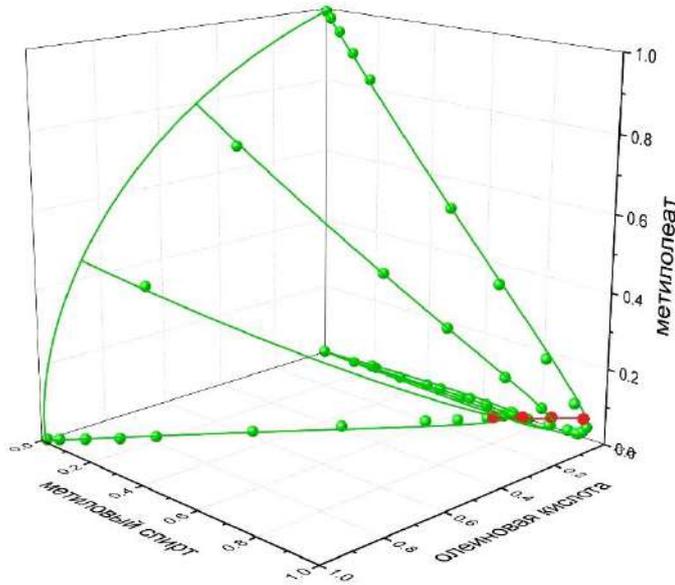


Рис. 2.6.7.1. Бинодальная поверхность (● – составы, принадлежащие поверхности растворимости [92]) и критическая кривая, образованная критическими точками (●) [92], для системы олеиновая кислота – метиловый спирт – метилолеат – вода при 303.15 К и атмосферном давлении (мольные доли).

Характеристика и объем проведенных исследований приведены в Таблице 9. Конкретные данные и результаты со ссылкой на опубликованные нами работы:

- Результаты исследования равновесия жидкость-жидкость, растворимости и критических составов при 303.15 К [92]

Таблица 9. Информация об исследованиях системы олеиновая кислота – метиловый спирт – метилолеат – вода в диссертационной работе

Вид исследования	Температура, К, 1 атм	Опубликовано
Система олеиновая кислота – метиловый спирт – метилолеат – вода		
Растворимость	303.15 К	[92]
Критические состояния	303.15 К	[92]
Тройная подсистема олеиновая кислота – метилолеат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[92]
Тройная подсистема метиловый спирт – метилолеат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[92]
Растворимость	303.15 К	[92]
Критические состояния	303.15 К	[92]

Тройная подсистема олеиновая кислота – метиловый спирт – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[92]
Растворимость	303.15 К	[92]
Критические состояния	303.15 К	[92]
Бинарная подсистема метилолеат – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[92]
Бинарная подсистема олеиновая кислота – вода		
Равновесие жидкость – жидкость	303.15 К	[92]

Глава 3. СТРУКТУРЫ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ И КРИТИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ

Представленные в предыдущей главе экспериментальные результаты, насколько нам известно, не имели прямых аналогов в мировой литературе как на момент их публикации (с 2006 года), так и, в большинстве, к настоящему времени. Это связано с особенностями проведения экспериментальных исследований, полученными данными, и, соответственно, спецификой целей и объектов работы: как многокомпонентные флюидные системы с критическими областями, химически равновесные критические фазы и критические поверхности. Отметим, что ряд работ последних десятилетий включал рассмотрение химических реакций в окрестности критического состояния [111-117] или критические поверхности [118], однако эти публикации в основном включали теоретико-расчетное рассмотрение указанных особенностей. Ряд более ранних работ, например, [119-121] был связан с экспериментальными исследованиями кинетики в окрестности критического состояния, но, по-видимому, эти работы не получили дальнейшего развития в теоретическом и экспериментальном отношении. Предварительно напомним некоторые основные положения в контексте задач настоящего исследования. Далее приведем новые результаты, включая дополнительное обсуждение экспериментальных данных.

3.1. Об общих термодинамических условиях, определяющих особенности структур диаграмм состояния систем с химическим взаимодействием и критическими фазами

Согласно правилу фаз, число степеней свободы f в системах с k равновесными химическими реакциями определяется следующим уравнением [122-127]:

$$f = n + 2 - r - k \quad (3.1.1)$$

где n и r - число веществ и фаз. Соответственно, бинарная двухфазная система без химических реакций (или химически неравновесная система) имеет две степени свободы. При переменной температуре и давлении ее состояния представляются в виде поверхности в трехмерном термодинамическом пространстве “состав-температура-давление”.

Гомогенная бинарная система с одной равновесной химической реакцией (то есть в состоянии химического равновесия) также имеет две степени свободы. В трехмерном термодинамическом пространстве “состав-температура-давление” химическое равновесие в такой системе может быть представлено в виде поверхности. Для одновременного фазового и химического равновесия в бинарной двухфазной системе

$$f = n + 2 - r - k = 2 + 2 - 2 - 1 = 1 \quad (3.1.2)$$

Соответственно, такое совмещенное равновесие представляется как кривая в трехмерном термодинамическом пространстве “состав – температура – давление”.

В системе из четырех веществ при переменных T и P состояния химического равновесия принадлежат гиперповерхности в пятимерном термодинамическом пространстве “состав-температура-давление”, и визуальное графическое

представление невозможно. Ограничение $T, P = const$ (изотермо-изобарические условия) уменьшает число степеней свободы

$$f = n + 2 - r - k = 4 + 2 - 1 - 1 - 2 \quad (3.1.3)$$

и химическое равновесие может быть представлено как поверхность в композиционном тетраэдре. Тот же результат $f = 2$ справедлив для двухфазного равновесия в четверной системе без реакций или в случае неравновесной химической реакции: бинодаль также должна быть представлена в виде поверхности в тетраэдре. Напомним, что, согласно правилу фаз, вариантность систем в химически неравновесных состояниях такая же, как и в случае систем без реакций.

Вариантность четверной двухфазной смеси при одновременном фазовом (случай двух фаз) и химическом равновесии в изотермо-изобарических условиях определяется следующим образом:

$$f = n + 2 - r - k = 4 + 2 - 2 - 1 - 2 = 1, \quad (3.1.4)$$

то есть такое равновесие должно быть представлено как кривая в концентрационном тетраэдре.

Очевидно, что разнообразие термодинамически возможных типов диаграмм систем с подобными совмещенными равновесиями как для тройных, так и для четверных систем, чрезвычайно велико. Некоторые виды диаграмм обсуждались нами ранее [12, 38, 43, 48] Поэтому здесь и далее мы, как правило, ограничиваем обсуждение некоторыми практически важными типами диаграмм.

Критические состояния двухфазного равновесия в бинарных флюидных системах обычно рассматриваются как критическая точка на диаграммах “состав–температура”. В тройных расслаивающихся системах критические точки жидкость–жидкость реализуются для некоторых типов диаграмм: системы с гетерогенной областью в виде «полосы», как правило, не имеют критических точек. При переменной температуре совокупность критических точек образует критическую кривую в концентрационном треугольнике. В четверных системах при изотермо-изобарических условиях критические состояния двухфазного равновесия могут быть представлены в виде кривой в концентрационном тетраэдре (совокупность критических точек на бинодальной поверхности). В общем случае многокомпонентных систем жидкость–жидкость критические состояния соответствуют различным многообразиям (точкам, кривым, поверхностям или гиперповерхностям) в многомерном термодинамическом пространстве.

Гиббсом были предложены условия критического состояния ("critical phases" [122] Гиббс, стр. 129-134) как следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial \mu_n}{\partial m_n} \right)_{T, V, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{n-1}} = 0, \quad (3.1.5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_n}{\partial m_n^2} \right)_{T, V, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{n-1}} = 0, \quad (3.1.6)$$

$$\left(\frac{\partial^3 \mu_n}{\partial m_n^3} \right)_{T, V, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{n-1}} \geq 0, \quad (3.1.7)$$

Первые два соотношения, (3.1.5) и (3.1.6), являются уравнениями критической точки (фазы, состояния). Соотношение (3.1.7) является условием ее устойчивости: если оно выполнено со знаком равенства, то должны быть приняты во внимание бесконечно малые высших порядков. Далее в [122] рассматривались и матричные формы записи условий критического состояния. В последующем тексте, рассматривая эти общие

условия, мы будем использовать термин «критические фазы» в соответствии с терминологией Гиббса [122], так же, как и в книгах [127, 128].

В силу условий критического состояния количество степеней свободы уменьшается: критическую фазу (при подсчете по правилу фаз) следует учитывать трижды [122, 127, 128]. Например, критическая фаза в четверной двухфазной системе в состоянии одновременного фазового и химического равновесия при постоянных температуре (T) и давлении (P) находится в нонвариантном состоянии:

$$f = n + 2 - r - k = 4 + 2 - 3 - 1 - 2 = 0 \quad (3.1.8)$$

При переменной T эти состояния соответствуют кривой в тетраэдре составов. В отсутствие химических реакций (химического равновесия) критическим состояниям четверной системы (или системы в химически неравновесных состояниях) при постоянных T и P отвечает кривая в концентрационном тетраэдре (моновариантное состояние). При переменной T число степеней свободы равно 2

$$f = n + 2 - r - k = 4 + 2 - 3 - 0 - 1 = 2 \quad (3.1.9)$$

и эти состояния соответствуют критической поверхности в концентрационном тетраэдре.

Очевидно, что термодинамический анализ поведения многокомпонентных критических фаз представляет собой нестандартную задачу, несмотря на определенные достижения в данной области (см., например, [33, 43, 45, 111, 128, 129]). Еще большие сложности возникают в случае систем с химическим взаимодействием веществ. В следующем параграфе будет изложен возможный подход к некоторым аспектам исследования критических состояний химически реагирующих систем.

3.2. Диагонализация матрицы устойчивости и преобразование условий критического состояния для трехкомпонентных химически реагирующих систем

В данном параграфе рассматривается один из вариантов представления свойств критических фаз в системах с химическими реакциями за счет введения новых концентрационных переменных (отличных от α -переменных), дающих возможность сократить число независимых переменных и преобразовать матрицу устойчивости к диагональному виду. Будет рассмотрен случай только тройных систем, так как обобщения уже на системы из четырех веществ приводит, к сожалению, к чрезвычайно громоздким соотношениям. Здесь этот предложенный нами подход дается как иллюстрация возможных, рассмотренных ранее, вариантов анализа систем с критическими фазами и химическим взаимодействием.

В переменных $T, P, m_1, m_2, \dots, m_n$, (где m_i – количество вещества i) уравнения критической фазы удобно записывать в матричной форме [122]. Ограничимся, как уже указано, случаем системы из трех веществ и приведем уравнения критической фазы в матричной форме для переменных $T, P, x_1, x_2, \dots, x_n$ (где x_i – количество вещества i). При $T, P = const$ первым уравнением критической фазы является [127, 128]:

$$D \equiv \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{vmatrix} = 0, \quad (3.2.1)$$

где g_{ij} – вторые производные мольной энергии Гиббса g по соответствующим мольным долям веществ:

$$g_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \mu_n}{\partial x_j}. \quad (3.2.2)$$

Второе уравнение критической фазы в данном случае имеет вид:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial D}{\partial x_1} & \frac{\partial D}{\partial x_2} \\ g_{21} & g_{22} \end{vmatrix} = 0 \text{ или } \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} \\ \frac{\partial D}{\partial x_1} & \frac{\partial D}{\partial x_2} \end{vmatrix} = 0. \quad (3.2.3)$$

Пусть теперь в системе протекает равновесная химическая реакция (химическое равновесие):

$$\sum_{i=1}^3 \nu_i R_i = 0, \quad (3.2.4)$$

где R_i – символ вещества i , ν_i – его стехиометрический коэффициент в реакции (3.2.4).

Стехиометрические коэффициенты для продуктов реакции, как обычно, принимаются положительными, для исходных веществ – отрицательными. Химическому равновесию отвечает условие

$$\sum_{i=1}^3 \nu_i \mu_i = 0, \quad (3.2.5)$$

а его смещению – уравнение

$$\sum_{i=1}^3 \nu_i d\mu_i = 0, \quad (3.2.6)$$

Таким образом, задача о химическом равновесии в критическом состоянии или о смещении указанного равновесия сводится к совместному рассмотрению уравнений критической фазы (3.2.1) и (3.2.3) и условия химического равновесия (3.2.5) (или (3.2.6)). Однако их непосредственное объединение приводит к достаточно громоздким соотношениям, анализ которых оказывается затруднительным. Поэтому для решения поставленной задачи используем предложенный в [130-133] прием, заключающийся в преобразовании матрицы устойчивости к диагональному виду, и соответствующему представлению уравнений критической фазы.

Введем новые переменные \tilde{m}_i , определяемые следующим соотношением:

$$\tilde{m}_i = \sum_{j=1}^n c_{ji} m_j, \quad (3.2.7)$$

где c_{ji} – некоторые вещественные коэффициенты. Условно назовем эти переменные «обобщенными числами молей». В матричных обозначениях (3.2.7) имеет вид:

$$\tilde{m} = c m, \quad (3.2.8)$$

где \tilde{m} и m – векторы-столбцы обобщенных и обычных чисел молей соответственно.

В отношении матрицы линейного преобразования $\|c_{ij}\|$ будем предполагать лишь то, что она ортогональна. В соответствии с (3.2.7) аналоги мольных долей \tilde{x}_i определяются соотношением:

$$\tilde{x}_i = \frac{\tilde{m}_i}{\sum \tilde{m}_i}. \quad (3.2.9)$$

Как и для обычных мольных долей, для \tilde{x}_i выполняется условие $\sum_{i=1}^n \tilde{x}_i = 1$. Кроме того, очевидно, что линейное преобразование $m_i \rightarrow \tilde{m}_i$ совпадает с линейным преобразованием $x_i \rightarrow \tilde{x}_i$:

$$\tilde{x}_i = \sum_{j=1}^n c_{ji} x_j, \quad (3.2.10)$$

в чем легко убедиться, приняв общее число обобщенных молей за единицу:

$$\sum_{i=1}^n \tilde{m}_i = 1.$$

Введем «обобщенные химические потенциалы» $\tilde{\mu}_i$, определив их из соотношения

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \tilde{\mu}_i d\tilde{m}_i \quad (3.2.11)$$

(S и G – соответственно, энтропия и энергия Гиббса), то есть:

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \tilde{m}_i} \right)_{P,T} \quad (3.2.12)$$

Связь между химическими потенциалами и величинами $\tilde{\mu}_i$ легко установить, исходя из соотношений (3.2.7) и (3.2.12):

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial m_i} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial G}{\partial \tilde{m}_j} \frac{\partial \tilde{m}_j}{\partial m_i} = \sum_{j=1}^n \tilde{\mu}_j c_{ij}, \quad (3.2.13)$$

Отметим, что в силу линейного характера преобразования, отвечающего соотношению (3.2.7), энергия Гиббса остается однородной функцией первой степени относительно обобщенных чисел молей \tilde{m}_j и может быть представлена в следующем интегральном виде:

$$G = \sum_{i=1}^n \tilde{m}_i \tilde{\mu}_i, \quad (3.2.14)$$

а для мольной энергии Гиббса справедливо:

$$g = \sum_{i=1}^n \tilde{x}_i \tilde{\mu}_i. \quad (3.2.15)$$

Из (3.2.11) и (3.2.14) для изотермо-изобарических условий следует уравнение

$$\sum_{i=1}^n \tilde{m}_i d\tilde{\mu}_i = 0 \quad (3.2.16)$$

– результат преобразований Лежандра, являющийся аналогом уравнения Гиббса-Дюгема при $T, P = const$. Для частных производных будут выполнены равенства:

$$\sum_{i=1}^n \tilde{m}_i \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{m}_j} \right) = 0 \quad (3.2.17)$$

или, с учетом соотношений взаимности:

$$\sum_{i=1}^n \tilde{m}_i \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial \tilde{m}_i} \right) = 0. \quad (3.2.18)$$

Эти же соотношения могут быть записаны через обобщенные мольные доли веществ:

$$\sum_{i=1}^n \tilde{x}_i \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{x}_j} = 0, \quad (3.2.19)$$

$$\sum_{i=1}^n \tilde{x}_i \frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial \tilde{x}_i} = 0. \quad (3.2.20)$$

Соотношение (3.2.19) отвечает изменению состояния при постоянстве чисел обобщенных молей всех веществ, кроме вещества j , а соотношение (3.2.20) связывает частные производные химического потенциала данного вещества (j) по обобщенным молям всех веществ. Эти соотношения также являются аналогами частных форм уравнения Гиббса-Дюгема при $T, P = const$ [124].

Дифференцирование g по независимым переменным состава \tilde{x}_i ($i = 1, 2, \dots, n-1$) приводит к соотношению

$$\frac{\partial g}{\partial \tilde{x}_i} = \tilde{\mu}_i - \tilde{\mu}_n. \quad (3.2.21)$$

Для этих частных производных введем обозначения, подобные (3.2.2):

$$\tilde{g}_{ii} = \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{x}_i} - \frac{\partial \tilde{\mu}_n}{\partial \tilde{x}_i} \text{ и } \tilde{g}_{ij} = \tilde{g}_{ji} = \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{x}_j} - \frac{\partial \tilde{\mu}_n}{\partial \tilde{x}_j} = \frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial \tilde{x}_i} - \frac{\partial \tilde{\mu}_n}{\partial \tilde{x}_i} \quad (3.2.22)$$

Характер линейного преобразования (3.2.7) дает возможность записать условия устойчивости [122] непосредственно в терминах производных от обобщенных мольных долей \tilde{x}_i . В случае системы из трех веществ получим:

$$\begin{vmatrix} \tilde{g}_{11} & \tilde{g}_{12} \\ \tilde{g}_{21} & \tilde{g}_{22} \end{vmatrix} \geq 0, \quad \tilde{g}_{11} \geq 0, \quad \tilde{g}_{22} \geq 0. \quad (3.2.23)$$

Соответственно, первое уравнение критической фазы (3.2.1) принимает вид:

$$\tilde{D} = \begin{vmatrix} \tilde{g}_{11} & \tilde{g}_{12} \\ \tilde{g}_{21} & \tilde{g}_{22} \end{vmatrix} = 0. \quad (3.2.24)$$

Теперь преобразуем в терминах обобщенных мольных долей условие химического равновесия

$$\sum_{i=1}^n v_i \mu_i = 0, \quad (3.2.25)$$

записав его с учетом (3.2.13) следующим образом:

$$\sum_{i=1}^n v_i \sum_{j=1}^n \tilde{\mu}_j c_{ij} = \sum_{j=1}^n \tilde{\mu}_j \sum_{i=1}^n v_i c_{ij} = 0. \quad (3.2.26)$$

Введем обозначения: $\tilde{v}_j \equiv \sum_{i=1}^n v_i c_{ij}$. Тогда условие химического равновесия (3.2.26)

принимает вид

$$\sum_{j=1}^n \tilde{v}_j \tilde{\mu}_j = 0, \quad (3.2.27)$$

совпадающий с условиями химического равновесия в обычных переменных.

Для лучшей иллюстрации результатов вновь ограничимся химическими реакциями в системах их трех веществ (тройные системы) с расслаиванием жидкой фазы. В общем случае химическому равновесию в таких системах при заданных температуре и давлении отвечает кривая в концентрационном треугольнике, соединяющая точки составов двух чистых реагирующих веществ, то есть две вершины треугольника. В области расслаивания кривая химического равновесия совпадает с так называемой уникальной реакционной нодой жидкость-жидкость (unique reactive tie-line) [37, 38, 43, 103, 134]. При изменении внешних параметров (например, температуры) эта нода может смещаться к критической точке. В этом случае реализуется совместное химическое равновесие и критическое состояние. Предложенная ранее краткая предварительная классификация таких диаграмм охватывает, преимущественно, обычные для практики системы [38, 135]. Общий теоретический термодинамический анализ при этом не проводился. Рассмотрим ряд особенностей поведения тройных систем жидкость-жидкость с химическим взаимодействием веществ в окрестности критического состояния, основываясь на вышеприведенных соотношениях.

При смещении химического равновесия реакции (3.2.4)

$$v_1 R_1 + v_2 R_2 + v_3 R_3 = 0.$$

из (3.2.27) следует очевидное условие:

$$\sum_{i=1}^3 \tilde{v}_i \tilde{\mu}_i = 0. \quad (3.2.28)$$

Для совместного решения этого уравнения и уравнения критической фазы удобно выразить условие (3.2.28) через величины \tilde{g}_{ij} . Представим величины $\tilde{\mu}_i$ как функции независимых переменных \tilde{x}_1 и \tilde{x}_2 (при $T, P = const$):

$$d\tilde{\mu}_i = \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{x}_1} d\tilde{x}_1 + \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{x}_2} d\tilde{x}_2. \quad (3.2.29)$$

Тогда уравнение (3.2.28) принимает вид

$$\left(\tilde{v}_1 \frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial \tilde{x}_1} + \tilde{v}_2 \frac{\partial \tilde{\mu}_2}{\partial \tilde{x}_1} + \tilde{v}_3 \frac{\partial \tilde{\mu}_3}{\partial \tilde{x}_1} \right) d\tilde{x}_1 + \left(\tilde{v}_1 \frac{\partial \tilde{\mu}_1}{\partial \tilde{x}_2} + \tilde{v}_2 \frac{\partial \tilde{\mu}_2}{\partial \tilde{x}_2} + \tilde{v}_3 \frac{\partial \tilde{\mu}_3}{\partial \tilde{x}_2} \right) d\tilde{x}_2 = 0$$

Выразив из (3.2.29) величины $\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{x}_j}$ и подставив их в уравнение (3.2.22), получим:

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial \tilde{x}_j} = (1 - \tilde{x}_j) \tilde{g}_{jj} - \sum_{i \neq j}^{n-1} \tilde{x}_i \tilde{g}_{ij}, \quad j = 1, 2, \dots (n-1). \quad (3.2.30)$$

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \tilde{x}_j} = \tilde{g}_{ij} - \sum_{k=1}^{n-1} \tilde{x}_k \tilde{g}_{kj}, \quad (3.2.31)$$

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_n}{\partial \tilde{x}_j} = - \sum_{k=1}^{n-1} \tilde{x}_k \tilde{g}_{kj}. \quad (3.2.32)$$

Используя уравнения (3.2.30) – (3.2.32), получим из (3.2.29):

$$[\tilde{g}_{11}(\tilde{v}_1 - \tilde{x}_1 \Delta \tilde{v}) + \tilde{g}_{12}(\tilde{v}_2 - \tilde{x}_2 \Delta \tilde{v})] d\tilde{x}_1 + [\tilde{g}_{22}(\tilde{v}_2 - \tilde{x}_2 \Delta \tilde{v}) + \tilde{g}_{12}(\tilde{v}_1 - \tilde{x}_1 \Delta \tilde{v})] d\tilde{x}_2 = 0 \quad (3.2.33)$$

где $\Delta\tilde{v} = \sum_{i=1}^3 \tilde{v}_i$. Отметим, что при сохранении чисел молей в ходе реакции (то есть когда $\sum_{i=1}^3 \nu_i = 0$) сумма $\sum_{i=1}^3 \tilde{v}_i$, в отличие от обычных стехиометрических коэффициентов, необязательно равна нулю. Уравнение (3.2.33) является уравнением изотермо-изобарической кривой химического равновесия тройной реакционной системы в обобщенных концентрационных переменных.

Очевидно, что для дифференциала внутренней энергии в данных переменных также справедливо

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \tilde{\mu}_i d\tilde{m}_i . \quad (3.2.34)$$

Следовательно, при записи фундаментальных уравнений в переменных \tilde{m}_i условия термического и механического равновесий, как и следовало ожидать, имеют обычную форму, а условие равновесия относительно диффузии выполнено в терминах обобщенных химических потенциалов $\tilde{\mu}_i$.

Применим условие (3.2.23) для анализа поведения химически реагирующих систем в окрестности критических точек двухфазных равновесий жидкость-жидкость. Определим характер линейного ортогонального преобразования (3.2.7) таким образом, чтобы оно приводило вещественную симметричную матрицу $\left\| \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j} \right\| \equiv \left\| \tilde{g}_{ij} \right\|$ к диагональному виду. Это, согласно [136], всегда возможно. Разложим функции \tilde{g}_{ij} в ряд в окрестности критической точки. Величины, относящиеся к критическому состоянию, будем обозначать верхним индексом "о". Тогда, в силу диагональности матрицы $\left\| \tilde{g}_{ij} \right\|$ ($\tilde{g}_{ij} = 0$ при $i \neq j$), получим

$$\tilde{g}_{11} = \tilde{g}_{11}^o + \tilde{g}_{111}^o d\tilde{x}_1 + \tilde{g}_{112}^o d\tilde{x}_2 + \frac{1}{2} (\tilde{g}_{1111}^o d\tilde{x}_1^2 + 2\tilde{g}_{1112}^o d\tilde{x}_1 d\tilde{x}_2 + \tilde{g}_{1122}^o d\tilde{x}_2^2) + \dots, \quad (3.2.35)$$

$$\tilde{g}_{12} = \tilde{g}_{112}^o d\tilde{x}_1 + \tilde{g}_{122}^o d\tilde{x}_2 + \frac{1}{2} (\tilde{g}_{1112}^o d\tilde{x}_1^2 + 2\tilde{g}_{1122}^o d\tilde{x}_1 d\tilde{x}_2 + \tilde{g}_{1222}^o d\tilde{x}_2^2) + \dots, \quad (3.2.36)$$

$$\tilde{g}_{22} = \tilde{g}_{22}^o + \tilde{g}_{122}^o d\tilde{x}_1 + \tilde{g}_{222}^o d\tilde{x}_2 + \frac{1}{2} (\tilde{g}_{1122}^o d\tilde{x}_1^2 + 2\tilde{g}_{1222}^o d\tilde{x}_1 d\tilde{x}_2 + \tilde{g}_{2222}^o d\tilde{x}_2^2) + \dots, \quad (3.2.37)$$

где \tilde{g}_{ijk} и \tilde{g}_{ijkl} – первые и вторые производные величин \tilde{g}_{ij} по \tilde{x}_k и \tilde{x}_l ($k, l = 1, 2$). Для критической фазы определитель в (3.2.23) имеет нулевое значение. Таким образом, в результате диагонализации матрицы устойчивости $\left\| \tilde{g}_{ij} \right\|$ уравнения критической фазы принимают вид:

$$\begin{vmatrix} \tilde{g}_{11}^o & 0 \\ 0 & \tilde{g}_{22}^o \end{vmatrix} = 0, \quad \tilde{g}_{11}^o \geq 0, \quad \tilde{g}_{22}^o \geq 0. \quad (3.2.38)$$

Как следует из (3.2.38), в критической точке диагональная матрица $\left\| \tilde{g}_{ij} \right\|$ должна быть вырождена. Рассмотрим сначала случай однократного вырождения матрицы устойчивости, когда одна из величин $-\tilde{g}_{11}^o$ или \tilde{g}_{22}^o принимает нулевое значение. Оба варианта тождественны, поэтому достаточно рассмотреть случай

$$\tilde{g}_{11}^o = 0, \quad \tilde{g}_{22}^o > 0. \quad (3.2.39)$$

Тогда, как было показано в [128, 132],

$\tilde{g}_{111}^o = 0$. Поэтому, подставив (3.2.35) – (3.2.37) в (3.2.33) получим, с точностью до бесконечно малых первого порядка:

$$\tilde{g}_{22}^o (\tilde{v}_2 - \tilde{x}_2^o \Delta\tilde{v}) d\tilde{x}_2 = 0. \quad (3.2.40)$$

Так как $\tilde{g}_{22}^o > 0$ и, в общем случае, $\tilde{v}_2 - \tilde{x}_2^o \Delta\tilde{v} \neq 0$, то, следовательно:

$$d\tilde{x}_2 = 0. \quad (3.2.41)$$

Последнее равенство означает, что в случае однократного вырождения матрицы устойчивости касательная к кривой химического равновесия в окрестности критической точки параллельна координатной оси $O\tilde{x}_1$. Будем принимать, что критическая точка находится в начале координат: это может быть достигнуто за счет параллельного переноса координатных осей, что не ограничивает общности приведенных и дальнейших выводов. Очевидно, что тогда касательная к кривой химического равновесия в окрестности критической точки просто совпадает с координатной осью $O\tilde{x}_1$. В работах [130-133] были определены формы бинодалей двухфазных равновесий при однократном и полном вырождениях матрицы устойчивости в окрестности критических точек. Используем эти результаты для анализа поведения кривой химического равновесия [137]. Варианты для случая однократного вырождения матрицы устойчивости представлены на Рис. 3.2.1. Так как рассматривается малая окрестность критической точки, достаточно рассмотреть расположение касательных к искомым кривым (химического равновесия и бинодали).

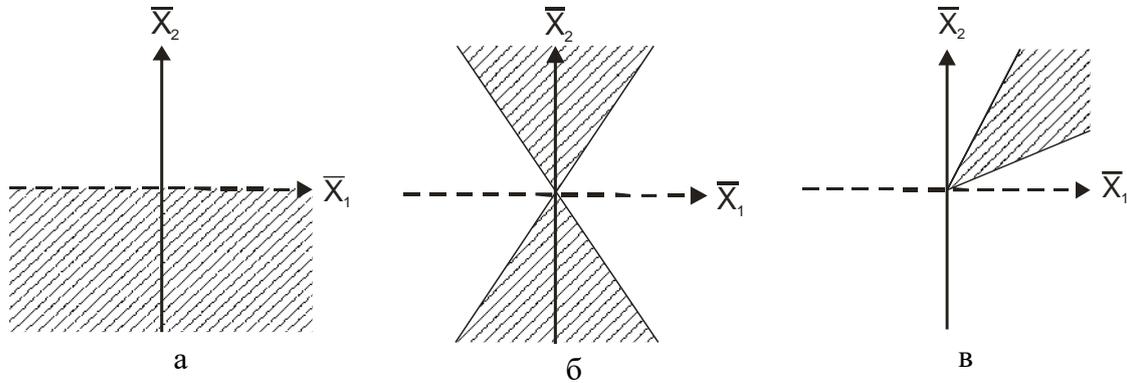


Рис. 3.2.1. Схематическое изображение хода кривой химического равновесия в тройной системе с химической реакцией (однократное вырождение матрицы устойчивости) в окрестности критической точки. Гетерогенная область заштрихована. Представлены касательные к бинодали (сплошные линии) и к кривой химического равновесия (пунктирные линии).

Очевидно, что только вид бинодали на Рис. 3.2.1а отвечает их обычному расположению – «гладкая бинодаль» [130, 133]. Расположение бинодалей на Рис. 3.2.1б (две области с точкой излома) и на Рис. 3.2.1в (область с точкой возврата) теоретически возможно [130, 133], но только в случае гладкой бинодали имеет место касание бинодали и кривой химического равновесия.

Рассмотрим случай полного вырождения матрицы устойчивости. В этом случае $\tilde{g}_{11}^o = \tilde{g}_{22}^o = 0$ и, как было показано в [131], $\tilde{g}_{ijk}^o = 0$ ($i, j, k = 1, 2$). Тогда, после подстановки выражений (3.2.35) – (3.2.37) в уравнение (3.2.33) с учетом бесконечно малых третьего порядка, получим

$$(\tilde{g}_{1111}^o\alpha_1 + \tilde{g}_{1112}^o\alpha_2)d\tilde{x}_1^3 + 3(\tilde{g}_{1112}^o\alpha_1 + \tilde{g}_{1122}^o\alpha_2)d\tilde{x}_1^2d\tilde{x}_2 + 3(\tilde{g}_{1122}^o\alpha_1 + \tilde{g}_{1222}^o\alpha_2)d\tilde{x}_1d\tilde{x}_2^2 + (\tilde{g}_{1222}^o\alpha_1 + \tilde{g}_{2222}^o\alpha_2)d\tilde{x}_2^3 = 0, \quad (3.2.42)$$

где $\alpha_1 \equiv \tilde{v}_1 - \tilde{x}_1^o\Delta\tilde{v}$, $\alpha_2 \equiv \tilde{v}_2 - \tilde{x}_2^o\Delta\tilde{v}$. Уравнение (3.2.42) можно привести к кубическому уравнению относительно $\frac{d\tilde{x}_2}{d\tilde{x}_1}$, то есть величине, определяющей положение касательной к кривой химического равновесия в критической точке:

$$\begin{aligned}
 & (\tilde{g}_{1222}^o \alpha_1 + \tilde{g}_{2222}^o \alpha_2) \left(\frac{d\tilde{x}_2}{d\tilde{x}_1} \right)^3 + 3(\tilde{g}_{1122}^o \alpha_1 + \tilde{g}_{1222}^o \alpha_2) \left(\frac{d\tilde{x}_2}{d\tilde{x}_1} \right)^2 + \\
 & + 3(\tilde{g}_{1112}^o \alpha_1 + \tilde{g}_{1122}^o \alpha_2) \frac{d\tilde{x}_2}{d\tilde{x}_1} + \tilde{v}_1 \tilde{g}_{1111}^o \alpha_1 + \tilde{v}_2 \tilde{g}_{1112}^o \alpha_2 = 0.
 \end{aligned} \tag{3.2.43}$$

Так как кубическое уравнение имеет либо один, либо три действительных корня, то, в случае полного вырождения матрицы устойчивости, возможно широкое многообразие взаимного расположения кривой химического равновесия и бинодальных кривых в непосредственной близости к критической точки. Варианты хода бинодалей в случае полного вырождения матрицы устойчивости, рассмотрены в [131]. Распределение действительных корней уравнения (3.2.43) можно представить следующим образом:

- 1) Один действительный корень, либо корень кратности три.
- 2) Два различных корня, один из которых имеет кратность два.
- 3) Уравнение имеет три различных действительных корня.

С физической точки зрения, случаи 1 – 3 соответствуют наличию одной, двух или трех ветвей кривой химического равновесия, имеющих разные направления вблизи критической точки. Другими словами, кривая химического равновесия претерпевает излом в критической точке и даже «разветвление». На Рис. 3.2.2 приведены примеры двух вариантов контакта кривой химического равновесия и бинодалей

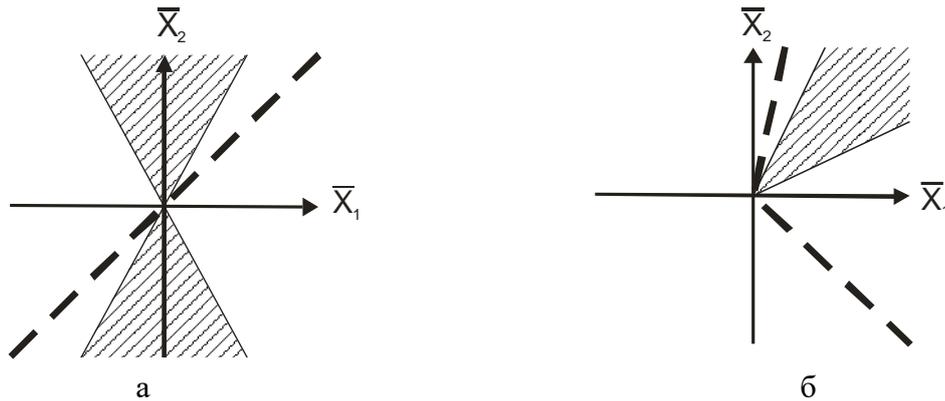


Рис. 3.2.2. Возможные случаи контакта кривой химического равновесия и бинодалей в окрестности критической точки в случае полного вырождения матрицы устойчивости. а – одна ветвь кривой химического равновесия (излома нет), б – две ветви (излом). Обозначения те же, что и на Рис. 3.2.1.

Отметим, что варианты однократного и полного вырождения матрицы устойчивости имеют качественное различие: если в случае однократного вырождения кривая химического равновесия и бинодаль могут касаться друг друга (один из возможных вариантов, Рис. 3.2.1а), то при полном вырождения касание уже не имеет места, а коэффициенты полученного кубического уравнения, и, следовательно, его корни, зависят не только от величин, определяемых положением критической точки (\tilde{g}_{ijkl}^o), но и от \tilde{v}_1 и \tilde{v}_2 , т. е. от параметров, характеризующих собственно химическую реакцию.

Вариант термодинамического анализа диаграмм состояния многокомпонентных систем жидкость-жидкость с химическим взаимодействием веществ и критическими фазами, представленный в данном параграфе, иллюстрирован на примере тройных систем, для которых экспериментальная информация ограничена; в литературе

представлены только теоретические работы [38, 43, 103, 134, 135]. В случае систем с б'ольшим числом компонентов приведение матрицы устойчивости к диагональному виду при введении соответствующих модифицированных концентрационных переменных, не встречает формальных затруднений. Вместе с тем, как уже указано, конечные соотношения оказываются достаточно громоздкими для приложения к конкретным экспериментальным данным. Поэтому далее результаты данного параграфа не обсуждаются. Тем не менее, представленный подход, при дополнительной модификации может быть перспективной основой термодинамического анализа критических явлений в химически реагирующих средах с произвольным числом компонентов.

3.3. Условия устойчивости многокомпонентных систем с химическим взаимодействием веществ, модифицированные уравнения спинодали и критической фазы

В настоящем параграфе рассматриваются некоторые аспекты описания систем с химическим взаимодействием, связанные с альтернативными подходами к анализу термодинамической устойчивости. Сначала будем основываться на подходе, предложенном ранее Жаровым в работе [10] для описания поведения систем с одной химической реакцией. Одной из особенностей этого подхода является применение других концентрационных переменных (не мольных долей). Фундаментальное уравнение для внутренней энергии U с учетом условия химического равновесия и одной химической реакции в этом случае имеет вид:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{n-1} \mu_i dr_i, \quad (3.3.1)$$

где T – абсолютная температура, S – энтропия, V – объем, P – давление, μ_i – химический потенциал вещества i , $r_i = m_i - v'_i m_n$, $v'_i = \frac{v_i}{v_n}$, $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial r_i} \right)_{S,V,r_{k \neq i}}$, v_i и v_n – вновь стехиометрические коэффициенты веществ i и n , m_i и m_n – количества веществ i и n . Как и в статье [10], рассматриваются не мольные, а массовые величины m_i (в кг). При этом химический потенциал определяется формулой $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial r_i} \right)_{S,V,r_{k \neq i}}$, а в

уравнении химической реакции

$$\sum_{i=1}^n v_i R_i = 0 \quad (3.3.2)$$

(где R_i – символы веществ i) и условиях химического равновесия,

$$\sum_{i=1}^n v_i \mu_i = 0 \quad (3.3.3)$$

коэффициент v_i равен «обычному» (при записи в молях веществ) стехиометрическому коэффициенту, умноженному на молекулярную массу вещества i . массы Это позволяет несколько упростить дальнейшие преобразования, с учетом закона сохранения массы. Отметим, что в частном случае реакций, протекающих с сохранением числа молей, все выводы также будут справедливы и для соотношений в мольных величинах. Переход к трансформированным переменным состава, α_i , может быть представлен в виде [10]:

$$\alpha_i = \frac{r_i}{\sum_{i=1}^{n-1} r_i} = x_i - v'_i x_n, \quad (3.3.4)$$

где x_i и x_n – вновь массовые (не мольные) доли веществ. Для суммы α_i , в соответствии с (3.3.4), выполняется известное условие [10]:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \alpha_i = 1. \quad (3.3.5)$$

Для исследования устойчивости относительно бесконечно малых изменений состояния при сохранении химического равновесия (условие (3.3.3)) будем предполагать справедливость интегральных соотношений для внутренней энергии, то есть применимость теоремы Эйлера для однородных функций первой степени. Так как

$$\sum_{i=1}^{n-1} r_i = m, \quad (3.3.6)$$

то

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^{n-1} \mu_i r_i. \quad (3.3.7)$$

Соответственно, условие устойчивости фазы относительно непрерывных изменений состояния может быть записано в виде

$$U' - T''S' + P''V' - \sum_{i=1}^{n-1} \mu_i'' r_i' > 0, \quad (3.3.8)$$

где индексами ' и '' обозначены «исходная фаза» и соседняя, бесконечно близкая по свойствам фаза (по Гиббсу – примыкающее состояние [122, 127]). После преобразований (3.3.8), аналогичных анализу устойчивости при отсутствии химических реакций, получим:

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V + \sum_{i=1}^{n-1} \Delta \mu_i \Delta r_i > 0, \quad (3.3.9)$$

где символ Δ указывает на разность соответствующих переменных в двух состояниях, например, $\Delta T = T'' - T'$, $\Delta V = V'' - V'$ и так далее. Важно, что в общем случае это точные бесконечно малые разности, то есть при разложении, например, в ряд Тейлора, учитываются бесконечно малые высших порядков (второго, третьего, четвертого и так далее). Соотношение (3.3.9) является необходимым и достаточным условием устойчивости химически равновесной системы относительно возмущений, не связанных с нарушением химического равновесия. Очевидно, что оно отличается от классического условия устойчивости последней суммой, включающей не n , а $n-1$ пару переменных, что связано с условием сохранения химического равновесия. Из (3.3.9) для второй вариации внутренней энергии $\delta^2 U$, то есть при возможности пренебречь бесконечно малыми высших порядков, следует достаточное условие устойчивости, $\delta^2 U > 0$. Это условие, как и в случае систем без реакций, может быть представлено как положительно определенная квадратичная форма приращений экстенсивных параметров. Отметим, что здесь мы используем символ δ , что указывает не на конкретное изменение, а на любые виртуальные вариации величины U , которым должна удовлетворять устойчивая система.

Из уравнений (3.3.1) и (3.3.7) также следует, после известных преобразований контактной геометрии (преобразования Лежандра) [138], соотношение, являющееся модификацией уравнения Гиббса – Дюгема:

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^{n-1} r_i d\mu_i = 0. \quad (3.3.10)$$

Для простоты и наглядности дальнейших выводов рассмотрим систему из трех веществ при условии постоянства энтропии и объема ($S = \text{const}$, $V = \text{const}$). В этом случае

$$\delta^2 U = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} \right) (\delta r_1)^2 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_2} \right) \delta r_1 \delta r_2 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \right) (\delta r_2)^2 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_1} \right) \delta r_2 \delta r_1 > 0.$$

Соответственно, по теореме Сильвестра, для этой квадратичной формы

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial r_2} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial r_1} & \frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \end{vmatrix} > 0, \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} > 0, \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} > 0. \quad (3.3.11)$$

В случае тройной системы без реакций детерминант в условиях устойчивости (при $S = \text{const}$, $V = \text{const}$) может быть преобразован следующим образом:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} & \frac{\partial \mu_1}{\partial m_3} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} & \frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} & \frac{\partial \mu_2}{\partial m_3} \\ \frac{\partial \mu_3}{\partial m_1} & \frac{\partial \mu_3}{\partial m_2} & \frac{\partial \mu_3}{\partial m_3} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \right)_{m_2, m_3} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} \right)_{\mu_1, m_3} \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial m_3} \right)_{\mu_1, \mu_2} > 0. \quad (3.3.12)$$

Представление формы условий устойчивости через произведение производных (правая часть равенства (3.3.12)) сравнительно редко применяется при термодинамическом анализе, в сравнении с традиционной матричной формой. Такое условие было приведено Гиббсом в своей знаменитой работе [122], однако, без конкретного аналитического представления (см. [122], стр. 114). Анализу преобразований, приводящих к подобному представлению определителя для общего случая многокомпонентной системы, посвящен ряд работ [139], в том числе, с использованием аппарата контактной геометрии [140-142]. Следуя [139], переход от матричной формы в (3.3.11) может быть иллюстрирован следующими простыми преобразованиями. Найдем производную $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \right)_{\mu_1}$, исходя из системы уравнений

$$\begin{cases} d\mu_1 = \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} dr_1 + \frac{\partial \mu_1}{\partial r_2} dr_2 \\ d\mu_2 = \frac{\partial \mu_2}{\partial r_1} dr_1 + \frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} dr_2 \end{cases},$$

$$(dr_2)_{\mu_1} = \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} & 0 \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial r_1} & (d\mu_2)_{\mu_1} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial r_2} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial r_1} & \frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \end{vmatrix}} = \frac{\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} (d\mu_2)_{\mu_1}}{D}, \quad (3.3.13)$$

где символом D обозначен знаменатель в уравнении (3.3.13). Отсюда непосредственно следует

$$\left(\frac{d\mu_2}{dr_2} \right)_{\mu_1} = \frac{D}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} \right)_{r_2}}.$$

То есть

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} \right)_{r_2} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \right)_{\mu_1} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} \right)_{r_2} \frac{D}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} \right)_{r_2}},$$

откуда

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial r_2} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial r_1} & \frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} \right)_{r_2} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \right)_{\mu_1} > 0. \quad (3.3.14)$$

Эта формула легко обобщается на случай многокомпонентных систем с реакцией (3.3.2), аналогично работе [139]. В краткой форме этот результат может быть представлен в виде

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} & \dots & \frac{\partial \mu_1}{\partial r_{n-1}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \mu_{n-1}}{\partial r_{n-1}} & \dots & \frac{\partial \mu_{n-1}}{\partial r_{n-1}} \end{vmatrix} = \prod_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial r_i} \right)_{\mu_{j=1, \dots, i-1}, r_{k=i+1, \dots, n-1}} > 0 \quad (3.3.15)$$

При переходе к концентрационным переменным уравнение (3.3.1), с учетом условий (3.3.5) и (3.3.6), а также уравнения (3.3.10), преобразуется к виду

$$du = Tds - Pdv + \sum_{i=1}^{n-2} \frac{\partial u}{\partial \alpha_i} d\alpha_i = Tds - Pdv + \sum_{i=1}^{n-2} (\mu_i - \mu_{n-1}) d\alpha_i$$

где строчные буквы u , s и v – символы параметров, отнесенных к единице массы («удельные» величины). Соответственно, квадратичная форма $\delta^2 u > 0$ включает меньшее число слагаемых. Для наглядности рассмотрим систему из четырех веществ и вновь закрепим s и v ; производные $\frac{\partial u}{\partial \alpha_i}$ обозначим символом u_i . Тогда условие

устойчивости принимает вид

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial u_1}{\partial \alpha_2} \\ \frac{\partial u_2}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial u_2}{\partial \alpha_2} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u_1}{\partial \alpha_1} \right)_{\alpha_2} \cdot \left(\frac{\partial u_2}{\partial \alpha_2} \right)_{\alpha_1} > 0.$$

Так как при сохранении числа молей в ходе реакции, например, $R_1 + R_2 = R_3 + R_4$, со стехиометрией процессов этерификации [9, 143], соотношения, записанные в массовых единицах (в kg), будут справедливы и в мольных единицах. Соответственно, трансформированные концентрационные переменные, α_i , могут быть отнесены к мольным величинам (мольным долям x_i):

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= x_1 + x_4 \\ \alpha_2 &= x_2 + x_4 \\ \alpha_3 &= x_3 - x_4 \end{aligned} \right\},$$

На границе устойчивости (3.3.14), а также (3.3.15), обращается в нуль. Равенство нулю детерминанта устойчивости в случае систем без реакций подробно рассматривается в литературе [124, 126, 127, 144]. Известно, что при достижении границы устойчивости именно детерминант обращается в нуль, а не его диагональные элементы, миноры $\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}$

и $\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2}$ в (3.3.14). Этот математический вывод, естественно, может быть распространен на рассматриваемый случай системы с химической реакцией (при сохранении химического равновесия). В связи с формой (3.3.14) и (3.3.15) возникает вопрос об условиях границы устойчивости, определяемой правой частью равенства. Покажем, что при достижении указанной границы первой обращается в нуль вторая из производных, $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \right)_{\mu_1}$ в (3.3.14). Действительно, первая из производных, $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} \right)_{r_2}$, представляет собой диагональный минор определителя в (3.3.14). Соответственно, уравнением границы устойчивости (спинодали) является равенство

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \right)_{\mu_1} = 0. \quad (3.3.16)$$

Приведенный результат обобщается на случай произвольного числа веществ и независимых параметров, как следствие (3.3.15). При этом следует иметь в виду, что должны быть рассмотрены производные интенсивных величин, так как в основу выводов положено фундаментальное уравнение для внутренней энергии. Кроме того, как указано в [127], экстенсивные параметры могут меняться и при постоянстве интенсивных величин (например, изменение общей массы). В общем случае граница устойчивости может быть представлена через производные любой интенсивной величины по экстенсивной. Например, одно из условий

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1}\right)_{T, V, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_{n-1}} = 0 \quad (3.3.17)$$

одновременно означает, что на границе устойчивости выполняется известное условие (для систем без реакций [127]):

$$dT = dP = d\mu_1 = d\mu_2 = \dots = 0,$$

то есть и в данном случае (при сохранении химического равновесия) на границе устойчивости, при пренебрежении бесконечно малыми высших порядков, устанавливается безразличное (нейтральное) равновесие [127]. Отметим, что в равенстве (3.3.16) и других аналогичных условиях (3.3.17) закрепляются все независимые интенсивные параметры, кроме одного, в данном случае, V , а не P . Это связано с известными термодинамическими ограничениями, вытекающими из уравнения Гиббса–Дюгема (3.3.10).

Полученные результаты следует отнести к альтернативным формулировкам условий термодинамической устойчивости систем с химическим взаимодействием компонентов (при сохранении химического равновесия). Иными словами, рассмотрена устойчивость химически равновесных систем относительно нехимических возмущений [98]. Особенностью рассмотренных форм условий устойчивости является их анализ не только на основе матрицы устойчивости, но и как результат преобразования детерминанта устойчивости в произведение частных производных интенсивных параметров [145]. Эта модификация условий устойчивости дает возможность представить в новой форме и границы устойчивости, фактически, уравнение спинодали в химически равновесных системах и первое уравнение критической фазы. Результаты могут иметь определенную значимость для развития теории устойчивости, включая исследования критических состояний многокомпонентных систем.

3.4. О границе устойчивости

Как известно, критическое состояние принадлежит одновременно бинадали и спинодали, соответственно, первое уравнение критической фазы может быть представлено как уравнение границы устойчивости относительно непрерывных изменений состояния. Поэтому анализ границы устойчивости одновременно является исследованием свойств критического состояния. Хотя условия термодинамической устойчивости хорошо изучены, в равной степени, в физико-химическом и математическом отношении, некоторые положения теории, как будет показано ниже, требуют уточнения. В частности, одной из проблем, с нашей точки зрения, вызывающей некоторые вопросы, является анализ границ термодинамической устойчивости. Эти выводы были сделаны в рамках нашей работы, в ходе анализа уравнений критической фазы [146]. Рассмотрим эти аспекты более подробно.

Включение представления об устойчивости в аппарат общей термодинамики во многом связано с работами Гиббса, заслугой которого является и само определение термодинамического равновесия и его устойчивости [122]. Исходные положения термодинамической теории формально совпадают с представлениями о равновесии и устойчивости в аналитической механике, точнее, с экстремальными принципами механики. Основное отличие термодинамического анализа устойчивости связано с привлечением следствий второго начала термодинамики как для формулировки

собственно критериев устойчивости, так и для частных выводов, важных физико-химических результатов.

Очевидным условием границы устойчивости, является равенство нулю выражения, являющегося, по Гиббсу, критерием устойчивости [122]. Далее мы будем рассматривать условие устойчивости относительно непрерывных изменений состояния, то есть бесконечно малых изменений. Такое ограничение, как указывается, например, в [126], позволяет получить более общие выводы, так как включает исследование устойчивости как стабильных, так и метастабильных состояний. В противном случае анализ метастабильных состояний, по их определению, требует привлечения данных о пределах, внутри которых указанные состояния существуют. Кроме того, достаточно рассмотреть устойчивость гомогенных состояний: их анализ легко распространяется на гетерогенные состояния, с некоторыми дополнительными нюансами [127]. В достаточно общем виде это условие устойчивости, следуя Гиббсу [122], может быть представлено в виде

$$U'' - \sum_i X_i' Y_i'' > 0, \quad (3.4.1)$$

где U – внутренняя энергия, X_i – интенсивный параметр, Y_i – сопряженный экстенсивный параметр, величины с одним штрихом относятся к состоянию, исследуемому на устойчивость, с двумя штрихами – к соседнему виртуальному состоянию. Подчеркнем, что в отличие от ряда исследований, например, [122, 126, 127], в которых считается, что соседнее состояние – это реальное бесконечно близкое состояние, мы не вносим подобных ограничений на виртуальное состояние. По-видимому, это больше соответствует исходной идее Гиббса о критерии устойчивости [122]. Отметим также, что в формуле (3.4.1), как и в других исследованиях устойчивости, включая [122], принимается справедливость интегральных форм фундаментальных уравнений, что является определенным известным ограничением (применимость теоремы Эйлера об однородных функциях). Также исключается случай равновесия между исходной и виртуальной фазами, то есть соответствующего фазового равновесия. Для простоты и наглядности далее ограничимся «стандартным набором» термодинамических параметров и представим (3.4.1) в эквивалентных формах [122]:

$$U'' - U' > T'(S'' - S') - P'(V'' - V') + \mu_1'(m_1'' - m_1') + \dots + \mu_n'(m_n'' - m_n') \quad (3.4.2)$$

или

$$-T'S'' + P'V'' - \mu_1'm_1'' - \dots - \mu_n'm_n'' + T''S'' - P''V'' + \mu_1''m_1'' + \dots + \mu_n''m_n'' > 0, \quad (3.4.3)$$

Отметим, что давление в формуле (3.4.1) должно быть представлено как $(-P)$, то есть со знаком минус.

Уравнение (3.4.3) преобразуется к известному виду [127]:

$$(T'' - T')S'' - (P'' - P')V'' + (\mu_1'' - \mu_1')m_1'' + \dots + (\mu_n'' - \mu_n')m_n'' > 0, \quad (3.4.4)$$

фактически совпадающему с одним из условий устойчивости Гиббса [147]. Так как разности в скобках в (3.4.4) – бесконечно малые точные разности, то пренебрегая бесконечно малыми высших порядков, перейдем к дифференциалам и запишем:

$$S''dT - V''dP + m_1''d\mu_1 + \dots + m_n''d\mu_n \geq 0. \quad (3.4.5)$$

Знак \geq в формуле (3.4.5) появился из-за того, что, в отличие от (3.4.4), в формуле (3.4.5) не учитывается вклад бесконечно малых высших порядков. В результате (3.4.5)

является только необходимым условием устойчивости фазы (') относительно непрерывных изменений состояния.

Очевидно, что левая часть (3.4.5) по форме совпадает с левой частью уравнения Гиббса-Дюгема [124, 126]:

$$SdT - VdP + m_1d\mu_1 + \dots + m_nd\mu_n = 0. \quad (3.4.6)$$

Тем не менее, различие (3.4.5) и (3.4.6) вполне очевидно. Формула (3.4.5), как и формула (3.4.4), характеризует виртуальное возмущение состояния, которое в общем случае не является равновесным. Формула же (3.4.6) относится к равновесному изменению состояния. Соответственно, анализ устойчивости не может быть проведен на основе условия (3.4.6). В литературе этот важный момент остается без внимания, что приводит к существенным неточностям, или же к сведению условий устойчивости к частному случаю. Например, в книге [124, глава 15, параграф 14] приводится вывод и заключение об обнулении детерминанта устойчивости (при $T, P = const$) - частные производные в якобиане вычисляются из уравнения Гиббса – Дюгема. Очевидно, что в этом случае рассматривается частный случай равновесного смещения. Предварительно также отметим, что уравнение (3.4.6) вполне совместимо с одним из условий границы устойчивости, рассмотренным Гиббсом, а именно, соотношением, определяющим нейтральное равновесие [122, 127]:

$$dT = dP = d\mu_1 = \dots d\mu_n = 0. \quad (3.4.7)$$

Другой важный аспект анализа устойчивости термодинамической системы связан с введением или выбором параметра, позволяющего исключить изменения, связанные с увеличением/уменьшением только массы системы, а не ее состояния, то есть интенсивных параметров. Таким «масштабным фактором» [144] может являться, например, объем или общая масса системы [122]. Подобное выделение одного из параметров (в случае объема) при анализе устойчивости на основе формул (3.4.3 – 3.4.5), очевидно, является излишним, так как в этих соотношениях все экстенсивные параметры и так закреплены. Тем не менее, во всех известных нам изданиях, например, [122, 126, 127], при рассмотрении устойчивости вводится, в том или ином виде, указанный «масштабный фактор», возможно, для того чтобы обойти условие «обнуления» детерминанта. Также не вполне ясно, что имел в виду Гиббс, обсуждая условие устойчивости

$$\Delta U > T\Delta S - P\Delta V + \mu_1\Delta m_1 + \dots + \mu_n\Delta m_n \quad (3.4.8)$$

(формула (145) в [122], стр. 106) и утверждая, что «если изменяется только количество вещества в теле, которое определяет значение переменных, а не фаза тела, то значение левой части (145) будет, очевидно, равно нулю» ([123], стр. 110). В подлиннике ([122], стр. 106): «If only the quantity of the body which determines the value of the variables should vary and not its phase, the value of the first member of (145) would evidently be zero». Очевидно, что значение левой части (3.4.8), то есть изменение внутренней энергии системы, при изменении ее массы не будет равно нулю, а будет также меняться. Здесь, как и ранее, формулы из работ Гиббса приводятся в соответствии с современными обозначениями.

Как мы уже отметили выше, детерминант, определяющий устойчивость, в соответствии с условием $\delta^2 U > 0$, то есть гессиян (для выбранной нами выше совокупности $n + 2$ пар параметров)

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial Y_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_1 \partial Y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_1 \partial Y_{n+2}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial Y_2 \partial Y_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_2 \partial Y_{n+2}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{n+2} \partial Y_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{n+2} \partial Y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{n+2}^2} \end{vmatrix} > 0 \quad (3.4.9)$$

в общем случае не равен нулю, так как входящие в него производные берутся при возмущении равновесия и, соответственно, не связаны соотношениями

$$\left. \begin{aligned} Y_1 \frac{\partial^2 U}{\partial Y_1^2} + Y_2 \frac{\partial^2 U}{\partial Y_1 \partial Y_2} + \cdots + Y_{n+2} \frac{\partial^2 U}{\partial Y_1 \partial Y_{n+2}} &= 0 \\ Y_1 \frac{\partial^2 U}{\partial Y_2 \partial Y_1} + Y_2 \frac{\partial^2 U}{\partial Y_2^2} + \cdots + Y_{n+2} \frac{\partial^2 U}{\partial Y_2 \partial Y_{n+2}} &= 0 \\ \vdots & \\ Y_1 \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{n+2} \partial Y_1} + Y_2 \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{n+2} \partial Y_2} + \cdots + Y_{n+2} \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{n+2}^2} &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (3.4.10)$$

являющимися следствиями уравнения Гиббса – Дюгема

$$Y_1 d \frac{\partial U}{\partial Y_1} + Y_2 d \frac{\partial U}{\partial Y_2} + \cdots + Y_{n+2} d \frac{\partial U}{\partial Y_{n+2}} = 0. \quad (3.4.11)$$

Именно частные варианты соотношений (3.4.10) были применены в [124] при доказательстве также для частных случаев ($T, P = const$) тождественного равенства нулю определителя квадратичной формы приращений экстенсивных параметров.

Соответственно, так как первым обращается в нуль именно определитель (3.4.9), а не его миноры, границей устойчивости является равенство его нулю. Важно, что в приведенных выводах условие постоянства одного из параметров или их комбинации, например, суммарного количества веществ, не было использовано. Корректность результата очевидна и из того, что в (3.4.9) входят производные интенсивных величин (по экстенсивным параметрам).

Наконец, рассмотрим еще одно из условий границы устойчивости, получаемое при преобразовании детерминанта (3.4.9) в произведение частных производных

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial Y_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_1 \partial Y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_1 \partial Y_{n+2}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial Y_2 \partial Y_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_2 \partial Y_{n+2}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{n+2} \partial Y_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{n+2} \partial Y_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{n+2}^2} \end{vmatrix} = \prod_{i=1}^{n+2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial Y_i^2} \right) \frac{\partial U}{\partial Y_{j=1, \dots, i-1}}, \quad Y_{k=i+1, \dots, n+2} > 0 \quad (3.4.12)$$

Несмотря на то, что детерминант, как следует из (3.4.12), обращается в нуль при равенстве нулю любого из сомножителей, условию границы устойчивости должно соответствовать указанное равенство одного конкретного сомножителя.

Для большей наглядности рассмотрим бинарную систему, представив, кроме того, Y_1 и производные $\frac{\partial^2 U}{\partial Y_i^2}$ через конкретные переменные:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial m_1} & \frac{\partial T}{\partial m_2} \\ \frac{\partial(-P)}{\partial S} & \frac{\partial(-P)}{\partial V} & \frac{\partial(-P)}{\partial m_1} & \frac{\partial(-P)}{\partial m_2} \\ \frac{\partial \mu_1}{\partial S} & \frac{\partial \mu_1}{\partial V} & \frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial S} & \frac{\partial \mu_2}{\partial V} & \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} & \frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,m_1,m_2} \cdot \left(\frac{\partial(-P)}{\partial V} \right)_{T,m_1,m_2} \cdot \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \right)_{T,P,m_2} \cdot \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} \right)_{T,p,\mu_1} > 0 \quad (3.4.13)$$

Сомножитель $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} \right)_{T,p,\mu_1}$ в этом соотношении, на первый взгляд, равен нулю, в соответствии с уравнением Гиббса – Дюгема (3.4.6). Тем не менее, это не так, поскольку, как и ранее, рассматривается неравновесное виртуальное возмущение, для которого выполнено уравнение (3.4.5). Покажем, что равенство нулю именно указанной производной соответствует границе устойчивости.

Прежде всего отметим, что детерминант в (3.4.13) может быть представлен как произведение производных различным образом. Последовательность пар параметров не ограничена приведенной в соотношении (3.4.13). Например, очевидно, что

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,m_1,m_2} \cdot \left(\frac{\partial(-P)}{\partial V} \right)_{T,m_1,m_2} \cdot \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \right)_{T,P,m_2} \cdot \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} \right)_{T,p,\mu_1} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} \right)_{S,V,m_1} \cdot \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \right)_{S,V,\mu_2} \\ & \left(\frac{\partial(-P)}{\partial V} \right)_{S,\mu_1,\mu_2} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{P,\mu_1,\mu_2} \end{aligned} \quad (3.4.14)$$

Другие комбинации производных при преобразовании детерминанта (3.4.13) также возможны. При этом при условии $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} \right)_{T,p,\mu_1} = 0$ будут справедливы и другие

аналогичные условия, а именно:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} \right)_{T,p,\mu_1} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{P,\mu_1,\mu_2} = \left(\frac{\partial(-P)}{\partial V} \right)_{T,\mu_1,\mu_2} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} \right)_{T,P,\mu_2} = 0. \quad (3.4.15)$$

Как указывалось в работе Гиббса [122] и последующих исследованиях [127], соотношения (3.4.15) или их следствия являются, при пренебрежении бесконечно малыми высших порядков, условиями нейтрального равновесия. В этом случае (нейтральное равновесие) мы уже можем использовать результаты для равновесных изменений, например [37, 101, 141, 143, 148-153]:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_1, Y_2, \dots, Y_{i-1}, Y_{i+1}, \dots, Y_{n+1}, Y_{n+2}} \geq \left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_1, Y_2, \dots, Y_{i-1}, Y_{i+1}, \dots, Y_{n+1}, X_{n+2}} \geq \dots \geq \\ & \geq \left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_1, X_2, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_{n+2}} \left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_i} \right)_{X_1, X_2, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_{n+2}} = 0. \end{aligned} \quad (3.4.16)$$

Отметим, что в данном случае, с учетом предыдущего обсуждения, мы расширили варианты закрепления независимых параметров (в сравнении с [37, 101, 141, 143, 148-153]), включив в (3.4.16) условие $X_1, X_2, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_{n+2} = const$. Из неравенств (3.4.16) следует, что, в частности, для производных в соотношении (3.4.13) на границе устойчивости выполняются условия

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,m_1,m_2} &\geq \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P,\mu_1,\mu_2} = 0, \\
\left(\frac{\partial(-P)}{\partial V}\right)_{T,m_1,m_2} &\geq \left(\frac{\partial(-P)}{\partial V}\right)_{T,\mu_1,\mu_2} = 0, \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\right)_{T,P,m_2} \geq \\
&\geq \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\right)_{T,P,\mu_2} = 0.
\end{aligned} \tag{3.4.17}$$

Таким образом, мы доказали, что все сомножители в соотношении (3.4.16) будут больше последнего из них, $\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_2}\right)_{T,P,\mu_1}$, которое и определяет границу устойчивости.

Очевидно, что этот результат легко обобщается на случай произвольного числа термодинамических параметров. Во всех случаях условием границы устойчивости является равенство нулю детерминанта в формуле (3.4.13), или условие

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial Y_i^2}\right)_{\frac{\partial U}{\partial Y_1}, \frac{\partial U}{\partial Y_2}, \dots, \frac{\partial U}{\partial Y_{i-1}}, \frac{\partial U}{\partial Y_{i+1}}, \dots, \frac{\partial U}{\partial Y_{n+2}}} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial Y_i^2}\right)_{X_1, X_2, \dots, X_{i-1}, X_{i+1}, \dots, X_{n+2}} = 0.$$

Эти условия, в целом, совпадают с результатами Гиббса [122] и выводами последующих работ, например, [127], определяющих границу устойчивости как состояние нейтрального равновесия (при пренебрежении бесконечно малыми высших порядков). Отметим, что особые случаи, когда следует принимать во внимание вариации высших порядков, например, в критическом состоянии, требуют дополнительного анализа.

С нашей точки зрения, изложенный анализ границ устойчивости, которым отвечает и критическое состояние, дает более ясное и корректное представление о собственно условиях устойчивости. Действительно, неправомерно привлекать к анализу неравновесного виртуального возмущения соотношения, установленные для равновесного смещения, такие как уравнение Гиббса – Дюгема. Представленный вариант вывода условий границ устойчивости, предполагает уход от равновесия в ходе виртуального возмущения состояния системы. В то же время, конечные выводы, в целом, совпадают с классическими результатами, в соответствии с которыми на границе устойчивости реализуется нейтральное (безразличное) равновесие, при возможности пренебрежения вариациями внутренней энергии высших порядков.

3.5. Одновременное фазовое и химическое равновесие

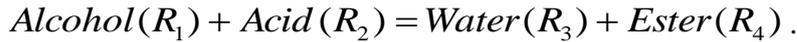
Как указано выше, химическому равновесию реакции между тремя веществами в гомогенной системе при изотермо-изобарических условиях отвечает кривая в треугольнике составов. При переменных T и P химическому равновесию отвечает гиперповерхность в 4-х мерном пространстве (состав – T – P). При постоянной температуре (или постоянном давлении) химическое равновесие представляется как поверхность в соответствующем трехмерном пространстве.

В случае реакции между четырьмя веществами химическое равновесие в гомогенной системе при изотермо-изобарических условиях представляется как поверхность в концентрационном тетраэдре. Уже при переменной температуре (или переменном давлении) графическое представление такого химического равновесия затруднено, так как ему будет отвечать гиперповерхность в термодинамическом пространстве.

Для состояний одновременного химического и фазового равновесия в двухфазной

системе при возможности его смещения с изменением температуры и давления из правила фаз, $f = n + 2 - r - k = n + 2 - 2 - 1 = n - 1$, следует, что трехкомпонентная система имеет две степени свободы (бивариантное равновесие), а четырехкомпонентная – три степени свободы. При изотермо-изобарических условиях ($T, P = const$) и одновременном химическом и фазовом равновесии четырехкомпонентная двухфазная система находится в моновариантном равновесии, которому на диаграмме состояния соответствует кривая в тетраэдре составов.

Объектами наших экспериментальных исследований являлись системы из четырех веществ с реакциями синтеза-гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот



Отметим, что приводимый далее анализ конкретных экспериментальных данных и его результаты могут быть распространены и на другие системы, аналогичные по стехиометрии химических реакций. В соответствии с уравнением данных реакций все четыре тройные подсистемы:



находятся только в химически неравновесном состоянии, поэтому составы всех трехкомпонентных реакционных смесей не могут принадлежать поверхности химического равновесия. Очевидно, что две из шести бинарных подсистем, «кислота – спирт» и «вода – эфир» ($R_1 - R_2$ и $R_3 - R_4$), также химически неравновесны. В остальных четырех бинарных подсистемах ($R_1 - R_3$, $R_1 - R_4$, $R_2 - R_3$, $R_2 - R_4$) химической реакции нет, поэтому соответствующие этим бинарным системам ребра тетраэдра составов, а также все четыре вершины тетраэдра являются границами поверхности химического равновесия. При этом, в соответствии с вышесказанным, данной поверхности не могут принадлежать грани и ребра концентрационного тетраэдра, соответствующие всем тройным и двум бинарным подсистемам ($R_1 - R_2$ и $R_3 - R_4$). Таким образом, поверхность химического равновесия реакции $R_1 + R_2 = R_3 + R_4$ в гомогенной системе располагается в целом внутри тетраэдра составов и опирается только на четыре ребра, соответствующие бинарным системам без химических реакций.

Кривые, поверхности и гиперповерхности химического равновесия являются частным случаем изоаффинных (от *affinity* – сродство) многообразий, отвечающих не нулевому (равновесному), а некоторому постоянному значению сродства в химически неравновесном состоянии:

$$A = - \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i = const. \quad (3.5.1)$$

Подобные многообразия также являются элементами диаграмм состояния систем с химическими реакциями, в отличие от систем без реакций. Указанные многообразия также представляют собой кривые, поверхности или гиперповерхности в соответствующем концентрационном пространстве.

Сложность графического представления термодинамических свойств для состояний химического равновесия многокомпонентных систем (и невозможность в случае гиперповерхностей) определило введение трансформированных концентрационных

переменных (также называемых « α -переменными») для описания химически равновесных составов. В основу термодинамического вывода, впервые приведенного в работе [10], было положено естественное сокращение независимых переменных в химически равновесной системе: при сохранении химического равновесия: число термодинамических степеней свободы снижается на величину k (равновесие относительно k химических реакций). Соответственно, число концентрационных переменных может быть, в случае одной обратимой химической реакции, сокращено на единицу. Обоснование введения новых переменных состава в оригинальной статье [10] было представлено на основе анализа фундаментальных термодинамических уравнений. Варианты применения α -переменных для термодинамического анализа реакционных систем различного типа в дальнейшем рассматривались во многих работах, в первую очередь, исследованиях Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова и Санкт-Петербургского государственного университета, например, [9, 98, 143, 154, 155] и другие. Как уже было указано, практически те же трансформированные концентрационные переменные были значительно позже предложены Барбосой и Дохерти на основе уравнений материального баланса [156].

В рассматриваемом частном случае системы из четырех веществ с реакциями этерификации/гидролиза

$$\sum_{i=1}^n \nu_i R_i = \sum_{i=1}^4 \nu_i R_i = -R_1 - R_2 + R_3 + R_4 = 0 \quad (3.5.2)$$

($\nu_1 = -1$, $\nu_2 = -1$, $\nu_3 = +1$, $\nu_4 = +1$) трансформированные переменные состава (α -переменные) имеют вид:

$$\alpha_1 = x_1 + x_4$$

$$\alpha_2 = x_2 + x_4 .$$

$$\alpha_3 = x_3 - x_4$$

Очевидно, что также выполнены следующие условия:

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1 ,$$

$$0 < \alpha_1 < +1$$

$$0 < \alpha_2 < +1 .$$

$$-1 < \alpha_3 < +1$$

Таким образом, вместо трехмерного концентрационного симплекса (тетраэдра составов) концентрационное пространство будет представлять собой квадрат α -переменных – двумерный комплекс составов.

Анализ пересечения многообразий фазового и химического равновесия в концентрационном пространстве представляет практический интерес при рассмотрении расслаивающихся растворов. Такое пересечение термодинамических поверхностей отражает факт установления химического равновесия как в гомогенной, так и в гетерогенной областях составов реакционной смеси. Простая иллюстрация может быть представлена для трехкомпонентной системы: в этом случае рассматривается пересечение бинадали и кривой химического равновесия.

На Рис. 3.5.1 в качестве наглядного примера приведен один из возможных вариантов диаграммы подобной системы. В данном случае в ходе реакции

$$\sum_{i=1}^3 \nu_i R_i = \nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \nu_3 R_3 = 0,$$

где коэффициент ν_3 имеет знак, противоположный знакам коэффициентов ν_1 и ν_2 , или, в другой записи,

$$|\nu_1| R_1 + |\nu_2| R_2 = |\nu_3| R_3$$

для некоторых составов реагирующей смеси химическое равновесие достигается в области расслаивания – в двухфазной гетерогенной области.

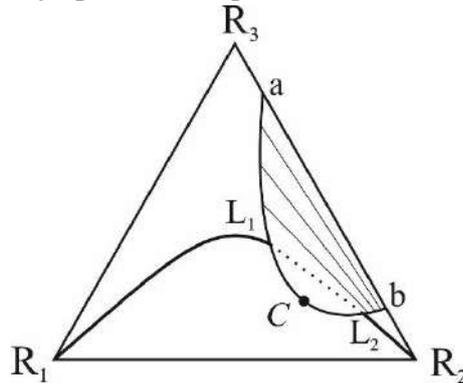


Рис. 3.5.1. Схематическая диаграмма трехкомпонентной системы с химической реакцией $|\nu_1| R_1 + |\nu_2| R_2 = |\nu_3| R_3$, химическое равновесие в которой устанавливается как в гомогенной, так и в гетерогенной областях составов. $a-b$ – бинодаль, R_1-R_2 – кривая химического равновесия, прямые линии – ноды жидкость – жидкость, C – критическая точка равновесия жидкость – жидкость, пунктирная линия L_1-L_2 – особая (уникальная) реакционная нода.

Истинные составы фаз химически равновесной гетерогенной смеси на рис. 3.5.1 отвечают точкам L_1 и L_2 на бинодали; брутто-составы химически равновесных составов будут принадлежать ноде L_1-L_2 . Подобные ноды были названы в статье [103] уникальными (или особыми) реакционными нодами жидкость – жидкость (“unique reactive liquid–liquid tie-line”). Позднее в работе [134] с применением модельных расчетов был приведен конкретный пример трехкомпонентной системы, в которой устанавливается химическое равновесие как в гомогенной, так и в гетерогенной области (циклогексан + вода = циклогексиловый спирт).

Что касается четырехкомпонентных систем, то в работе [157] приводится диаграмма открытого испарения, включающая гомогенную и гетерогенную области химического равновесия реакции синтеза *n*-пропиллаурата. Отметим, что, строго говоря, смещение состава раствора на поверхности химического равновесия следует рассматривать не только как открытое испарения, а как результат совмещенного реакционно-массообменного процесса «реакция + испарение». Наши экспериментальные результаты рассматриваются в последующих разделах. Здесь отметим также наши публикации, касающиеся анализа некоторых структур диаграмм тройных систем, работы [37, 38], в которых представлен анализ диаграмм, приведенных ранее в статье [135]. Рисунок из статьи [37] (аналог рисунка из статьи [135]) приведен ниже.

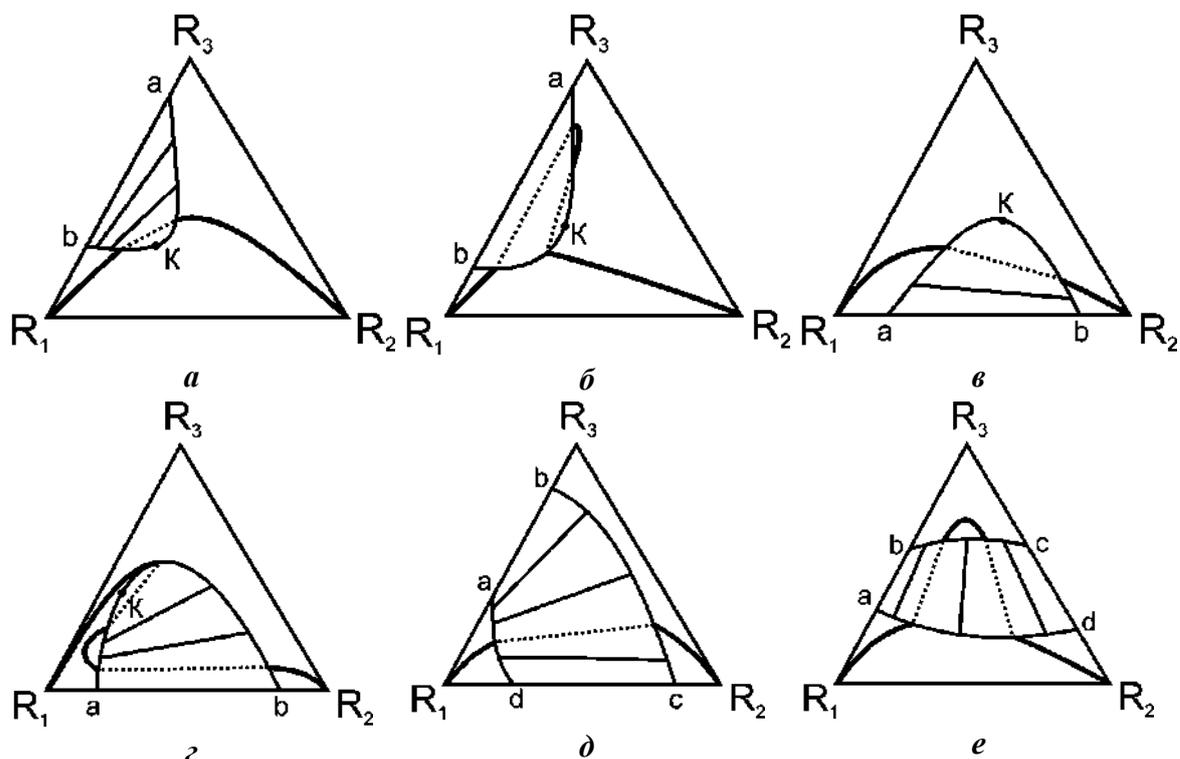


Рис. 3.5.2. Варианты взаимного расположения кривых химического равновесия (—) и бинодалей (---) в концентрационном треугольнике. – нода, соединяющая точки пересечения кривой химического равновесия и бинодалей («unique reactive tie-line»), К – критическая точка, ab и cd – границы растворимости в бинарной системе.

Также определенный интерес представляет анализ изменения сродства в реакционных системах с учетом расположения нод и бинодалей. Некоторые наши результаты в этом направлении опубликованы в [38].

Вновь отметим, что современная база непосредственно экспериментальных данных о совмещенных равновесиях жидкость – жидкость и химическом равновесии достаточно ограничена. Хотя для технологической практики значимым является широкий круг химически реагирующих гетерогенных систем, сложности экспериментальных исследований определяют ограниченность и неполноту получаемых экспериментальных данных. Некоторые работы связаны с разработкой вариантов организации технологических процессов реакционной ректификации и экстракции, но не содержат достаточно подробных экспериментальных сведений о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах. Конечно, в силу понятных экспериментальных трудностей полного и детального исследования фазового и химического равновесия в системах, включающих пять и более веществ (необходимость очень большого объема данных), а также в системах с несколькими химическими реакциями, для решения технологических задач целесообразно применение расчетных методов термодинамического моделирования. Параметры моделей при этом могут быть определены или уточнены на основе экспериментальных данных о более простых подсистемах. Обычно эти исследования направлены на решение проблем организации процессов реакционной ректификации, экстракции и других совмещенных процессов, см., например, статьи [158-160].

Одной из проблем, связанных с экспериментальным исследованием фазовых равновесий при протекании химических реакций, является смещение состава

исследуемого раствора за счет протекания химической реакции. В связи с этим обращает на себя внимание различие взглядов авторов публикаций на возможности прямого определения параметров фазового равновесия в химически реагирующих средах. В нашем исследовании и, как правило, в других публикациях при исследовании химически неравновесных смесей, образованных реагентами и продуктами реакции этерификации, предполагается, что в отсутствие катализатора реакцией можно пренебречь: смещение состава за счет ее протекания в ходе эксперимента незначительно. Это не всегда справедливо при исследовании бинарных систем кислота – спирт. Например, в случае относительно быстрых реакций в присутствии муравьиной кислоты обнаруживаются определенные количества продуктов реакции, но далее мы не рассматриваем эти системы. В других системах проводился контроль протекания реакций. Некоторые упрощения связаны с тем, что в случае совмещенного фазового и химического равновесия в четверной системе равновесие жидкость – жидкость исследуется в непосредственной окрестности химического равновесия, где реакции всегда существенно замедлены. На Рис. 3.5.3 приведен типичный общий вид поверхности химического равновесия и бинадальной поверхности, их расположение в тетраэдре составов для систем с реакцией этерификации-гидролиза сложного эфира. На Рис. 3.5.4. схематически представлены диаграммы в концентрационном тетраэдре и квадрате α -переменных, с областью пересечения поверхности химического равновесия и бинадали (затемненный участок внутри замкнутой кривой $C_1 - C_2$ на Рис. 3.5.4а). Для наглядности эта область представлена отдельно на Рис. 3.5.4б.

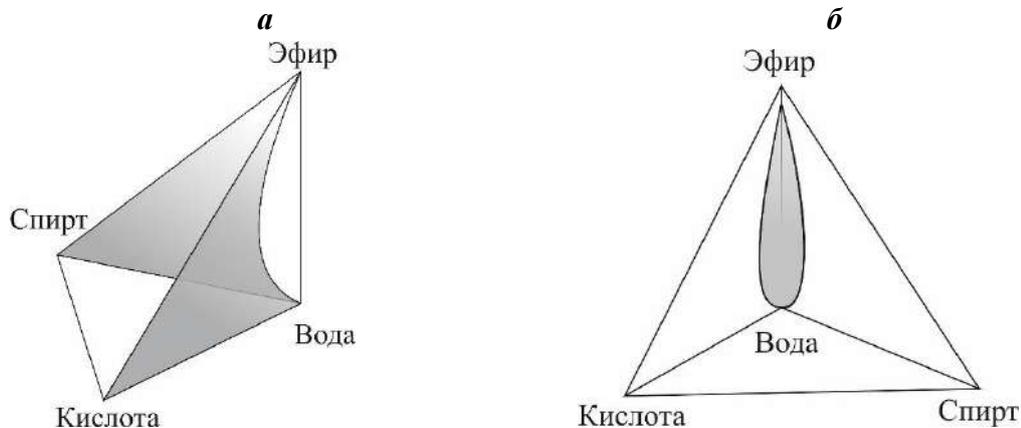


Рис. 3.5.3. Общий вид поверхностей химического равновесия (а) и бинадальной поверхности (б) в системе с реакцией этерификации

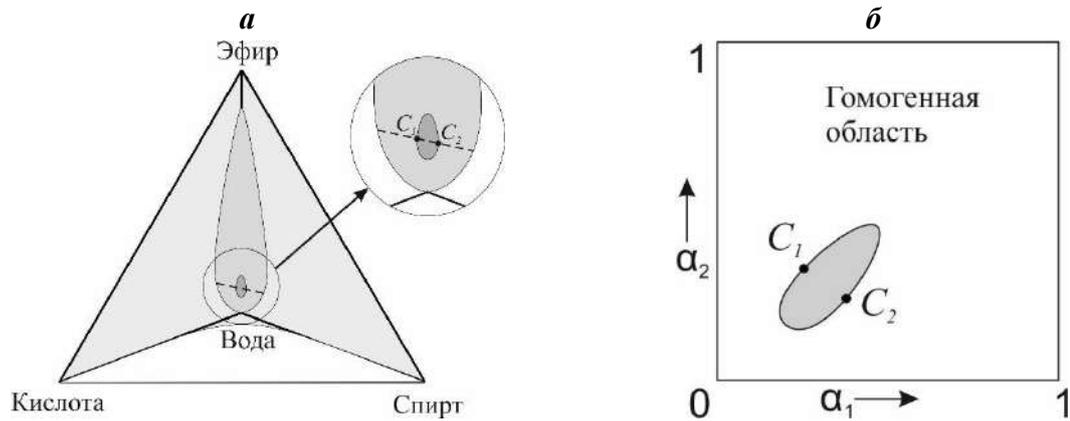


Рис. 3.5.4. Область пересечения поверхности химического равновесия и бинодальной поверхности в системе с реакцией этерификации (пояснения в тексте) в концентрационном тетраэдре (а) и в квадрате α -переменных (б). C_1 , C_2 – критические точки равновесия жидкость – жидкость, также отвечающие химически равновесным составам; --- критическая кривая в концентрационном тетраэдре.

Область расслаивания химически равновесной жидкой смеси обуславливает и существование химически равновесных критических состояний жидкость – жидкость, рассматриваемые далее на примере наших конкретных экспериментальных данных. В заключение данного параграфа отметим, что в современных работах достаточное внимание уделяется кинетике неравновесных химических реакций. Вместе с тем, даже в статьях, посвященных обоснованию и организации процессов реакционной ректификации, когда закономерности кинетического поведения оказываются важными для оценки не только равновесных, но и стационарных параметров, основное внимание уделяется гомогенным системам. Проблемы кинетики химических процессов в гетерогенной жидкофазной системе при сохранении (восстановлении) фазового равновесия заслуживают отдельного рассмотрения, выходящего за рамки диссертации. Другие вопросы, связанные с общими проблемами исследования совмещенного фазового и химического равновесия, рассматривались в наших обзорных статьях [11, 12].

3.6. Критические состояния равновесия жидкость-жидкость – экспериментальные данные (обсуждение)

3.6.1. Критические фазы в тройных системах

Основное внимание в диссертации направлено на исследование совмещенных фазовых и химических равновесий. Это, в абсолютном большинстве, системы из четырех веществ. Поэтому в этом подпараграфе ограничимся констатированием полученных нами данных для тройных систем. Также отметим, что у нас нет примеров совмещенного фазового (жидкость-жидкость) и химического равновесия в тройных системах. Приведенные в статьях [134, 161] диаграммы получены в результате расчетов, а не прямых экспериментальных исследований. Совокупность же полученных нами данных о критических состояниях жидкость-жидкость (не в химическом равновесии) в тройных системах велика, поэтому ниже приводятся только примеры таких результатов, с краткими комментариями. В общей сложности нами получены данные о 34 трехкомпонентных критических точках.

Система *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода достаточно подробно изучена, в том числе ранее, в работах Н.А. Смирновой и соавторов [162-163], при изотермических и изобарических условиях. Наши данные [41, 42, 45, 46, 107, 109] относятся к другим температурам, причем особое внимание, как указывалось ранее, уделялось точному определению критических точек. Один из примеров приведен на Рис. 3.6.1.1. Это типичная диаграмма для тройных систем, с расслоением в одной из бинарных подсистем (*n*-пропилацетат – вода). Область равновесия жидкость-жидкость примыкает к стороне эфир – вода и ограничена кривой растворимости [45, 107, 109] с критической точкой [45, 107]. Аналогичные диаграммы для этой системы, при других температурах, приводятся в оригинальных статьях по материалам диссертации (см. список публикаций).

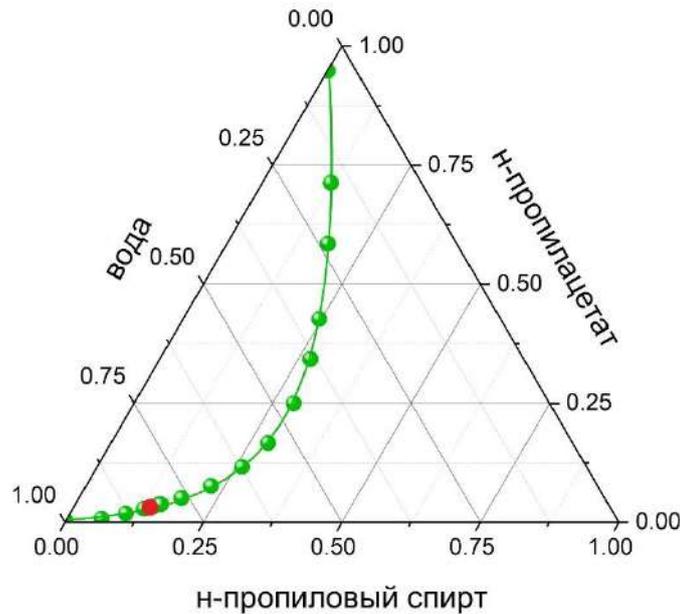


Рис. 3.6.1.1. Растворимость (●) [107] и критическая точка (●) [45, 107] в системе *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода при 293.15 К, мольные доли.

Для системы уксусная кислота – *n*-пропилацетат – вода ранее были найдены составы сосуществующих фаз при температуре 313.15 К [164]. Наши данные, статьи [41, 42, 45, 109], представленные на Рис. 3.6.1.2, показывают, что в целом структура диаграмм равновесия в этой системе принципиально не отличается от системы *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода.

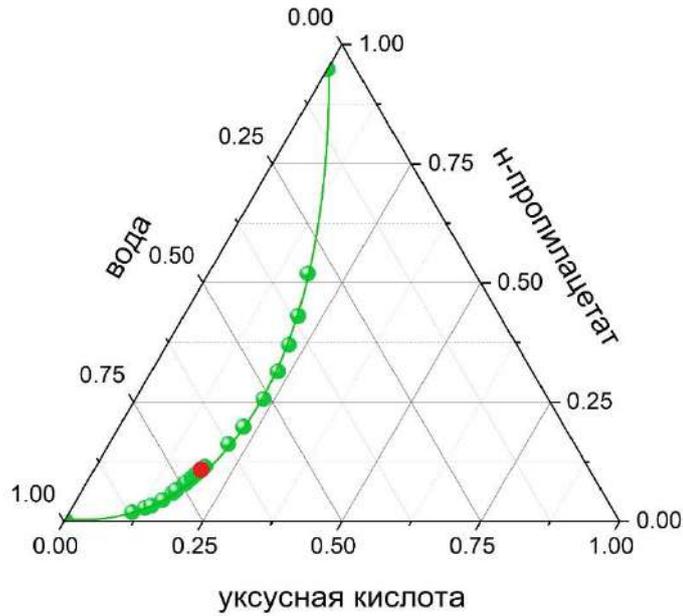


Рис. 3.6.1.2. Область растворимости (●) [45, 109] и критическая точка (●) [45, 109] в системе уксусная кислота – *n*-пропилацетат – вода при 293.15 К, мольные доли.

В системе *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода (наши данные [51, 57, 58]) расслаиваются две бинарные подсистемы, *n*-бутилацетат – вода и *n*-бутиловый спирт – *n*- вода. Область расслаивания в тройной системе имеет вид сплошной «полосы» и критической точки в данной системе нет, так как гетерогенная область оканчивается на двух сторонах концентрационного треугольника, принадлежащих двум ограниченно смешивающимся бинарным подсистемам (спирт – вода и эфир – вода) (Рис. 3.6.1.3.). В целом исследование фазового равновесия в этой системе было изучено в нескольких работах при различных условиях проведения эксперимента [53, 165-167].

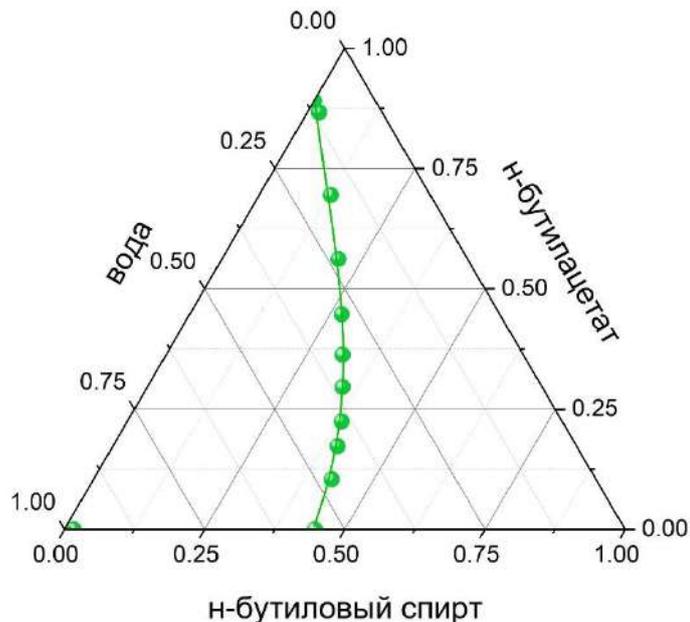


Рис. 3.6.1.3. Область расслаивания, ограниченная точками растворимости (●) [57], в системе *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода при 328.15 К, мольные доли.

Тройная система уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода включает в себя только одну расслаивающуюся бинарную подсистему (*n*-бутилацетат – вода), поэтому кривая растворимости имеет (Рис. 3.6.1.4.) сходство с бинадной кривой в системе уксусная кислота – *n*-пропилацетат – вода. Фазовое поведение системы достаточно хорошо изучено [53, 166, 168-171]. Результаты исследования этой системы опубликованы также и в наших работах [51, 57, 104].

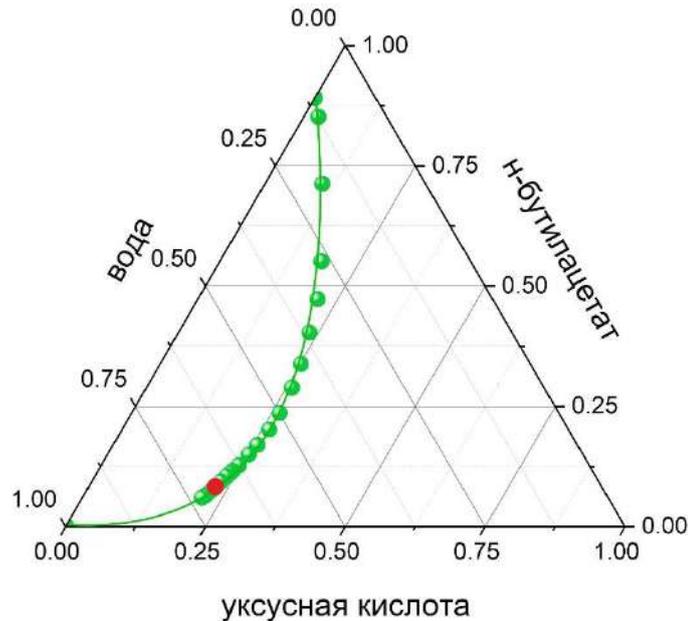


Рис. 3.6.1.4. Растворимость (●) [57] и критическая точка (●) [57] в системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода при 328.15 К, мольные доли.

Вследствие ограниченной смешиваемости *n*-бутилового спирта и воды система уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – вода имеет также одну критическую точку. Результаты, представленные на рисунках экспериментальной части и здесь (Рис. 3.6.1.5) приведены в работах [51, 57, 58], опубликованных нами. Исследование равновесия жидкость-жидкость было проведено и другими авторами [53, 166, 172, 173], в том числе, и при иных условиях эксперимента.

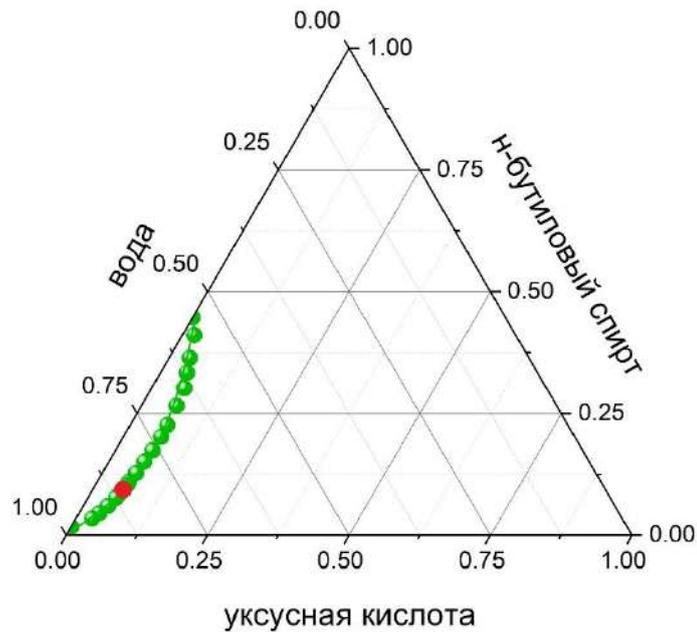


Рис. 3.6.1.5. Растворимость (●) [57] и критическая точка (●) [57] в системе уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – вода при 328.15 К, мольные доли.

Как и в случае смеси *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода система *n*-амиловый спирт – *n*-амилацетат – вода не имеет критической точки, так как область расслаивания этой системы в концентрационном пространстве оканчивается на двух бинарных подсистемах, а именно, на *n*-амилацетат – вода и *n*-амиловый спирт – вода. Система не была ранее изучена. Для построения фазовой диаграммы (Рис. 3.6.1.6.) были использованы данные наших работ [61, 62, 110].

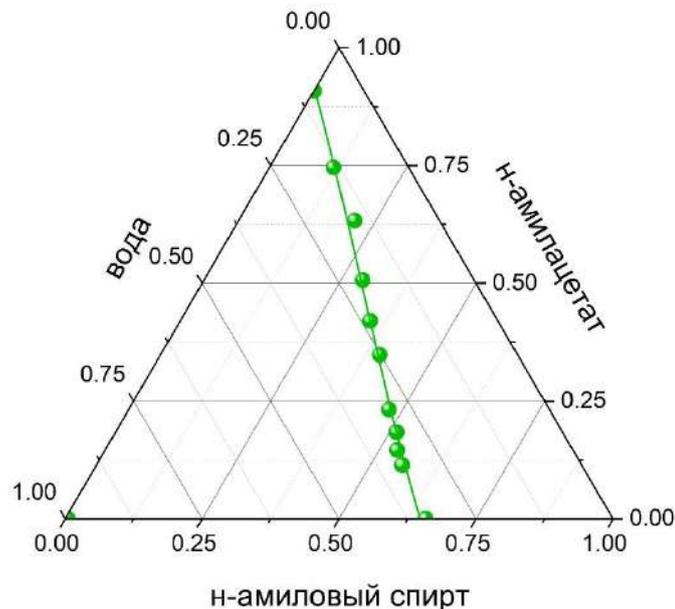


Рис. 3.6.1.6. Область расслаивания, ограниченная точками растворимости (●) [110], в системе *n*-амиловый спирт – *n*-амилацетат – вода при 303.15 К, мольные доли.

В литературе результаты исследования фазового равновесия жидкость-жидкость для системы уксусная кислота – *n*-амилацетат – вода приведены в [174]. В системе имеется одна бинарная подсистема с ограниченной смешиваемостью компонентов (*n*-

амилацетата и воды). Имеет критическую точку (Рис. 3.6.1.7.). Форма бинадальной кривой аналогична ходу кривой растворимости, например, в смеси уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода. Данные о составах сосуществующих фаз, растворимости и критических состояниях опубликованы в [61-63, 110].

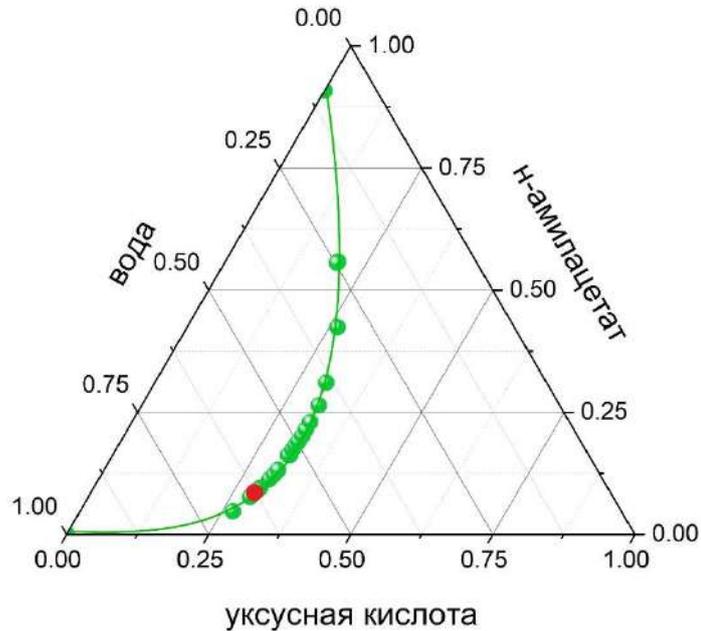


Рис. 3.6.1.7. Растворимость (●) [110] и критическая точка (●) [110] в системе уксусная кислота – *n*-амилацетат – вода при 303.15 К, мольные доли.

Для смеси уксусная кислота – *n*-амиловый спирт – вода имеется больше литературных данных в отличие от предыдущей системы [175, 176]. Ни в одной из приведённых статей не показаны составы критических фаз. Система гетерогенна при определённых условиях, так как *n*-амиловый спирт и вода ограниченно смешиваются друг с другом. Система имеет одну критическую точку (Рис. 3.6.1.8.). Результаты исследования фазового поведения этой смеси представлены в опубликованных нами работах [61-63, 110].

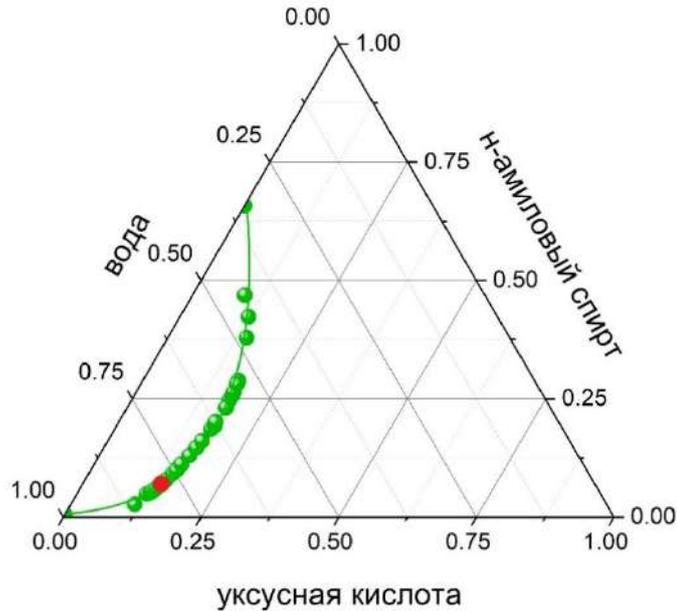


Рис. 3.6.1.8. Растворимость (●) [110] и критическая точка (●) [110] в системе уксусная кислота – *n*-амиловый спирт – вода при 303.15 К, мольные доли.

Система этиловый спирт – этилпропионат – вода была изучена при трёх температурах и атмосферном давлении [67, 76]. Этиловый эфир пропионовой кислоты, аналогично этилацетату, ограниченно смешивается с водой при заданных условиях, поэтому в системе в целом наблюдается расслоение. Критические явления и растворимость были изучены также в [177] при другой температуре. На Рис. 3.6.1.9 приведена фазовая диаграмма, построенная по данным статьи [67].

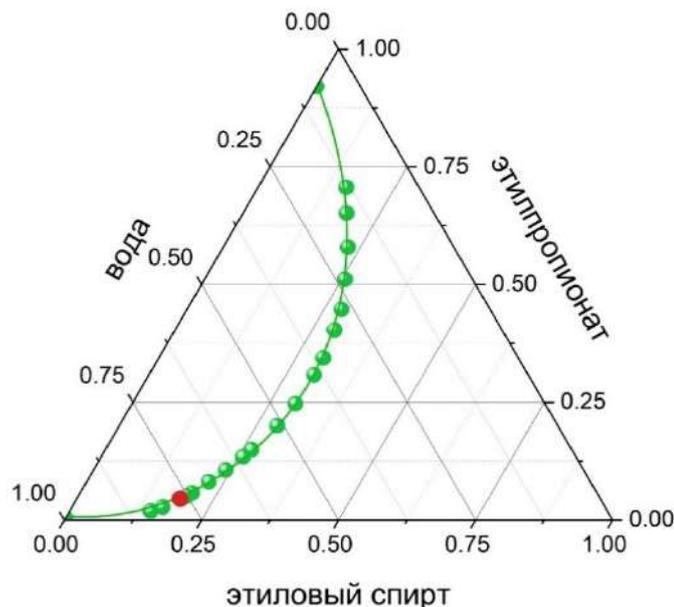


Рис. 3.6.1.9. Область расслаивания, ограниченная точками растворимости (●) [67] и критическая точка (●) [67], в системе этиловый спирт – этилпропионат – вода при 303.15 К, мольные доли.

Система пропионовая кислота – этилпропионат – вода была ранее исследована в [71]. Составы растворимости и составы критических фаз приведены в опубликованных нами работах [67, 76]. На Рис. 3.6.1.10 представлена бинодальная кривая с одной

критической точкой. Ход бинодальной кривой аналогичен ходу кривой растворимости, например, в системе уксусная кислота – *n*-пропилацетат – вода.

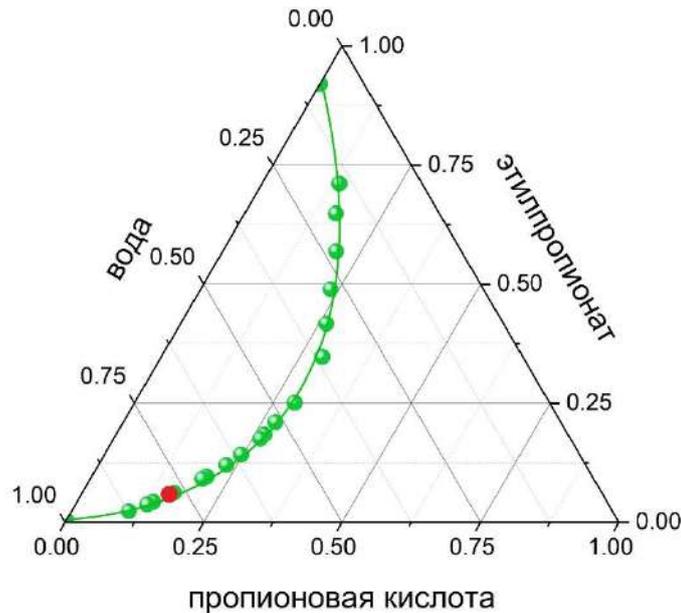


Рис. 3.6.1.10. Растворимость (●) [67] и критическая точка (●) [67] в системе пропионовая кислота – этилпропионат – вода при 303.15 К, мольные доли.

Результаты титриметрического метода исследования растворимости в системе *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилпропионат – вода приведены в [83, 84]. Критические составы, данные о растворимости и жидкость-жидкость, полученные нами и опубликованные в [85, 86], представлены на Рис. 3.6.1.11.

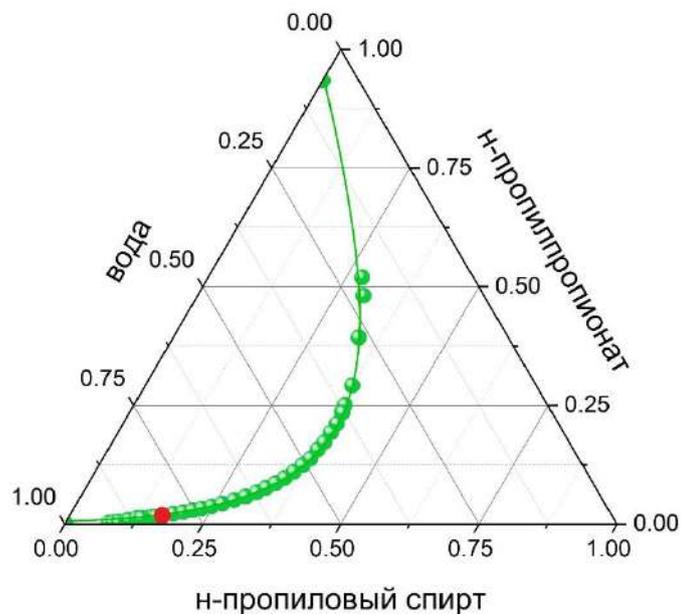


Рис. 3.6.1.11. Растворимость (●) [86] и критическая точка (●) [86] в системе *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилпропионат – вода при 303.15 К, мольные доли.

Система пропионовая кислота – *n*-пропилпропионат – вода ранее не была изучена. Все данные, полученные для этой смеси, опубликованы нами впервые в [85, 86]. Форма бинодальной кривой (Рис. 3.6.1.12) аналогична форме кривой растворимости, например, в системе уксусная кислота – *n*-бутилацетат – вода (Рис. 3.6.1.4).

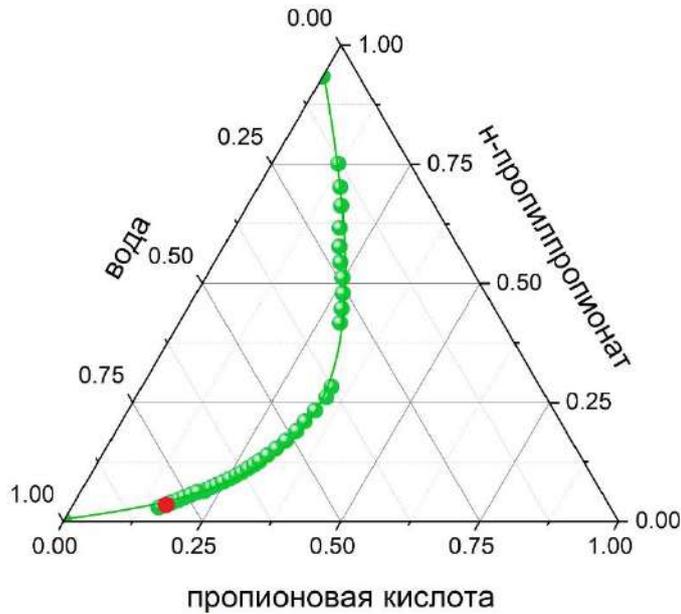


Рис. 3.6.1.12. Растворимость (●) [86] и критическая точка (●) [86] в системе пропионовая кислота – *n*-пропилпропионат – вода при 303.15 К, мольные доли.

Единственные имеющиеся данные, представленные ранее в [89], относятся к изучению равновесия жидкость-жидкость-пар в системе *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилпропионат – вода. Нами опубликованы результаты исследования равновесия жидкость-жидкость и растворимости [87, 91]. Система не имеет критическую точку вследствие наличия в ней двух бинарных ограниченно смешивающихся подсистем (*n*-бутиловый спирт – вода и *n*-бутилпропионат – вода). Таким образом, в концентрационном треугольнике образуется сплошная гетерогенная область, опирающаяся на его рёбра, которые отвечают указанным бинарным подсистемам (Рис. 3.6.1.13)

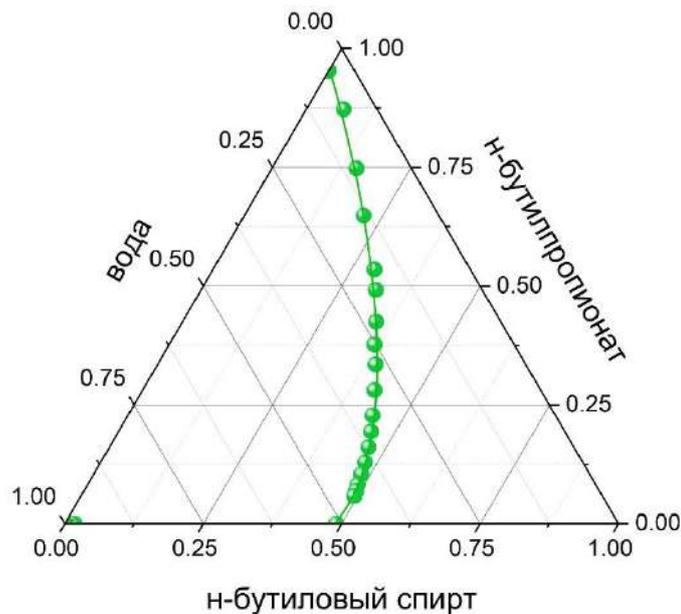


Рис. 3.6.1.13. Растворимость и бинарные составы жидкость-жидкость (●) [91] в системе *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилпропионат – вода при 293.15 К, мольные доли.

Для системы пропионовая кислота – *n*-бутиловый спирт – вода в литературе имеется ранее опубликованная информация о ходе кривой растворимости при различных условиях [178-181]. Бинодальная кривая проходит через концентрационное пространство, при этом концы этой кривой опираются на бинарную подсистему (*n*-бутиловый спирт – вода), компоненты которой ограниченно смешиваются друг с другом. Фазовая диаграмма, приведённая на Рис. 3.6.1.14 построена по результатам опубликованных нами работ [87, 91].

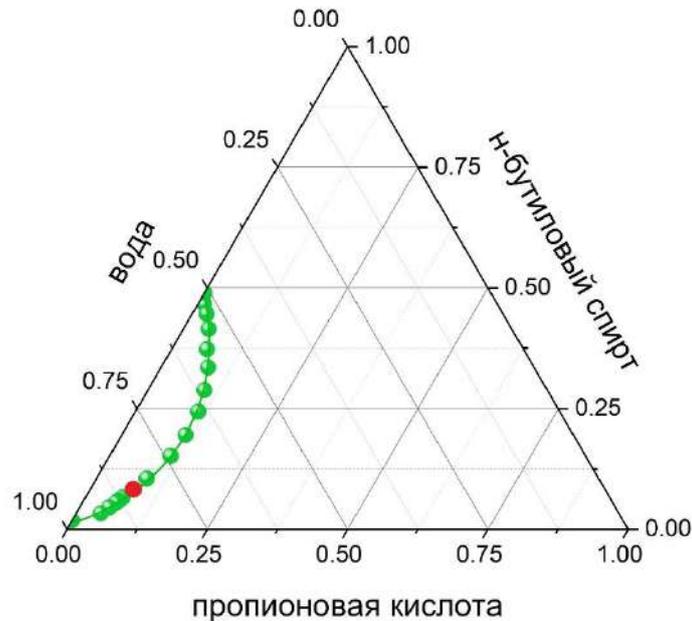


Рис. 3.6.1.14. Растворимость (●) [91] и критическая точка (●) [91] в системе пропионовая кислота – *n*-бутиловый спирт – вода при 293.15 К, мольные доли.

Составы сосуществующих фаз для системы пропионовая кислота – *n*-бутилпропионат – вода ранее опубликованы в [74] при температурах кипения этих компонентов. Смесь имеет один критический состав (Рис. 3.6.1.15). Детальные результаты исследования растворимости в этой системе опубликованы нами в [87, 91].

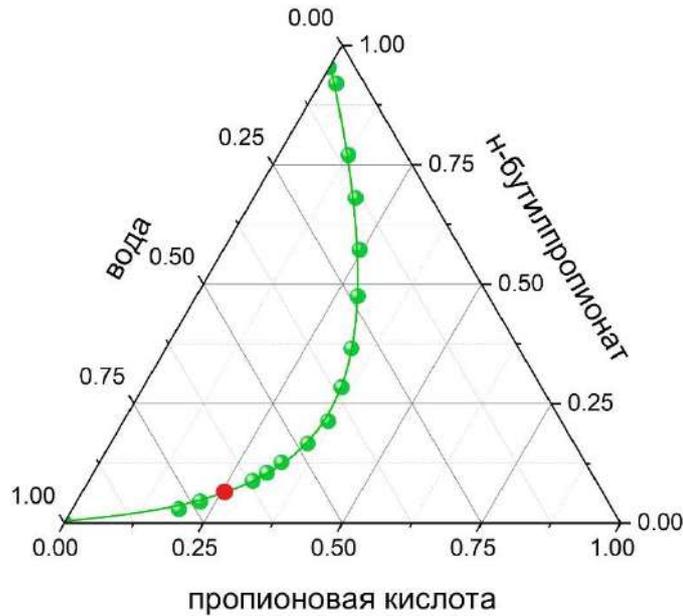


Рис. 3.6.1.15. Растворимость (●) [91] и критическая точка (●) [91] в системе пропионовая кислота – *n*-бутилпропионат – вода при 293.15 К, мольные доли.

Для системы метиловый спирт – метилолеат – вода в литературе имеется информация о составах сосуществующих фаз, включая критический состав [94]. На Рис. 3.6.1.16 представлена область нерастворимости в этой системе, которая занимает практически всё концентрационное пространство в треугольнике Гиббса-Розебома. Результаты нашего исследования также содержат и информацию о составе критической точки [92].

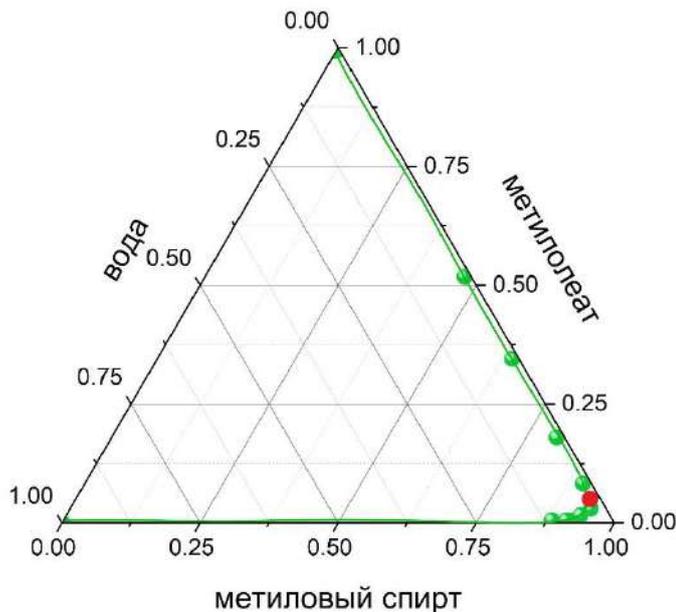


Рис. 3.6.1.16. Растворимость, составы фазового равновесия жидкость-жидкость (●) [92] и критическая точка (●) [92] в системе метиловый спирт – метилолеат – вода при 303.15 К, мольные доли.

Система олеиновая кислота – метилолеат – вода ранее не была изучена. Вследствие ограниченной растворимости двух бинарных смесей в этой системе (метиловый спирт –

вода и олеиновая кислота – вода) в трёхкомпонентной системе имеется две бинодальные кривые, ограничивающие область нерастворимости в концентрационном пространстве (Рис. 3.6.1.17.). Таким образом, критических состояний в системе олеиновая кислота – метилолеат – вода не наблюдается. Область гетерогенности, приведённая на Рис. 3.6.1.17, построена на основании полученных нами данных о равновесии жидкость-жидкость и, как видно из фазовой диаграммы, занимает практически всю область концентрационного пространства [92].

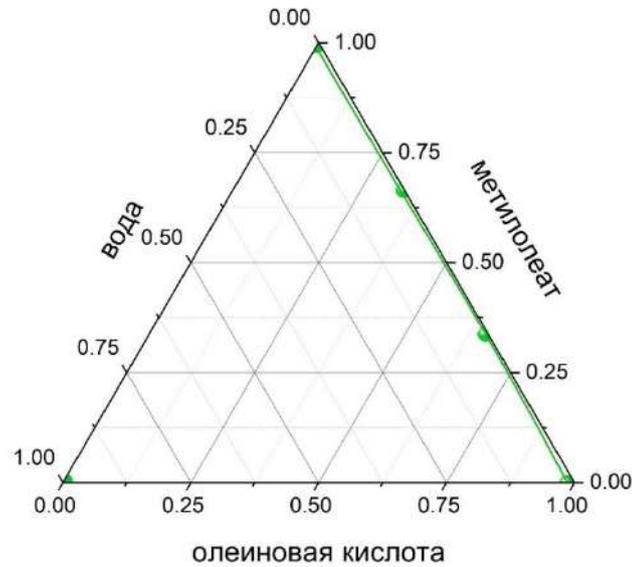


Рис. 3.6.1.17. Составы фазового равновесия жидкость-жидкость (●) [92] в системе олеиновая кислота – метилолеат – вода при 303.15 К, мольные доли.

Как и система метиловый спирт – метилолеат – вода трёхкомпонентная смесь олеиновая кислота – метиловый спирт – вода также имеет один критический состав при заданных условиях (Рис. 3.6.1.18) [92]. Но, как и для предыдущей системы, литературные данные о растворимости отсутствуют.

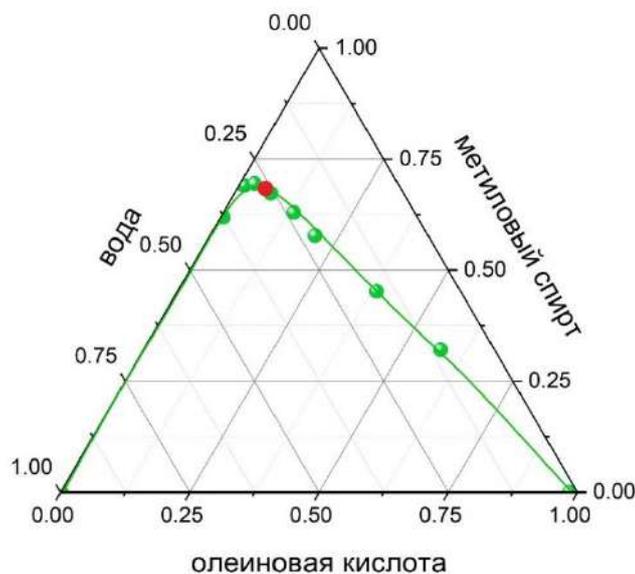


Рис. 3.6.1.18. Составы фазового равновесия жидкость-жидкость, растворимость (●) [92] критическая точка (●) [92] в системе олеиновая кислота – метиловый спирт – вода при 303.15 К, мольные доли.

3.6.2. Критические состояния и критические поверхности в системах из четырех веществ

Как уже отмечено выше, обобщение результатов раздела 3.2 на четверные системы приводит к достаточно громоздким уравнениям, несмотря на сокращение числа переменных. Поэтому для систем из четырех веществ целесообразно ограничиться классическими соотношениями [122, 126]. Далее мы, как и в предыдущем параграфе, приведем примеры полученных нами экспериментальных результатов, с кратким обсуждением.

При анализе расслоения конденсированных фаз влиянием давления, как всегда, можно пренебречь. Кроме того, все наши данные получены для изотермических условий ($T=const$), поэтому первое уравнение критического состояния можно представить через производные мольной энергии Гиббса при $T, P = const$:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_3} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_3} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_3 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_3 \partial x_2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2} \end{vmatrix} = \left[\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right) \right]_{x_2, x_3} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right) \right]_{\left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right), x_3} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial x_3} \left(\frac{\partial g}{\partial x_3} \right) \right]_{\left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right), \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right)} = 0 \quad (3.6.2.1)$$

Соотношение (3.6.2.1) включает альтернативные уравнения критической фазы (и спинодали), которые идентичны по физическому смыслу и могут рассматриваться отдельно: равенство нулю гессиана или произведения производных. Второе уравнение критического состояния запишем только в матричной форме:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_3} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_3} \\ \frac{\partial D}{\partial x_1} & \frac{\partial D}{\partial x_2} & \frac{\partial D}{\partial x_3} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.6.2.2)$$

Таким образом, критическому состоянию в четверной системе при изотермо-изобарических условиях соответствует кривая в концентрационном тетраэдре. Отметим, что оба уравнения критического состояния представлены, как и в других исследованиях, в предположении о возможности пренебрежения бесконечно малыми выше второго порядка малости (именно такой подход принят в классических исследованиях [122, 126, 127]). Это представляется не вполне корректным, так как анализ устойчивости критического состояния требует привлечения бесконечно малых высших порядков. В настоящей работе мы оставляем эту проблему в стороне, так как она требует отдельного исследования.

На Рис. 3.6.2.1 представлена критическая кривая в системе уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода при $T=293.15$ К в концентрационном тетраэдре [45, 107, 109]. Для наглядности на рисунке приведено и расположение бинадальной поверхности. Для других температур соответствующие диаграммы были представлены ранее (в экспериментальной части).

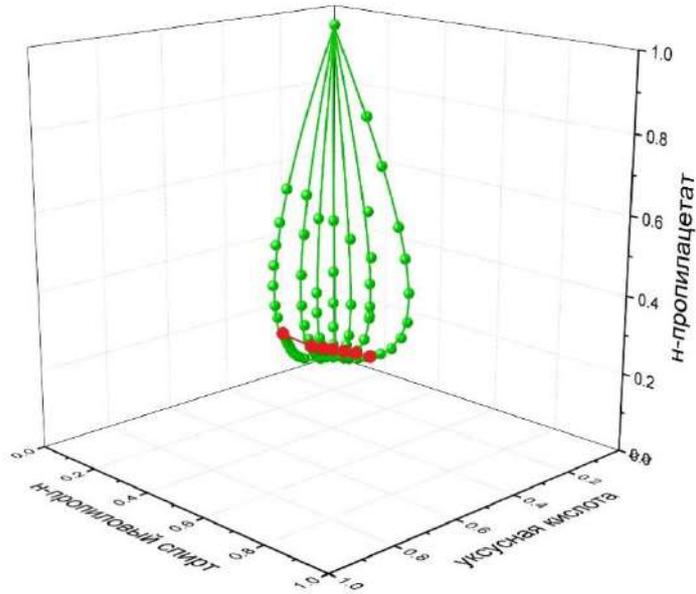


Рис. 3.6.2.1. Поверхность растворимости и критическая кривая [45, 107, 109] в системе уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода при 293.15 К, мольные доли.

Вид критических кривых для систем пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода, пропионовая кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилпропионат – вода, аналогичен: критическая кривая соединяет две критические точки в тройных подсистемах, спирт – эфир – вода и кислота – эфир – вода. В системах же уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода, уксусная кислота – *n*-амиловый спирт – *n*-амилацетат – вода, пропионовая кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилпропионат – вода и олеиновая кислота – метиловый спирт – метилолеат – вода расслаиваются две бинарные подсистемы, поэтому для них вид бинадальной поверхности отличен, при этом критическая кривая так же соединяет две критические точки, принадлежащие подсистемам спирт – эфир – вода и кислота – эфир – вода (например, Рис. 3.6.2.2).

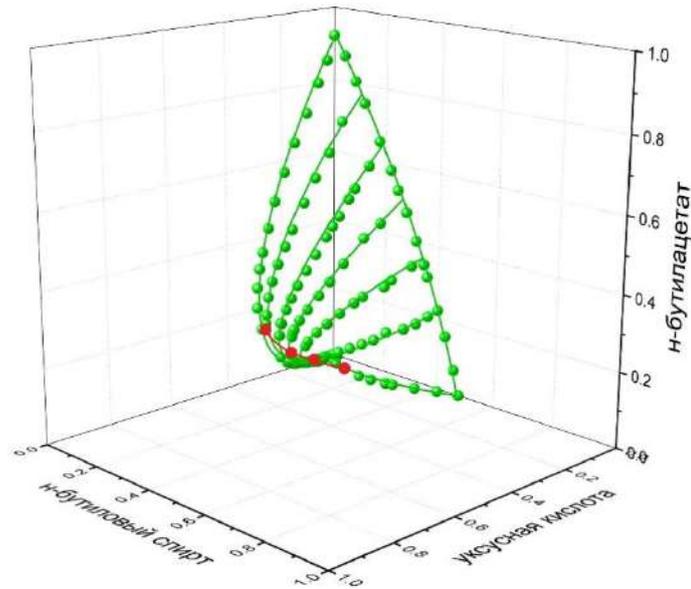


Рис. 3.6.2.2. Бинодальная поверхность и критическая кривая [58] в системе уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода при 308.15 К, мольные доли.

В случае смесей с участием *n*-бутилацетата, *n*-амилацетата и *n*-бутилпропионата наличие гетерогенной области в трёх тройных подсистемах связано с расслаиванием не только в системе вода – эфир, но и в бинарной системе вода – спирт. В тройной системе спирт – эфир – вода область равновесия жидкость – жидкость, как уже указывалось, имеет вид полосы из-за ограниченной смешиваемости воды со спиртом и воды с эфиром. Для системы с метилолеатом гетерогенная область в смеси кислота – эфир – вода, имеющая вид полосы, появляется вследствие ограниченной растворимости кислоты с водой и эфира с водой. Соответственно, критической точки в тройных системах, включающих две бинарные несмешиваемые подсистемы, нет, и критическая кривая в концентрационном пространстве (тетраэдре составов) расположена иначе, чем в других четверных системах. Другими словами, в двух типах перечисленных изученных системах формы поверхности растворимости отличаются друг от друга. Все эти поверхности можно отождествить с сегментом эллипсоподобного тороида. В случае смесей с участием *n*-пропилацетата, этилпропионата и *n*-пропилпропионата сегмент имеет два «основания», в случае же систем с участием *n*-бутилацетата, *n*-амилацетата, *n*-бутилпропионата и метилолеата оснований у подобного сегмента – три.

В большинстве случаев мы получали данные о критических кривых для разных температур. Очевидно, что совокупность этих кривых позволяет построить политермическую критическую поверхность, образованную критическими точками для разных температур. На рисунке 3.6.2.3 представлена критическая поверхность в системе уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода при пяти температурах 293.15, 303.15, 313.15, 323.15 и 333.15 К [41]. Насколько нам известно, данные о критических поверхностях в многокомпонентных системах были впервые получены в наших работах. Более того, к настоящему времени подобные данные другими авторами не публиковались.

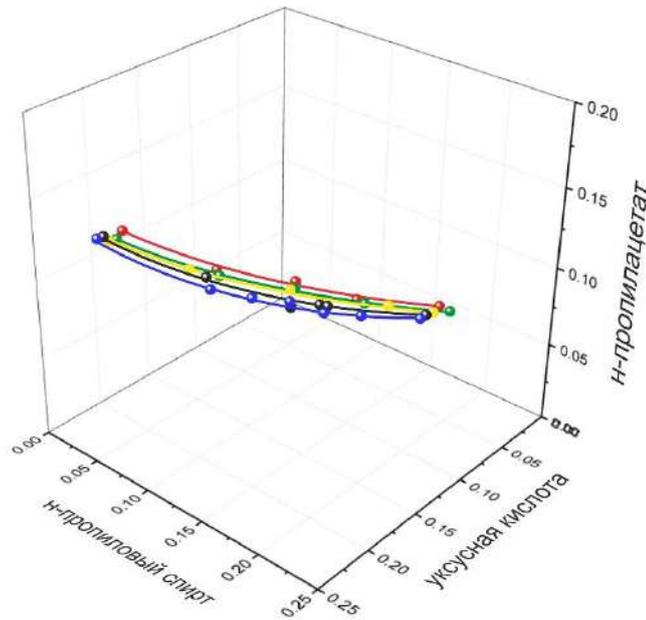


Рис. 3.6.2.3. Критическая поверхность в системе уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода при температурах 293.15 (● [41]), 303.15 (● [41]), 313.15 (● [42]), 323.15 (● [41]) и 333.15 К (● [41]), мольные доли.

В статье [118] были представлены данные о критических поверхностях некоторых чистых органических соединений: рассматривались критические состояния жидкость пар в координатах «температура – давление – мольный объем». В статье также предложены эмпирические уравнение для указанных поверхностей. Рассматривались, в том числе, возможности применения этих уравнений для бинарных систем. Тем не менее, в этой работе и некоторых других исследованиях, например, [182, 183], авторы не рассматривали критические поверхности в четверных системах. Некоторые попытки представить уравнение критической плоскости в аналитическом виде, например, в статье [118], сводятся к эмпирическим (фактически, аппроксимационным) уравнениям, не имеющим достаточной, как фундаментальной, так и практической значимости. Термодинамические соотношения (3.6.2.1) и (3.6.2.2), которые являются уравнениями критических поверхностей в четверных системах, безусловно, могут быть основой анализа топологии указанных поверхностей. В настоящее время подобная обработка массивов экспериментальных данных о критических свойствах многокомпонентных систем, даже с привлечением термодинамических моделей, связана с достаточно трудоемкими расчетами и громоздкими уравнениями для аналитического представления.

3.6.3. Химически равновесные критические фазы

Химически равновесные критические фазы образуются в результате пересечения поверхностей химического равновесия и критических многообразий. На рис. 3.5.4 (п. 3.5) качественно представлен один из примеров результата такого пересечения, по экспериментальным данным настоящей работы. На рисунке также изображена критическая кривая равновесия жидкость – жидкость, очевидно, что только две критические точки C_1 , C_2 – на границе пересечения рассматриваемых поверхностей – соответствуют химически равновесным состояниям при определённой температуре.

Критические кривые равновесия жидкость – жидкость являются еще одними дополнительными сингулярностями, важными для характеристики структуры диаграмм многокомпонентных систем. По данным для нескольких температур может быть построена совокупность критических кривых, принадлежащих политермической критической поверхности. На Рис. 3.6.2.3 и Рис. 3.6.3.1 – 3.6.3.3 представлены такие критические поверхности для четырёх четырехкомпонентных систем.

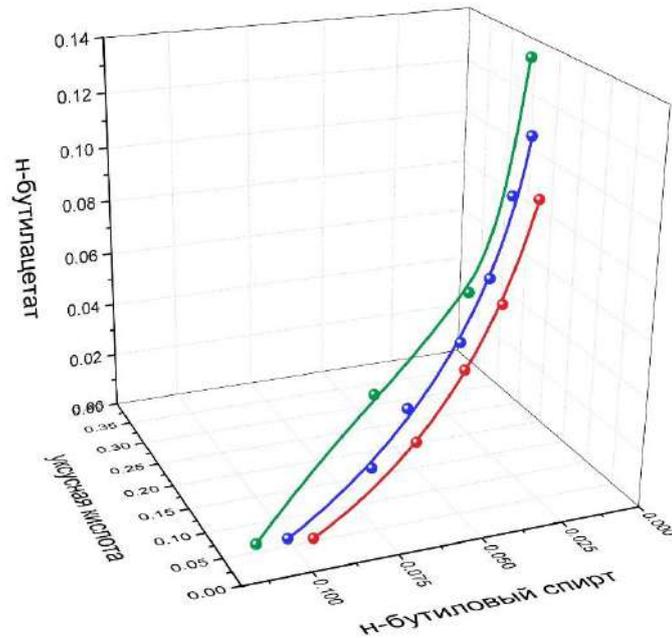


Рис. 3.6.3.1. Критическая поверхность в системе уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода при температурах 308.15 (● [58]), 318.15 (● [51]), 328.15 К (● [57]), мольные доли.

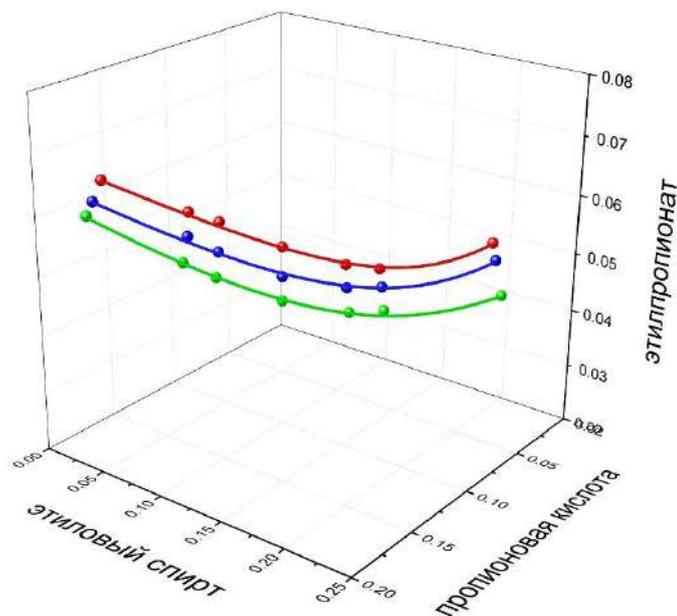


Рис. 3.6.3.2. Критическая поверхность в системе пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода при температурах 293.15 (●), 303.15 (●), 313.15 К (●) [67], мольные доли.

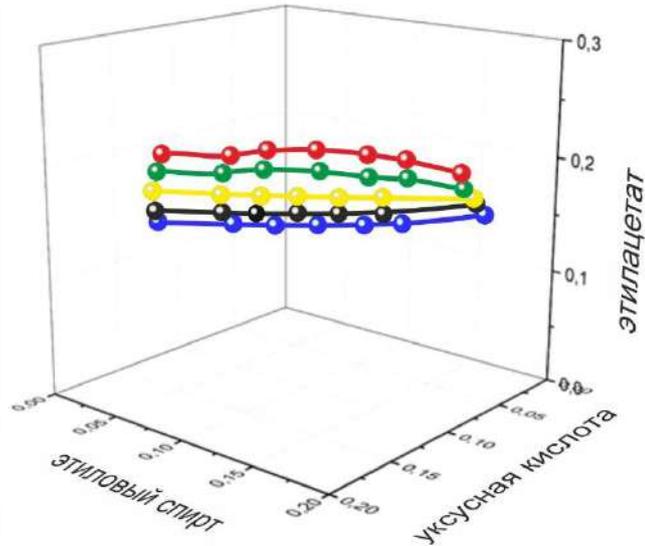


Рис. 3.6.3.3. Критическая поверхность в системе уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода при температурах 293.15 (● [34]), 303.15 (● [33]), 313.15 (● [33]), 323.15 (● [29]) и 333.15 К (● [29]), мольные доли.

Несмотря на аналогичный вид политермических критических поверхностей, именно в системах уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода (Рис. 3.6.2.3), уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода (Рис. 3.6.3.1) и пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода (Рис. 3.6.3.2) критические кривые при всех температурах пересекают области химического равновесия. На каждой кривой в приведённых нами примерах систем имеются две точки, отвечающие химически равновесным состояниям, и, соответственно, в данных системах, по нашим экспериментальным данным, могут быть представлены две химически равновесные политермические критические кривые. Для системы уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода (Рис. 3.6.3.3) таково пересечения нет. Рис. 3.6.3.4 иллюстрирует критические кривые, состоящие из химически равновесных критических точек, в системе уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода [38].

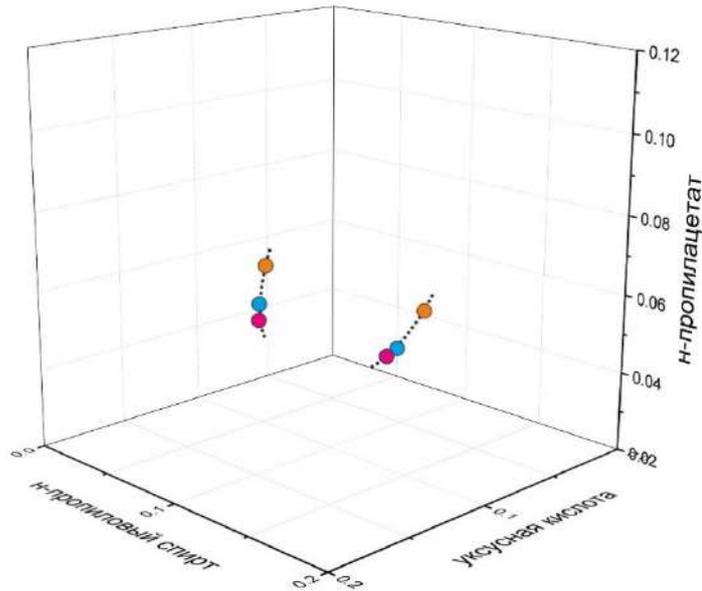


Рис. 3.6.3.4. Критические кривые [38] в системе уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат – вода, отвечающие химически равновесным составам при политермических условиях: 293.15 (●), 303.15 (●), 313.15 К (●), мольные доли.

Расположение химически равновесных критических кривых в термодинамическом пространстве должно согласовываться с уравнением (3.3.16) и другими соотношениями параграфа 3.3 для границы устойчивости систем в состоянии химического равновесия. Отметим, что внешне простой вид, например, соотношения (3.3.16), не отражает сложностей, связанных с расчетами по данному уравнению. Представление изменений химических потенциалов в аналитической форме, даже с применением термодинамических моделей (модельных уравнений), приводит к еще более громоздким соотношениям и дополнительным расчетным сложностям. Это связано с учетом второго уравнения критического состояния. Поэтому в данной работе мы ограничиваемся представлением экспериментальных данных о химически равновесных критических фазах и констатацией, что эти поверхности описываются уравнениями, совпадающими с уравнениями границ устойчивости, то есть первым уравнением критического состояния.

Химически равновесные критические составы также имеются и в других изученных системах. Нами опубликованы несколько таких составов для систем с участием *n*-бутилацетата [59] и *n*-амилацетата [63]. В этих случаях каждой из изученных температур соответствует только одна химически равновесная критическая точка вследствие иной формы бинодальной поверхности у перечисленных систем, в сравнении с системами с участием *n*-пропилацетата, этилпропионата и *n*-пропилпропионата (см. п. 3.6.2). И для более наглядного представления этих критических составов в концентрационном пространстве удобнее использовать квадрат « α -переменных» [10] (п. 3.5). На Рис. 3.6.3.5 и 3.6.3.6 изображены области концентрационного пространства, в которых происходит пересечение поверхностей фазового и химического равновесия, в результате чего образуются химически равновесные гетерогенные составы, а также химически равновесные критические фазы. Все критические поверхности и критические кривые для представленных в работе систем, исследованных нами.

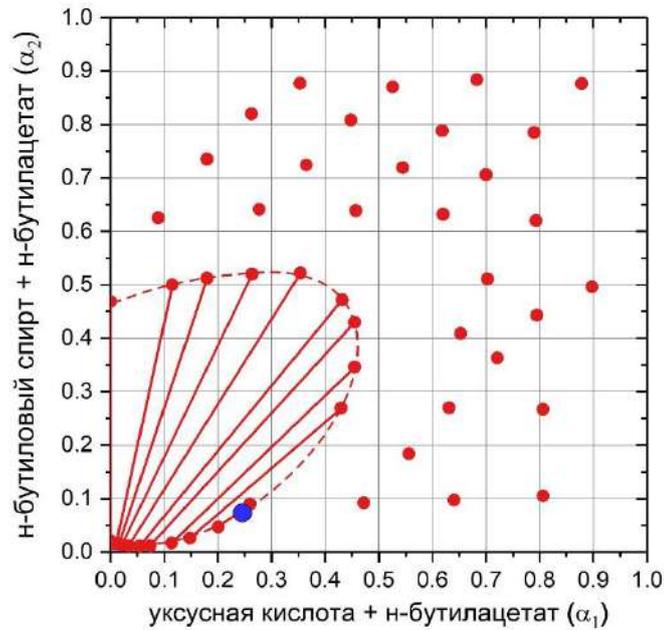


Рис. 3.6.3.5. Квадрат « α -переменных» для системы уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода при температуре 318.15 К [59]: ● – гомогенные химически равновесные составы, ●—● – гетерогенные химически равновесные составы, --- – граница области гетерогенности в состоянии химического равновесия, ● – химически равновесная критическая точка, мольные доли.

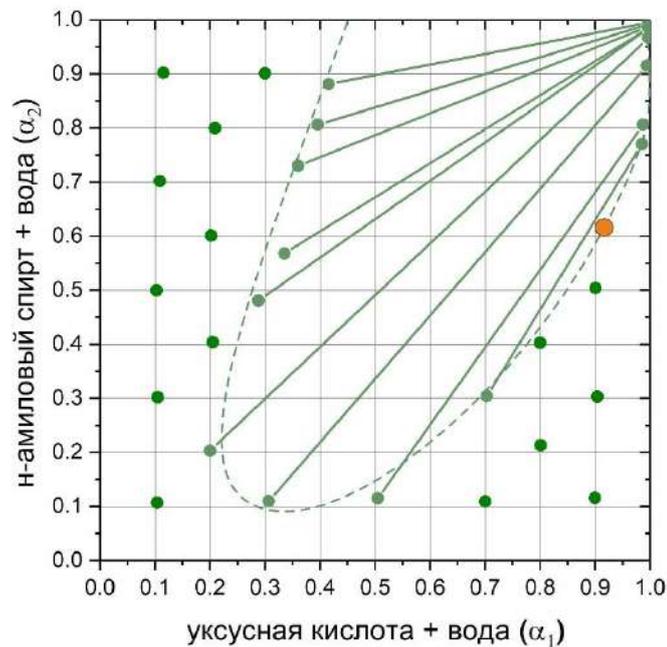


Рис. 3.6.3.6. Квадрат « α -переменных» для системы уксусная кислота – *n*-амиловый спирт – *n*-амилацетат – вода при температуре 318.15 К [63]: ● – гомогенные химически равновесные составы, ●—● – гетерогенные химически равновесные составы, --- – граница области гетерогенности в состоянии химического равновесия, ● – химически равновесная критическая точка, мольные доли.

В заключение отметим, что экспериментальные данные о химически равновесных критических кривых, полученные в нашей работе, на данный момент не имеют аналогов в мировой литературе. В дальнейших исследованиях целесообразно рассмотреть эти сложные вопросы – химические процессы и химическое равновесие в динамической реакционной среде, в которой происходят непрерывные процессы нуклеации и распада зародышей – с привлечением экспериментальных методов и расчетного аппарата, позволяющих проводить анализ на молекулярном уровне, то есть, не ограничиваясь термодинамическим подходом.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Полученный комплекс экспериментальных результатов о критических состояниях составил основу базы данных о критических явлениях в многокомпонентных жидкофазных системах с химическим взаимодействием образующих их веществ.
2. Комплекс экспериментальных данных о химическом равновесии в системах с реакциями синтеза/гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот в широких диапазонах температур позволил провести расчёт термодинамических и «концентрационных» констант химического равновесия. В расчетах и корреляциях применены уравнения модели локальных составов (NRTL) и групповой модели (UNIFAC).
3. Совокупность новых детальных экспериментальных данных о растворимости и равновесии жидкость-жидкость в четверных системах дала возможность оценить особенности их фазового поведения. Корреляция данных на основе уравнения модели локальных составов (NRTL) и классических методов проверки (Отмера – Тобиаса, Ханда, Марчилла и др.) подтверждает термодинамическую согласованность результатов. Обработка результатов проводилась также с применением групповой модели UNIFAC. При анализе взаимного расположения бинодальных поверхностей и поверхностей химического равновесия в концентрационном пространстве (тетраэдрах составов) установлены важные топологические закономерности. В частности, особый интерес представляют данные о химическом равновесии в гетерогенной области, то есть для составов, отвечающих одновременному химическому и фазовому равновесиям. Совокупность соответствующих нод жидкость-жидкость образует линейчатые поверхности, которые можно рассматривать как «уникальную реакционную поверхность жидкость-жидкость», аналогичную «unique reactive liquid-liquid tie-lines» в тройных системах.
4. Впервые получены экспериментальные данные о политермических критических поверхностях в многокомпонентных системах с химическими реакциями. Указанные поверхности являются важным элементом топологических структур диаграмм состояния четырехкомпонентных систем, их представления в трехмерном концентрационном пространстве.
5. Впервые найдены составы химически равновесных критических точек в концентрационном пространстве, которые образуются путём пересечения критических кривых и поверхностей химического равновесия в тетраэдре составов.
6. Разработанный подход и предложенная новая методика теоретического исследования закономерностей структуры диаграмм состояния систем с химическим взаимодействием веществ в окрестности критических точек базируется на выведенных в работе термодинамических соотношениях, в основу которых положено введение новых переменных (аналогов молярных долей). Выведено общее уравнение изотермо-изобарической кривой химического равновесия в указанных обобщенных концентрационных переменных для тройных систем. Проведен анализ поведения химически реагирующих тройных систем жидкость-жидкость в окрестности критических точек двухфазных равновесий, приведены соответствующие диаграммы.
7. Выведены новые формы условий устойчивости многокомпонентных систем с химическим взаимодействием веществ, позволившие получить модифицированные уравнения спинодали и критического состояния.

8. Полученные данные о химическом равновесии, фазовом (жидкость-жидкость) и критических фазах, взаимном расположении указанных многообразий в термодинамическом пространстве будут необходимы для научной организации процессов разделения промышленных и природных смесей, включающих компоненты реакций синтеза и гидролиза сложных эфиров, совмещенных процессов «синтез + разделение» в химической технологии получения эфиров карбоновых кислот, технологии биотоплива и смежных промышленных областей.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИИ

1. Georgii Misikov, Konstantin Zolotovskiy, Artemiy Samarov, Igor Prikhodko, Maria Toikka and Alexander Toikka. Chemical Equilibrium in the System Acetic acid – *n*-Amyl Alcohol – *n*-Amyl Acetate – Water at 323.15 K and Atmospheric Pressure: Experimental Data and Equilibrium Constant Estimation // Journal of Chemical & Engineering Data 69 (2024) 1169-1177. Doi: 10.1021/acs.jced.3c00744
2. Alexander Toikka, Georgii Misikov and Maria Toikka. Some Remarks on the Boundary of Thermodynamic Stability // Entropy 25 (2023) 969. Doi: 10.3390/e25070969
3. А. М. Тойкка, Г. Х. Мисиков, М. А. Тойкка. О термодинамической устойчивости многокомпонентных систем с химическим взаимодействием веществ // Журнал Физической Химии 97 (2023) 773–777. Doi: 10.31857/S0044453723060262
4. Maria Toikka, Alexander Smirnov, Maya Trofimova, Alexandra Golikova, Igor Prikhodko, Artemiy Samarov, and Alexander Toikka. Peculiarities of Chemical Equilibria in Acetic Acid – *n*-Butyl Alcohol – *n*-Butyl Acetate – Water System at 318.15 K and 101.3 kPa // Journal of Chemical & Engineering Data 68 (2023) 1145–1153. Doi: 10.1021/acs.jced.3c00009
5. Alexandra Golikova, Anna Shasherina, Yuri Anufrikov, Georgii Misikov, Maria Toikka, Irina Zvereva and Alexander Toikka. Excess Enthalpies for Binary Mixtures of the Reactive System Acetic Acid + *n*-Butanol + *n*-Butyl Acetate + Water: Brief Data Review and Results at 313.15 K and Atmospheric Pressure // International Journal of Molecular Sciences 24 (2023) 5137. Doi: 10.3390/ijms24065137
6. Maria Toikka, Petr Kuzmenko, Artemiy Samarov, Maya Trofimova. Phase behavior of the oleic acid – methanol – methyl oleate – water mixture as a promising model system for biodiesel production: Brief data review and new results at 303.15 K and atmospheric pressure // Fuel 319 (2022) 123730. Doi: 10.1016/j.fuel.2022.123730
7. Alina Senina, Artemiy Samarov, Maria Toikka, Alexander Toikka. Chemical equilibria in the quaternary reactive mixtures and liquid phase splitting: a system with *n*-amyl acetate synthesis reaction at 318.15 K and 101.3 kPa // Journal of Molecular Liquids 345 (2022) 118246. Doi: 10.1016/j.molliq.2021.118246
8. Тойкка А. М., Горовиц Б. И., Тойкка М. А. Термодинамический анализ особенностей диаграмм состояния химически реагирующих систем в окрестности критических точек // Журнал Физической Химии 96 (2022) 332-338. Doi: 10.31857/S0044453722030244
9. Misikov G., Toikka M., Samarov A., Toikka A. Phase equilibria liquid-liquid for ternary systems *n*-amyl alcohol – water – (acetic acid, *n*-amyl acetate), *n*-amyl acetate – water – acetic acid at 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K // Fluid Phase Equilibria 552 (2022) 113265. Doi: 10.1016/j.fluid.2021.113265
10. Maya Trofimova, Georgii Misikov, Artemiy Samarov, Igor Prikhodko and Maria Toikka. Solubility in the system acetic acid – *n*-amyl alcohol – *n*-amyl acetate – water at 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K and atmospheric pressure // The Journal of Chemical Thermodynamics 161 (2021) 106515. Doi: 10.1016/j.jct.2021.106515
11. Alexander Smirnov, Artemiy Samarov, Maria Toikka. Liquid–Liquid Equilibrium, Solubility, and critical states in an acetic acid – *n*-butyl alcohol – *n*-butyl acetate – water

- system at 328.15 K and 101.3 kPa: Topology of Phase Diagrams and NRTL Modeling // Journal of Chemical & Engineering Data 66 (2021) 1466-1474. Doi: 10.1021/acs.jced.0c01066
12. Maria Toikka, Alexey Sadaev, Olga Lobacheva, and Alexandra Golikova. Experimental Liquid – Liquid Equilibrium and Solubility Study of an Acetic Acid – *n*-Propyl Alcohol – *n*-Propyl Acetate – Water System at 323.15 and 333.15 K // Journal of Chemical & Engineering Data 65 (2020) 5352-5359. Doi: 10.1021/acs.jced.0c00501
 13. Alina Senina, Vladimir Margin, Alexandra Golikova, Nikita Tsvetov, Anna Sadaeva, Maria Toikka. Physico-chemical study of systems involving ethanol, promising for use as a biofuel // Fuel 284 (2021) 119099. Doi: 10.1016/j.fuel.2020.119099
 14. Maria Toikka, Kristina Podryadova, Anastasia Kudryashova. Liquid-liquid equilibria, solubility and critical states in the system propionic acid – 1-propanol – *n*-propyl propionate – water at 303.15 K // The Journal of Chemical Thermodynamics 152 (2021) 106265. Doi: 10.1016/j.jct.2020.106265
 15. Nikita Tsvetov, Anna Sadaeva, Maria Toikka, Irina Zvereva, Alexander Toikka. Excess molar heat capacity for the binary system *n*-propyl alcohol plus water in the temperature range 278.15-358.15 K: new data and application for excess enthalpy calculation // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 142 (2020) 1977-1987. Doi: 10.1007/s10973-020-09605-y
 16. Artemiy Samarov, Maya Trofimova, Maria Toikka and Alexander Toikka. Experimental Data on Chemical Equilibrium in the System with Ethyl Formate Synthesis Reaction at 298.15 K // Journal of Chemical & Engineering Data 65 (2020) 2578-2582. Doi: 10.1021/acs.jced.9b01205
 17. Maria Toikka, Alexey Sadaev, Artemiy Samarov. Liquid-liquid equilibria, solubility and critical states in the system propionic acid – *n*-butanol – *n*-butyl propionate – water at 293.15 K and atmospheric pressure // The Journal of Chemical Thermodynamics 141 (2020) 105957. Doi: 10.1016/j.jct.2019.105957
 18. Maya Trofimova, Alexey Sadaev, Artemiy Samarov, Alexandra Golikova, Nikita Tsvetov, Maria Toikka, Alexander Toikka. Liquid-liquid equilibrium of acetic acid – ethanol – ethyl acetate – water quaternary system: Data review and new results at 323.15 K and 333.15 K // Fluid Phase Equilibria 503 (2020) 112321. Doi: 10.1016/j.fluid.2019.112321
 19. Alexandra Golikova, Nikita Tsvetov, Artemiy Samarov, Maria Toikka, Irina Zvereva, Maya Trofimova, Alexander Toikka. Excess enthalpies and heat of esterification reaction in ethanol + acetic acid + ethyl acetate + water system at 313.15 K // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 139 (2020) 1301–1307. Doi: 10.1007/s10973-019-08488-y
 20. М.А. Тойкка, А.А. Самаров, А.А. Садаева, А.А. Сенина, О.Л. Лобачева. Химическое равновесие в системе пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода и экстракционные процессы с участием глубоких эвтектических растворителей // Тонкие химические технологии 14 (2019) 47-58. Doi: 10.32362/2410-6593-2019-14-1-47-58
 21. Alexander Smirnov, Anna Sadaeva, Kristina Podryadova, Maria Toikka. Quaternary liquid-liquid equilibrium, solubility and critical states: Acetic acid – *n*-butanol – *n*-butyl acetate – water at 318.15 K and atmospheric pressure // Fluid Phase Equilibria 493 (2019) 102-108. Doi: 10.1016/j.fluid.2019.04.020
 22. Toikka M., Sadaeva A., Samarov A., Toikka A. Solubility and critical surface in the system propionic acid – ethanol – ethyl propionate – water at 293.15, 303.15 and 313.15 K

- // Journal of Chemical Thermodynamics 132 (2019) 113-121. Doi: 10.1016/j.jct.2018.12.026
23. Maya Trofimova, Alexey Sadaev, Artemiy Samarov, Maria Toikka, Alexander Toikka. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system formic acid – ethanol – ethyl formate – water at 298.15 K and 308.15 K // Fluid Phase Equilibria 485 (2019) 111-119. Doi: 10.1016/j.fluid.2018.12.024
24. Maria Toikka, Victoria Vernadskaya, Artemiy Samarov. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for quaternary system acetic acid – *n*-amyl alcohol – *n*-amyl acetate – water at 303.15 K and atmospheric pressure // Fluid Phase Equilibria 471 (2018) 68-73. Doi: 10.1016/j.fluid.2018.05.009
25. Alexandra Golikova, Nikita Tsvetov, Yuri Anufrikov, Maria Toikka, Irina Zvereva, Alexander Toikka. Excess enthalpies of the reactive system ethanol + acetic acid + ethyl acetate + water for chemically equilibrium states at 313.15 K // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 34 (2018) 835-841. Doi: 10.1007/s10973-018-7010-8
26. Maria Toikka, Dariya Trofimova, Artemiy Samarov. Liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system propionic acid – *n*-butanol – *n*-butyl propionate – water at 303.15 K // Fluid Phase Equilibria 460 (2018) 17-22. Doi: 10.1016/j.fluid.2017.12.023
27. Maria Toikka, Anna Sadaeva, Artemiy Samarov, Alexandra Golikova, Maya Trofimova, Nataliya Shcherbakova, Alexander Toikka. Chemical equilibrium for the reactive system propionic acid + ethanol + ethyl propionate + water at 303.15 and 313.15 K // Fluid Phase Equilibria 451 (2017) 91-95. Doi: 10.1016/j.fluid.2017.08.010
28. Alexandra Golikova, Artemiy Samarov, Maya Trofimova, Sevastyan Rabdano, Maria Toikka, Oleg Pervukhin, Alexander Toikka. Chemical equilibrium for the reacting system acetic acid – ethanol – ethyl acetate – water at 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K // Journal of Solution Chemistry 46 (2017) 374-387. Doi: 10.1007/s10953-017-0583-1
29. А.А. Самаров, М.А. Тойкка, П.В. Наумкин, А.М. Тойкка. Химическое равновесие и расслаивание жидких фаз в системе уксусная кислота + *n*-пропанол + *n*-пропилацетат + вода при 293.15 и 353.15 К // Теоретические основы химической технологии 50 (2016) 561-568. Doi: 10.1134/S0040579516050377
30. Artemiy Samarov, Maria Toikka, Maya Trofimova, Alexander Toikka. Liquid-liquid equilibrium for the quaternary system propionic acid + *n*-propanol + *n*-propyl propionate + water at 293.15, 313.15 and 333.15 K // Fluid Phase Equilibria 425 (2016) 183-187. Doi: 10.1016/j.fluid.2016.05.033
31. А.М. Тойкка, А.А. Самаров, М.А. Тойкка. Фазовое и химическое равновесие в многокомпонентных флюидных системах с химической реакцией // Успехи химии 84 (2015) 378-392. Doi: 10.1070/RCR4515
32. Artemiy Samarov, Maria Toikka, Alexander Toikka. Liquid-liquid equilibrium and critical states for the system acetic acid + *n*-butanol + *n*-butyl acetate + water at 308.15 K // Fluid Phase Equilibria 385 (2015) 129-133. Doi: 10.1016/j.fluid.2014.11.004
33. Maria Toikka, Artemiy Samarov, Alexander Toikka. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the system acetic acid + *n*-propanol + *n*-propyl acetate + water at 293.15 K and 303.15 K // Fluid Phase Equilibria 375 (2014) 66-72. Doi: 10.1016/j.fluid.2014.04.034
34. Maria Toikka, Artemiy Samarov, Maya Trofimova, Alexandra Golikova, Nikita

Tsvetov, Alexander Toikka. Solubility, liquid–liquid equilibrium and critical states for the quaternary system acetic acid – ethanol – ethyl acetate – water at 303.15 K and 313.15 K // *Fluid Phase Equilibria* 373 (2014) 72-79. Doi: 10.1016/j.fluid.2014.04.013

35. М.А. Тойкка, Н.С. Цветов, А.М. Тойкка. Экспериментальное исследование химического равновесия и расчет равновесия жидкость–пар для химически равновесных состояний в системе *n*-пропанол – уксусная кислота – *n*-пропилацетат – вода // *Теоретические основы химической технологии* 47 (2013) 534-543. Doi: 10.1134/S0040579513050278

36. Maria Toikka, Alexander Toikka. Peculiarities of phase diagrams of reactive liquid–liquid systems // *Pure and Applied Chemistry* 85 (2013) 277-288. Doi: 10.1351/PAC-CON-12-05-07

37. Maya Trofimova, Maria Toikka, Alexander Toikka. Solubility, liquid–liquid equilibrium and critical states for the quaternary system acetic acid – ethanol – ethyl acetate – water at 293.15 K // *Fluid Phase Equilibria* 313 (2012) 46-51. Doi: 10.1016/j.fluid.2011.09.035

38. А.М. Тойкка, М.А. Трофимова, М.А. Тойкка. Химическое равновесие реакции этерификации в системе AcOH – EtOH – H₂O – EtOAc при 293.15 K // *Известия Академии наук. Серия химическая* 3 (2012) 659-661. Doi: 10.1007/s11172-012-0097-3

39. А.М. Тойкка, М.А. Тойкка, М.А. Трофимова. Химическое равновесие в гетерогенной жидкофазной системе: термодинамические закономерности и топология фазовых диаграмм // *Известия Академии наук. Серия химическая* 4 (2012) 737-747. Doi: 10.1007/s11172-012-0106-6

40. М.А. Тойкка, Н.С. Цветов, А.М. Тойкка. Расслаивание раствора и составы жидких фаз в системе вода – *n*-пропиловый спирт – *n*-пропилацетат при 293.15, 303.15 и 313.15 K // *Теоретические основы химической технологии* 45 (2011) 454-460. Doi: 10.1134/S0040579511040142

41. Toikka Alexander, Toikka Maria. Solubility and critical phenomena in reactive liquid-liquid systems // *Pure and Applied Chemistry* 81 (2009) 1591-1602. Doi: 10.1351/PAC-CON-08-11-04

42. А.М. Тойкка, М.А. Тойкка, Ю.А. Писаренко, Л.А. Серафимов. Фазовые равновесия жидкость – пар в системах с реакцией этерификации // *Теоретические основы химической технологии* 43 (2009) 141-154. Doi: 10.1134/S004057950902002X

43. М.А. Тойкка, Б.И. Горовиц, А.М. Тойкка. Растворимость в системе уксусная кислота – *n*-пропиловый спирт – вода – *n*-пропилацетат // *Журнал прикладной химии* 81 (2008) 234-240. Doi: 10.1134/S1070427208020122

44. A. Toikka, M. Toikka. Phase transitions and azeotropic properties of acetic acid – *n*-propanol – water – *n*-propyl acetate system // *Fluid Phase Equilibria* 250 (2006) 93-98. Doi: 10.1016/j.fluid.2006.10.011

45. М.А. Тойкка, Р.В. Ралис, И.Ю. Щербаков, И.А. Зверева, Б.И. Горовиц. Экспериментальное исследование и моделирование равновесия жидкость – жидкость в системе вода – уксусная кислота – *n*-пропилацетат при 293.15 K, 303.15 K и 313.15 K // *Вестник СПбГУ. Сер. 4. Вып. 3. 2009. С. 66-79.*

Примечание: на момент публикаций большинства приведенных в списке статей, журналы *Fluid Phase Equilibria*, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *Journal of Chemical & Engineering Data* и другие, относились к журналам первого квартала.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность всему коллективу кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии СПбГУ за помощь и поддержку в проведении исследований, подготовке диссертационной работы, в первую очередь: доктору химических наук Борису Исааковичу Горовицу, кандидату химических наук, доценту Виктору Ильдусовичу Рахимову, кандидату химических наук, доценту Артемию Андреевичу Самарову, кандидату химических наук, доценту Майе Александровне Трофимовой, доктору химических наук, профессору Ирине Алексеевне Зверевой, кандидату химических наук Александре Дмитриевне Голиковой, кандидату химических наук Никите Сергеевичу Цветову, кандидату химических наук, доценту Олегу Константиновичу Первухину, кандидату химических наук, доценту Игорю Владимировичу Приходько. А также аспирантам кафедры, Георгию Хвичаяевичу Мисикову, Петру Михайловичу Кузьменко и Александру Алексеевичу Смирнову, и студентам, принимавшим участие в проведении экспериментов. Автор благодарит сотрудников учебной лаборатории химической термодинамики и кинетики, Анну Михайловну Санкович, Татьяну Михайловну Кальянову и Татьяну Дмитриевну Смирнову.

Работа не была бы выполнена без той уникальной подготовки, которую автор получил при обучении и работе в Санкт-Петербургском государственном университете: автор благодарен всем преподавателям, а также сотрудникам химического факультета / Института Химии.

Автор благодарит свою семью за многолетнюю поддержку научной деятельности автора. Своего отца, профессора, доктора химических наук Александра Матвеевича Тойкка, ещё со школьных лет во многом определивший направление научной работы и оказавший всестороннюю помощь при подготовке диссертации. Свою мать, кандидата химических наук, доцента Ольгу Леонидовну Лобачеву, которая, безусловно, также внесла большой вклад в химические и физико-химические знания автора.

Автор также благодарит Научный Парк СПбГУ за возможность использования оборудования Ресурсных центров: «Методы анализа состава вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Вычислительный центр».

Исследования были проведены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Российского научного фонда и Комитета по Науке и высшей школы Правительства Санкт-Петербурга.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Мол. дол. – мольная доля

г - грамм

атм – атмосфера

f – вариантность системы

n – число веществ

r – число фаз

k – количество химических реакций

T – температура

P – давление

V, v – объём

μ – химический потенциал

m_i – количество вещества i

x_i – количество вещества i

G, g – энергия Гиббса

g_{ij} – вторые производные мольной энергии Гиббса

R_i – символ вещества i

ν_i – стехиометрический коэффициент вещества i

c_{ji} – вещественные коэффициенты

\tilde{m}_i – обобщённое число молей вещества i

\tilde{m}_j – обобщённое число молей вещества j

$\tilde{\mu}_i$ – обобщённый химический потенциал вещества i

$\tilde{\mu}_j$ – обобщённый химический потенциал вещества j

\tilde{x}_i – аналог мольной доли вещества i

\tilde{x}_j – аналог мольной доли вещества j

S, s – энтропия

$\tilde{\nu}_i$ – аналог стехиометрического коэффициента вещества i

$\tilde{\nu}_j$ – аналог стехиометрического коэффициента вещества j

$O\tilde{x}_1, O\tilde{x}_2$ – координатные оси

\tilde{g}_{ij} – вторые производные энергии Гиббса от обобщённых мольных долей

\tilde{g}_{ij}^0 – вторые производные энергии Гиббса от обобщённых мольных долей в случае полного вырождения матрицы устойчивости

α_i – трансформированным переменным состава

U, u – внутренняя энергия

r_i – масса вещества i

' , '' – верхние индексы для «исходной фазы» и бесконечно близкой по свойствам фазы, соответственно

X_i – интенсивный параметр

Y_i – сопряженный экстенсивный параметр

A – сродство

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ю. А. Писаренко, К. А. Кардона, Л. А. Серафимов. Реакционно-ректификационные процессы: достижения в области исследования и практического использования, Луч, Москва, 2001, 266 с.
- [2] Serafimov L.A., Pisarenko Yu.A., Kulov N.N. Coupling Chemical Reaction with Distillation: Thermodynamic Analysis and Practical Applications. Chem. Eng. Sci. 1999. V.54. P. 1383-1388.
- [3] M. F. Doherty, M. F. Malone. Conceptual Design of Distillation Systems, McGraw&Hill, Boston, 2001, 568 p.
- [4] Reactive Distillation: Status and Future Directions, Eds K. Sundmacher, A. Kienle, Wiley&VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2003, 287 p.
- [5] Ю. А. Писаренко, Л. А. Серафимов, Н. Н. Кулов. Основы анализа статики реакционно-ректификационных процессов с несколькими химическими реакциями. Теоретические основы химической технологии. 2009. Т. 43. № 5. С. 491-508.
- [6] Б. И. Горовиц, А. М. Тойкка, Ю. А. Писаренко, Л. А. Серафимов. Термодинамические закономерности гетерогенных систем с химическим взаимодействием. Теоретические основы химической технологии. 2006, 40, 258-263.
- [7] Ю. А. Писаренко, Л. А. Серафимов. Стационарные состояния процесса дистилляции с химической реакцией. Теоретические основы химической технологии. 1991. 25, 422-426.
- [8] А. М. Тойкка. Особенности структуры диаграмм равновесия жидкость-пар реакционных систем в химически неравновесных состояниях. Вестник С. Петербург. Ун-та. Сер. 4. Физика, химия, 2004, Вып. 4, 63-71.
- [9] Жаров В.Т., Первухин О.К. О структуре диаграмм равновесия жидкость-пар в системах с химическим взаимодействием. II. Система метанол - муравьиная кислота - метилформиат - вода. Журн. физ. химии. 1972. Т.46. № 8. С.1970-1973
- [10] Жаров В.Т. Процессы открытого испарения растворов химически реагирующих веществ. Журн. физ. химии. 1970. Т.44. N 8. С. 1967-1974.
- [11] А.М. Тойкка, М.А. Тойкка, Ю.А. Писаренко, Л.А. Серафимов. Фазовые равновесия жидкость-пар в системах с реакцией этерификации. Теоретические основы химической технологии. 2009. Т. 43. № 2. С. 141-154. Doi: 10.1134/S004057950902002X
- [12] А.М. Тойкка, А.А. Самаров, М.А. Тойкка. Фазовое и химическое равновесие в многокомпонентных флюидных системах с химической реакцией. Успехи химии. 84 (4). 2015. С. 378-392. Doi: 10.1070/RCR4515
- [13] Indu B., Ernst W.R., Gelbaum L.T. Methanol-Formic Acid Esterification Equilibrium in Sulfuric Acid Solutions : Influence of Sodium Salts. Ind. Eng. Chem. Res. 32, 981-985 (1993).
- [14] Schultz F. Studies in Ester Hydrolysis Equilibria-Formic. 61, 1443-1447 (1939).
- [15] Reichl A., Daiminger U., Schmidt A., Davies M., Hoffmann U., Brinkmeier C., Reder C., Marquardt W. A non-recycle flow still for the experimental determination of vapor-liquid equilibria in reactive systems. Fluid Phase Equilibria. 1998. V. 153. P. 113-134
- [16] M. Tischmeyer, W. Arlt, Determination of binary vapor-liquid equilibria (VLE) of three fast reacting esterification systems, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 43 (2004) 357-367. Doi: 10.1016/S0255-2701(03)00115-6

- [17] Ю.А. Писаренко, М.И. Балашов. Математическое моделирование химического равновесия в системе метилацетат – метанол – вода – уксусная кислота. Журнал физической химии 53 (1979) 1656.
- [18] R. Konaka, T. Takahashi, A study of reaction rates. Esterification of formic acid with ethanol, Ind. Eng. Chem. 52 (1960) 125-130. Doi:10.1021/ie50602a027
- [19] I.M. Lisnyanskii, N.S. Zolotarev, A.A. Sirotenko, A.A. Buimov, V.D. Gusev. Continuous process for the preparation of ethyl formate, Pharm. Chem. J. 3 (1969) 355-356. Doi: 10.1007/BF00764145
- [20] M. Trofimova, A. Sadaev, A. Samarov, M. Toikka, A. Toikka. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system formic acid - ethanol - ethyl formate - water at 298.15 K and 308.15 K, Fluid Phase Equilib. 485 (2019) 111-119. Doi: 10.1016/j.fluid.2018.12.024
- [21] Artemiy Samarov, Maya Trofimova, Maria Toikka and Alexander Toikka. Experimental Data on Chemical Equilibrium in the System with Ethyl Formate Synthesis Reaction at 298.15 K. Journal of Chemical and Engineering Data. Vol. 65 (2020) 2578-2582. Doi: 10.1021/acs.jced.9b01205
- [22] Zhao J., Bao J., Hu Y. Excess molar enthalpies of (an alkanol + a carboxylic acid) at 298.15 K measured with a Picker calorimeter. J. Chem. Thermodyn., 1989, 21, 811-818.
- [23] Yan W., Dong H., Zhang R., Li S. Excess molar enthalpies of methylformate + (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol and 1-pentanol) at T = 298.15 K, p = (5.0, 10.0) MPa, and methylformate + 1-propanol at T = 333.15 K, p = 10.0MPa. Thermochim. Acta, 2006, 443, 125-128
- [24] Bernatová S., Aim K., Wichterle I. Isothermal vapour – liquid equilibrium with chemical reaction in the quaternary water + methanol + acetic acid + methyl acetate system, and in five binary subsystems. Fluid Phase Equilib. 247, 96-101 (2006). Doi: 10.1016/j.fluid.2006.06.005
- [25] Zhang Y.-C., Qiu T. Determination and correlation of Liquid-Liquid Equilibrium data for the methyl acetate – methanol – water – acetic acid quaternary system. Gao Xiao Hua Xue Gong Cheng Xue Bao. Journal Chem. Eng. Chinese Univ. 27, 380-385 (2013). Doi: 10.3969/j.issn.1003-9015.2013.03.003
- [26] C. Zuo, L. Pan, S. Cao, C. Li, S. Zhang. Catalysts, kinetics, and reactive distillation for methyl acetate synthesis. Industrial & Engineering Chemistry Research 53 (26), 10540-10548
- [27] Navarro-Espinosa Ivan R., Cardona Carlos A., Lopez Jimmy A. Experimental measurements of vapor-liquid equilibria at low pressure: Systems containing alcohols, esters and organic acids. Fluid Phase Equilibria 287 (2010) 141-145. Doi: 10.1016/j.fluid.2009.10.002
- [28] Horstmann S., Popken T., Gmehling J. Phase equilibria and excess properties for binary systems in reactive distillation processes Part I. Methyl acetate synthesis. Fluid Phase Equilibria 180 (2001) 221-234. Doi: 10.1016/S0378-3812(01)00347-8
- [29] Maya Trofimova, Alexey Sadaev, Artemiy Samarov, Alexandra Golikova, Nikita Tsvetov, Maria Toikka, Alexander Toikka. Liquid-liquid equilibrium of acetic acid – ethanol – ethyl acetate – water quaternary system: Data review and new results at 323.15 K and 333.15 K. Fluid Phase Equilibria. 503 (2020) 112321. Doi: 10.1016/j.fluid.2019.112321

- [30] S. Bernatova, K. Aim, I. Wichterle. Vapor-Liquid and Chemical Equilibria in the Ethanol + Ethanoic Acid System at 348.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, 52 (2007) 20-23. Doi: 10.1021/je060143m
- [31] Y.W. Kang, Y.Y. Lee, W.K. Lee. Vapor-liquid equilibria with chemical reaction equilibrium – systems containing ethanoic acid, ethyl alcohol, water and ethyl acetate, *J. Chem. Eng. Jpn.* 25 (1996) 649-655. Doi: 10.1252/jcej.25.649
- [32] N. Calvar, A. Dominguez, J. Tojo. Vapor–liquid equilibria for the quaternary reactive system ethyl acetate + ethanol + water + acetic acid and some of the constituent binary systems at 101.3 kPa, *Fluid Phase Equilib.* 235 (2005) 215-222. Doi: 10.1016/j.fluid.2005.07.010
- [33] M. Toikka, A. Samarov, M. Trofimova, A. Golikova, N. Tsvetov, A. Toikka. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system acetic acid–ethanol–ethyl acetate–water at 303.15 K and 313.15 K, *Fluid Phase Equilib.* 373 (2014) 72-79. Doi: 10.1016/j.fluid.2014.04.013
- [34] M. Trofimova, M. Toikka, A. Toikka. Solubility, liquid–liquid equilibrium and critical states for the quaternary system acetic acid–ethanol–ethyl acetate–water at 293.15 K, *Fluid Phase Equilib.* 313 (2012) 46-51. Doi: 10.1016/j.fluid.2011.09.035
- [35] Alexandra Golikova, Artemiy Samarov, Maya Trofimova, Sevastyan Rabdano, Maria Toikka, Oleg Pervukhin, Alexander Toikka. Chemical Equilibrium for the Reacting System Acetic Acid–Ethanol–Ethyl Acetate–Water at 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K. *Journal of Solution Chemistry*. 2017. Vol. 46 (2). P. 374-387. Doi: 10.1007/s10953-017-0583-1
- [36] А.М. Тойкка, М.А. Трофимова, М.А. Тойкка. Химическое равновесие реакции этерификации в системе $\text{AcOH} - \text{EtOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{EtOAc}$ при 293.15 К. *Известия АН. Серия химическая*. 2012. № 3. С. 659-661. Doi: 10.1007/s11172-012-0097-3
- [37] А.М. Тойкка, М.А. Тойкка, М.А. Трофимова. Химическое равновесие в гетерогенной жидкофазной системе: термодинамические закономерности и топология фазовых диаграмм. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2012. № 4. С. 737-747. Doi: 10.1007/s11172-012-0106-6
- [38] Maria Toikka, Alexander Toikka. Peculiarities of phase diagrams of reactive liquid–liquid systems. *Pure Appl. Chem.* 85 (2013) 277-288. Doi: 10.1351/PAC-CON-12-05-07
- [39] Alexandra Golikova, Nikita Tsvetov, Yuri Anufrikov, Maria Toikka, Irina Zvereva, Alexander Toikka. Excess enthalpies of the reactive system ethanol + acetic acid + ethyl acetate + water for chemically equilibrium states at 313.15 K. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 34 (2018) 835-841. Doi: 10.1007/s10973-018-7010-8
- [40] Alexandra Golikova, Nikita Tsvetov, Artemiy Samarov, Maria Toikka, Irina Zvereva, Maya Trofimova, Alexander Toikka. Excess enthalpies and heat of esterification reaction in ethanol + acetic acid + ethyl acetate + water system at 313.15 K. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 139 (2020) 1301-1307. Doi: 10.1007/s10973-019-08488-y
- [41] Maria Toikka, Alexey Sadaev, Olga Lobacheva and Alexandra Golikova. Experimental Liquid–Liquid Equilibrium and Solubility Study of an Acetic Acid–n-Propyl Alcohol–n-Propyl Acetate–Water System at 323.15 and 333.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 65 (11), 2020, 5352-5359. Doi: 10.1021/acs.jced.0c00501

- [42] М.А. Тойкка, Б.И. Горовиц, А.М. Тойкка. Растворимость в системе уксусная кислота – н.пропиловый спирт – вода – н.пропилацетат. Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. Вып. 2. С. 234-240. Doi: 10.1134/S1070427208020122
- [43] Toikka, A., Toikka M. Solubility and Critical Phenomena in Reactive Liquid–Liquid Systems, *Pure and Appl. Chem.* 81 (2009) 1591-1602. Doi: 10.1351/PAC-CON-08-11-04
- [44] Kocherbitov V. V., Toikka A. M. Liquid – vapor and liquid – liquid phase equilibria in the system acetic acid – n-propanol – water – n-propyl acetate at 313.15 K, *Rus. J. Appl. Chem.* 72 (1999) 1706-1708.
- [45] Maria Toikka, Artemiy Samarov, Alexander Toikka. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for the system acetic acid + n-propanol + n-propyl acetate + water at 293.15 K and 303.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, Volume 375 (2014), P. 66-72. Doi: 10.1016/j.fluid.2014.04.034
- [46] А.А. Самаров, М.А. Тойкка, П.В. Наумкин, А.М. Тойкка. Химическое равновесие и расслаивание жидких фаз в системе уксусная кислота + н-пропанол + н-пропилацетат + вода при 293.15 и 353.15 К. Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50. № 5. С. 561-568. Doi: 10.1134/S0040579516050377
- [47] V. A. Sokolov, N. P. Markuzin. Experimental data on vapour–liquid equilibrium and chemical reaction in the system acetic acid – n-propanol – water – n-propyl acetate, Paper No. 35-82 (in Russian), Soviet Institute of Scientific Information (1982).
- [48] Toikka M. Phase transitions in quaternary reacting systems with esterification reaction, *Distillation & Absorbtion 2006*, ed. by E. Sorensen, Rugby, UK: IChemE (2006) 563-573.
- [49] A. Toikka, M. Toikka. Phase transitions and azeotropic properties of acetic acid–n-propanol–water–n-propyl acetate system. *Fluid Phase Equilibria*. 2006. № 250. P. 93-98. Doi: 10.1016/j.fluid.2006.10.011
- [50] Nikita Tsvetov, Anna Sadaeva, Maria Toikka, Irina Zvereva, Alexander Toikka. Excess molar heat capacity for the binary system n-propyl alcohol plus water in the temperature range 278.15-358.15 K: new data and application for excess enthalpy calculation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 142 (2020) 1977–1987. Doi: 10.1007/s10973-020-09605-y
- [51] Alexander Smirnov, Anna Sadaeva, Kristina Podryadova, Maria Toikka. Quaternary liquid-liquid equilibrium, solubility and critical states: Acetic acid - n-butanol - n-butyl acetate - water at 318.15 K and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 493 (2019) P. 102-108. Doi: 10.1016/j.fluid.2019.04.020
- [52] Campanella E.A., Mandagaran B.A. Phase equilibria for quaternary mixtures in esterification reaction systems. *Lat. Am. Appl. Res.* 33 (2003) 313-321.
- [53] Grob S., Hasse H. Thermodynamics of phase and chemical equilibrium in a strongly nonideal esterification system, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 92. Doi: 10.1021/je0498199
- [54] Mandagaran B.A., Campanella E.A. Modeling of Phase and Chemical Equilibrium on the Quaternary System Acetic Acid, n-Butanol, Water and n-Butyl acetate. *Chem. Prod. Process Model.* 4 (2009). Doi: 10.2202/1934-2659.1411
- [55] Zhuchkov V.I., Pisarenko Yu.A., Frolkova A.K. Chemical Equilibrium in the Butanol–Acetic Acid – Butyl Acetate – Water System. *Theor. Found. Chem. Eng.* 43 (2009) 482-485. Doi: 10.1134/s0040579509040228

- [56] Samarov A., Naumkin P., Toikka A. Chemical equilibrium for the reactive system acetic acid - n-butanol - n-butyl acetate - water at 308.15 K, *Fluid Phase Equilib.* 403 (2015) 10-13. Doi: 10.1016/j.fluid.2015.06.001
- [57] Alexander Smirnov, Artemiy Samarov, Maria Toikka. Liquid–Liquid Equilibrium, Solubility, and Critical States in an Acetic Acid–n Butyl Alcohol–n Butyl Acetate–Water System at 328.15 K and 101.3 kPa: Topology of Phase Diagrams and NRTL Modeling. *J. Chem. Eng. Data* 66 (3), 2021, P. 1466-1474. Doi: 10.1021/acs.jced.0c01066
- [58] Artemiy Samarov, Maria Toikka, Alexander Toikka. Liquid–liquid equilibrium and critical states for the system acetic acid + n-butanol + n-butyl acetate + water at 308.15 K. *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 385 (2015). P. 129-133. Doi: 10.1016/j.fluid.2014.11.004
- [59] Maria Toikka, Alexander Smirnov, Maya Trofimova, Alexandra Golikova, Igor Prikhodko, Artemiy Samarov, and Alexander Toikka. Peculiarities of Chemical Equilibria in Acetic Acid–n-Butyl Alcohol–n-Butyl Acetate–Water System at 318.15 K and 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data* 2023, 68, 5, 1145-1153. Doi: 10.1021/acs.jced.3c00009
- [60] Alexandra Golikova, Anna Shasherina, Yuri Anufrikov, Georgii Misikov, Maria Toikka, Irina Zvereva and Alexander Toikka. Excess Enthalpies for Binary Mixtures of the Reactive System Acetic Acid + n-Butanol + n-Butyl Acetate + Water: Brief Data Review and Results at 313.15 K and Atmospheric Pressure. *International Journal of Molecular Sciences*. 2023, 24, 5137. Doi: 10.3390/ijms24065137
- [61] Maya Trofimova, Georgii Misikov, Artemiy Samarov, Igor Prikhodko and Maria Toikka. Solubility in the system acetic acid – n-amyl alcohol – n-amyl acetate – water at 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K and atmospheric pressure. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 161 (2021) 106515. Doi: 10.1016/j.jct.2021.106515
- [62] Misikov G., Toikka M., Samarov A., Toikka A. Phase equilibria liquid-liquid for ternary systems n-amyl alcohol – water – (acetic acid, n-amyl acetate), n-amyl acetate – water – acetic acid at 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 552 (2022) 113265. Doi: 10.1016/j.fluid.2021.113265
- [63] Alina Senina, Artemiy Samarov, Maria Toikka, Alexander Toikka. Chemical equilibria in the quaternary reactive mixtures and liquid phase splitting: a system with n-amyl acetate synthesis reaction at 318.15 K and 101.3 kPa. *Journal of Molecular Liquids* 345 (2022) 118246. Doi: 10.1016/j.molliq.2021.118246
- [64] Lee M.J., Chen S.L., Kang C.H., Lin H.M. Simultaneous chemical and phase equilibria for mixtures of acetic acid, amyl alcohol, amyl acetate, and water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4383-4391. Doi: 10.1021/ie000019a
- [65] Lee L.S., Liang S.J. Phase and reaction equilibria of acetic acid - 1-pentanol - water - n-amyl acetate system at 760 mm Hg. *Fluid Phase Equilib.* 149 (1998) 57-74. Doi: 10.1016/S0378-3812(98)00270-2
- [66] Georgii Misikov, Konstantin Zolotovskiy, Artemiy Samarov, Igor Prikhodko, Maria Toikka and Alexander Toikka. Chemical Equilibrium in the System Acetic acid – n-Amyl Alcohol – n-Amyl Acetate – Water at 323.15 K and Atmospheric Pressure: Experimental Data and Equilibrium Constant Estimation. *J. Chem. Eng. Data* 2024, 69, 1169-1177. Doi: 10.1021/acs.jced.3c00744
- [67] Toikka M., Sadaeva A., Samarov A., Toikka A. Solubility and critical surface in the system propionic acid–ethanol–ethyl propionate–water at 293.15, 303.15 and 313.15 K.

Journal of Chemical Thermodynamics. Vol. 132. 2019. P. 113-121. Doi: 10.1016/j.jct.2018.12.026

[68] W.D. Bonner, Experimental determination of binodal curves, plait points, and tie lines in fifty systems, each consisting of water and two organic liquids, *J. Phys. Chem.* 14 (1910) 738-789, Doi: 10.1021/j150116a004

[69] D. Richon, A. Viillard, Water/ester systems. II. Solubility studies, *Fluid Phase Equilib.* 21 (1985) 279-293, Doi: 10.1016/0378-3812(85)87006-0

[70] A. Venkataratnam, J.R. Rao, C.V. Rao, Ternary liquid equilibria, systems: acetone–water–esters, *Chem. Eng. Sci.* 7 (1957) 102-110, Doi: 10.1016/0009-2509(57)80025-6

[71] G.J.R. Rao, C.V. Rao, Ternary liquid equilibria, III. *J. Sci. Ind. Res., Sect. B* 14 (1955) 444-448.

[72] R.J. Rao, C.V. Rao, Ternary liquid equilibria: methanol–water–esters, *J. Appl. Chem.* 7 (1957) 435-439, Doi: 10.1002/jctb.5010070804

[73] R.M. Stephenson, J. Stuart, Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters, *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 56-70, Doi: 10.1021/je00043a019

[74] A.L. Bomshtein, A.N. Trofimov, L.A. Serafimov, Liquid-liquid phase equilibrium in the systems separating agent–water and separating agent–water–acetic acid, *J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 51 (1978) 1227-1229.

[75] F.W. Getzen, G.T. Hefter, A. Maczynski, Solubility data series: Esters with Water, Part 1: Esters 2-C to 6-C 48 (1992) 357.

[76] Alina Senina, Vladimir Margin, Alexandra Golikova, Nikita Tsvetov, Anna Sadaeva, Maria Toikka. Physico-chemical study of systems involving ethanol, promising for use as a biofuel. *Fuel*. Vol. 284 (2021) 119099. Doi: 10.1016/j.fuel.2020.119099

[77] Maria Toikka, Anna Sadaeva, Artemiy Samarov, Alexandra Golikova, Maya Trofimova, Nataliya Shcherbakova, Alexander Toikka. Chemical equilibrium for the reactive system propionic acid + ethanol + ethyl propionate + water at 303.15 and 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 451 (2017) P. 91-95. Doi: 10.1016/j.fluid.2017.08.010

[78] М.А. Тойкка, А.А. Самаров, А.А. Садаева, А.А. Сенина, О.Л. Лобачева. Химическое равновесие в системе пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода и экстракционные процессы с участием глубоких эвтектических растворителей. *Тонкие химические технологии*. Том 14 № 1. 2019. С. 47-58. Doi: 10.32362/2410-6593-2019-14-1-47-58

[79] E.A. Macedo, P. Rasmussen. Vapor - liquid equilibrium for the binary systems ethyl acetate - acetic acid and ethyl propionate - propionic acid. *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982) p. 463-465. Doi: 10.1021/je00030a028.

[80] A. Hemptinne. Über die Verseifungs-Geschwindigkeit einiger Ester. *J. Phys. Chem.* 13 (1894) 561–569. Doi: 10.1515/zpch-1894-1334

[81] J. Rayman, Thesis, University of Budapest, Budapest, Austria-Hungary, 1906.

[82] R.M. Stephenson, J. Stuart. Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters, *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 56–70. Doi: 10.1021/je00043a019.

[83] A.S. Mozzhukhin, L.A. Serafimov, V.A. Mitropol'skaya, L.M. Sankina, Liquid-vapour and liquid-liquid phase equilibria in the propan-1-ol + water + propyl propionate system at 760 mm hg pressure (in russ.), *Russ. J. Phys. Chem.* 7 (1967) 1687–1690.

- [84] E. Altman, G.D. Stefanidis, T.V. Gerven, A.I. Stankiewicz, Phase equilibria for reactive distillation of propyl propanoate. Pure component property data, vapor-liquid equilibria, and liquid-liquid equilibria, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 2322-2328. Doi: 10.1021/je101302p.
- [85] Artemiy Samarov, Maria Toikka, Maya Trofimova, Alexander Toikka. Liquid-liquid equilibrium for the quaternary system propionic acid + n-propanol + n-propyl propionate + water at 293.15, 313.15 and 333.15 K. *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 425 (2016) P. 183-187. Doi: 10.1016/j.fluid.2016.05.033
- [86] Maria Toikka, Kristina Podryadova, Anastasia Kudryashova. Liquid-liquid equilibria, solubility and critical states in the system propionic acid – 1-propanol – n-propyl propionate – water at 303.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Vol. 152 (2021) 106265. Doi: 10.1016/j.jct.2020.106265
- [87] Maria Toikka, Dariya Trofimova, Artemiy Samarov. Liquid-liquid equilibrium and critical states for the quaternary system propionic acid–n-butanol–n-butyl propionate–water at 303.15 K. *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 460 (25 March 2018) P. 17-22. Doi: 10.1016/j.fluid.2017.12.023
- [88] J.M. Sørensen, W. Arlt, Liquid-liquid equilibrium data collection, *Chemistry Data Series* 5 (1979).
- [89] M.J. Lee, L.H. Tsai, G.B. Hong, H.M. Lin. Multiphase equilibria for binary and ternary mixtures containing propionic acid, n-butanol, butyl propionate, and water, *Fluid Phase Equil.* 216 (2004) p. 219-228. Doi: 10.1016/j.fluid.2003.09.009
- [90] H.Y. Lee, C.H. Jan, I.L. Chien, H.P. Huang. Feed-splitting operating strategy of a reactive distillation column for energy-saving production of butyl propionate, *J. Taiw. Inst. Chem. Eng* 41 (2010) p. 403-413. Doi: 10.1016/j.jtice.2010.03.003
- [91] Maria Toikka, Alexey Sadaev, Artemiy Samarov. Liquid-liquid equilibria, solubility and critical states in the system propionic acid – n-butanol – n-butyl propionate – water at 293.15 K and atmospheric pressure. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Vol. 141 (2020) 105957. Doi: 10.1016/j.jct.2019.105957
- [92] Maria Toikka, Petr Kuzmenko, Artemiy Samarov, Maya Trofimova. Phase behavior of the oleic acid – methanol – methyl oleate – water mixture as a promising model system for biodiesel production: Brief data review and new results at 303.15 K and atmospheric pressure. *Fuel* 319 (2022) 123730. Doi: 10.1016/j.fuel.2022.123730
- [93] Chen F, Sun H, Naka Y, Kawasaki J. Reaction and liquid-liquid distribution equilibria in oleic acid/methanol/methyl oleate/water system at 73°C. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 2001 (34) p. 1479-85. Doi: 10.1252/jcej.34.1479.
- [94] Lee M-J, Lo Y-C, Lin H-M. Liquid–liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol. *Fluid Phase Equilibria* 2010 (299) p. 180-90. Doi: 10.1016/j.fluid.2010.10.010.
- [95] Briones J.A., Beaton T.A., Mullins J.C., Thies M.C. Liquid-liquid equilibria for oleic acid-water mixtures at elevated temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilibria* 1989 (53) p. 475-82. Doi: 10.1016/0378-3812(89)80113-X
- [96] Серафимов Л.А., Балашов М.И. Реакционно-ректификационные процессы. Астарита Дж. Массопередача с химической реакцией. Л.: Химия. 1971. Гл. 17. С. 186.
- [97] *Reactive Distillation: Status and Future Directions*. Ed. by K. Sundmacher and A. Kienle. Weinheim. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2003. 287 p.

- [98] Жаров В.Т. К термодинамике равновесия жидкость-пар и процессов открытого испарения в системах с химическими реакциями. В кн. «Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений». Вып. 2. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1973. 200 с. С.35-53.
- [99] Жаров В.Т., Первухин О.К. О структуре диаграмм равновесия жидкость-пар в системах с химическим взаимодействием. I. Структура и классификация диаграмм. Журн. физ. химии. 1972. Т.46. № 8. С.1965-1969.
- [100] Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей. Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351-1365.
- [101] Тойкка А.М. Термодинамические неравенства для систем с химическими реакциями. Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 1994. № 3. С. 62-65.
- [102] Barbosa D., Doherty M.F. The influence of equilibrium chemical reactions on vapor-liquid phase diagrams. Chem. Eng. Sci. 1988. V. 43. № 3. P. 529-540.
- [103] Ung S., Doherty M. Vapor-Liquid Phase Equilibrium in Systems with Multiple Chemical Reactions. Chem. Eng. Sci. 1995. V.50. № 1. P. 23-48.
- [104] Schmid B., Döker M., Gmehling J. Measurement of the thermodynamic properties for the reactive system ethylene glycol-acetic acid. Fluid Phase Equilibria. 2007. V. 258. Issue 2. P. 115-124.
- [105] Heintz A., Verevkin S.P. Simultaneous study of chemical and vapour-liquid equilibria in the reacting system of the methyl cumyl ether synthesis from methanol and -methyl-styrene. Fluid Phase Equilibria 2001. V. 179. No. 1-2. P. 85-100.
- [106] Kroenlein K, Muzny CD, Kazakov AF, Diky V, Chirico RD, Magee JW, et al. NIST/TRC Web Thermo Tables (WTT). US Secretary of Commerce 2012.
- [107] М.А. Тойкка, Н.С. Цветов, А.М. Тойкка. Расслаивание раствора и составы жидких фаз в системе вода - н.пропиловый спирт – н.пропилацетат при 293.15, 303.15 и 313.15 К. Теоретические основы химической технологии. 2011. Т. 45. № 4. С. 454-460. Doi: 10.1134/S0040579511040142
- [108] М.А. Тойкка, Н.С. Цветов, А.М. Тойкка. Экспериментальное исследование химического равновесия и расчет равновесия жидкость-пар для химически равновесных состояний в системе н-пропанол - уксусная кислота – н-пропилацетат – вода. Теоретические основы химической технологии. 2013. Т. 47. № 5. С. 534-543. Doi: 10.1134/S0040579513050278
- [109] М.А. Тойкка, Р.В. Ралис, И.Ю. Щербаков, И.А. Зверева, Б.И. Горовиц. Экспериментальное исследование и моделирование равновесия жидкость – жидкость в системе вода – уксусная кислота – н.пропилацетат при 293.15 К, 303.15 К и 313.15 К. Вестник СПбГУ. Сер. 4. Вып. 3. 2009. С. 66-79.
- [110] Maria Toikka, Victoria Vernadskaya, Artemiy Samarov. Solubility, liquid-liquid equilibrium and critical states for quaternary system acetic acid – n-amyl alcohol – n-amyl acetate – water at 303.15 K and atmospheric pressure. Fluid Phase Equilibria. Vol. 471 (2018) P. 68-73. Doi: 10.1016/j.fluid.2018.05.009
- [111] M. Gitterman. Hydrodynamics of reactive systems: Chemical reactions near the critical points. Physica A. 2009. V. 388. P. 1046-1056.
- [112] Gitterman M. Chemical reactions near critical points. Singapore: World Scientific. 2010. 136 p.

- [113] I. Procaccia. Slowing Down of Chemical Reactions near Thermodynamic Critical Points. *Physical Review Letters*. 1981. V. 46, No 17. P. 1163- 1165.
- [114] J.C. Wheeler, R.G. Petschek. Anomalies in chemical equilibria near critical points of dilute solutions. *Physical Review A*. 1983. V. 28, No 4. P. 2442-2448.
- [115] G. Morrison. Comment on "Anomalies in chemical equilibria near critical points". *Physical Review A*. 1984. V. 30. No. 1 P. 644-646.
- [116] I. Procaccia. Reply to "Comment on 'Anomalies in chemical equilibria near critical points'". *Physical Review A*. 1984. V. 30. No. 1. P. 647.
- [117] I. Procaccia. Anomalies in chemical equilibria near critical points. *Physical Review A*. 1983. V. 27. No. 1. P. 555-557.
- [118] E.Ch. Ihmels. The Critical Surface. *J. Chem. Eng. Data*. 2010, 55, 3474-3480.
- [119] R.B. Snyder, C.A. Eckert. Chemical Kinetics at a Critical Point. *AIChE Journal* 1973. V. 19, No. 6, P. 1126-1133. Doi: 10.1002/aic.690190608
- [120] T. Hu, Zh. Qin, G. Wang, X. Hou, J. Wang. Critical Properties of the Reacting Mixture in the Esterification of Acetic Acid with Ethanol. *J. Chem. Eng. Data* 2004, 49, 1809-1814. Doi: 10.1021/JE049771Z
- [121] B. Zappolis, P. Carles. Speeding up of Heterogeneous Reactions in Near-Critical Phases. *Acta Astronautica*. 1996. Vol. 38, No. 1, pp. 39-45.
- [122] J. W. Gibbs. *The Collected Works, Vol. 1, Thermodynamics*, Longmans, Green, London (1931).
- [123] Дж.В. Гиббс. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
- [124] Prigogine I., Defay R. *Chemical Thermodynamics*. Harlow, UK: Longmans, Green and Co., 1954. 533 p.
- [125] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. Azevedo. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1999).
- [126] Münster A. *Chemical Thermodynamics*. Hoboken, NJ, USA: JohnWiley & Sons, 1970. 387 p.
- [127] А.В. Сторонкин. Термодинамика гетерогенных систем. Изд-во Ленинградского Университета. 1967. С. 448.
- [128] Сторонкин А.В., Русанов А.И. Термодинамическая теория критических явлений в трехкомпонентных системах. V. О равновесии гетерогенных систем, содержащих критическую фазу. *Журн. физ. химии*. 1960. Т. 34. №7. С. 1407.
- [129] Фишер М. Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 221 с.
- [130] Горовиц Б.И., Соколов В.А., Маркузин Н.П. Критические явления в трехкомпонентных расслаивающихся системах. I. Локальная структура фазовых диаграмм в окрестностях критических точек в случае однократного вырождения матрицы устойчивости. *Журн. физ. химии*. 1991. Т. 65. № 4. С. 1109.
- [131] Горовиц Б.И., Маркузин Н.П., Соколов В.А. Критические явления в трехкомпонентных расслаивающихся системах. II. Локальная структура фазовых диаграмм в окрестности критических точек в случае полного вырождения матрицы устойчивости. *Журн. физ. химии*. 1991. Т. 65. № 4. С. 1115.
- [132] Горовиц Б.И., Соколов В.А., Маркузин Н.П. Критические явления в трехкомпонентных расслаивающихся системах. III. Форма бинодалей и расположение нод. *Журн. физ. химии*. 1991. Т. 65. № 5. С. 1190.

- [133] Горовиц Б.И., Маркузин Н.П., Соколов В.А. Критические явления в трехкомпонентных расслаивающихся системах. IV. Форма бинодали и синодали в критической точке в случае однократного вырождения матрицы устойчивости. Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1197.
- [134] Qi Z., Kolah A., Sundmacher K. Residue Curve Maps for Reactive Distillation Systems with Liquid Phase Splitting. Chem. Eng. Sci. 2002. V.57. P.163. Doi: 10.1016/S0009-2509(01)00353-0
- [135] Кочербитов В.В, Тойкка А.М. О структуре диаграмм состояния химически неравновесных тройных систем жидкость – жидкость. Вестн. С. Петербург. у-та. Сер. 4. 1998. Вып. 3. № 18. С. 120.
- [136] Беллман Р. Введение в теорию матриц. М.: Наука, 1976. 351 с.
- [137] Тойкка А. М., Горовиц Б. И., Тойкка М. А. Термодинамический анализ особенностей диаграмм состояния химически реагирующих систем в окрестности критических точек. Журнал Физической Химии, 2022, том 96, № 3, с. 332-338. Doi: 10.31857/S0044453722030244
- [138] Arnold V.I. Contact geometry: The geometrical method of Gibbs's thermodynamics. Proceedings of the Gibbs Symposium, Yale University, 1989. G.D. Mostow, D.G. Caldi, Eds. Providence, RI, USA: American Mathematical Society – American Institute of Physics, 1990. P. 163.
- [139] Тойкка А.М. Некоторые формулировки принципа Ле Шателье-Брауна. Журнал физической химии. 1990. Т. 64. С. 2557.
- [140] Gromov D., Toikka A. J. On an alternative formulation of the thermodynamic stability condition. Journal of Mathematical Chemistry. 2020. V. 58. № 6. P. 1219-1229. Doi: 10.1007/s10910-020-01126-1
- [141] Gromov D., Toikka A. Toward Formal Analysis of Thermodynamic Stability: Le Chatelier—Brown Principle. Entropy. 2020. V. 22. P. 1113. Doi: 10.3390/e22101113
- [142] Gromov D., Toikka A. Geometric Analysis of a System with Chemical Interactions. 2021. V. 23. P. 1548. Doi: 10.3390/e23111548
- [143] Toikka A.M., Jenkins J.D. Conditions of thermodynamic equilibrium and stability as a basis for the practical calculation of vapour–liquid equilibria. Chem. Eng. J. 2002. V. 89. № 1-3. P. 1-27. Doi: 10.1016/S1385-8947(01)00310-2
- [144] Tisza L. Generalized Thermodynamics. Cambridge, MA, USA: MIT Press, 1966. 384 p.
- [145] А. М. Тойкка, Г. Х. Мисиков, М. А. Тойкка. О термодинамической устойчивости многокомпонентных систем с химическим взаимодействием веществ // Журнал Физической Химии 2023, 97 (6), 773–777. Doi: 10.31857/S0044453723060262
- [146] Alexander Toikka, Georgii Misikov and Maria Toikka. Some Remarks on the Boundary of Thermodynamic Stability. Entropy 2023, 25, 969. Doi: 10.3390/e25070969
- [147] Gibbs J.W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. Trans. Connect. Acad. Volume 3. 1874-1878. P. 108-248; P. 343-524
- [148] Тойкка А.М. Термодинамические неравенства для сложных равновесных систем. В кн.: Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхно-стных явлений. Вып.9. СПб.: Изд-во С. Петербург. ун-та, 1992. 152 с. С. 51-64.

- [149] Тойкка А.М. Смещение равновесия в гетерогенной системе и принцип Ле Шателье-Брауна. Журнал Физической Химии. 1994. Т. 68 № 8, с. 1515-1517.
- [150] Тойкка А.М. О смещении фазового равновесия в гетерогенной системе. Вестн. С.-Петербурга. ун-та. Сер. 4. 1994. Вып. 1 (№ 4). С. 73-77.
- [151] A.M. Toikka. Stability of Chemical and Phase Equilibrium: Alternative Forms of Equations for Thermodynamics Analysis. Mathematical Chemistry by W.I. Hong. Chapter 11. Chemistry research and applications. 2010. P. 535.
- [152] А.И. Русанов, М.М. Шульц. О сокращенной форме принципа Ле Шателье – Брауна. Вестн. С.-Петербурга. ун-та. Сер. 4: Физика, химия 1960. Вып. 4. С. 60-65.
- [153] P.S. Epstein. Textbook of thermodynamics. New York: Wiley. 1961.
- [154] В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, Ленинградское отделение. 1975. 239 с.
- [155] С. Ю. Шалунова, Ю. А. Писаренко, А. С. Шувалов, Л. А. Серафимов. Закономерности диаграмм равновесного открытого испарения с мгновенными химическими реакциями. Теоретические основы химической технологии. 2004. Т. 38. № 1. С. 33-43.
- [156] D. Barbosa, M. F. Doherty. Theory of Two Phase Diagrams and Azeotropic Conditions for Two Phases Reactive Systems. Proc. R. Soc. London., Ser. A, 1987, 413, 443-458. Doi: 10.1098/rspa.1987.0125
- [157] A.C. Dimian, F. Omota, A. Bliet. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. Chem. Eng. Proc., 2004, 43, 411-420. Doi: 10.1016/S0255-2701(03)00125-9
- [158] A.K. Frolkova, O.N. Krupinova, S.A. Prokhorova. Modeling phase equilibrium in reaction mixture of methyl tert-butyl ether production. Theor. Found. Chem. Eng., 47, 489-494 (2013). Doi: 10.1134/S0040579513040064
- [159] D. Kang, K. Lee, J.W. Lee. Feasibility Evaluation of Quinary Heterogeneous Reactive Extractive Distillation. Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53, 31, 12387-12398. Doi: 10.1021/ie5005477
- [160] N.N. Kulov, N.P. Slaikovskaya, V.A. Lotkhov. Phase equilibrium in acetone-water-mesityl oxide-diacetone alcohol four-component system. Theor. Found. Chem. Eng., 46, 113-119 (2012). Doi: 10.1134/S0040579512020066
- [161] S. Ung, M. Doherty. Theory of Phase Equilibrium in Multireaction Systems. Chem. Eng. Sci., 50 (1995) 3201-3216. Doi: 10.1016/0009-2509(95)00159-3
- [162] Смирнова Н.А., Морачевский А.Г., Сторонкин А.В. Исследование равновесий жидкость - пар и жидкость - жидкость - пар в системе н.пропиловый спирт - н.пропилацетат - вода. I. Изобарические условия. Вестн. ЛГУ. 1959. № 22. с. 70-80.
- [163] Смирнова Н.А., Морачевский А.Г., Сторонкин А.В. Исследование равновесий жидкость - пар и жидкость - жидкость - пар в системе н.пропиловый спирт - н.пропилацетат - вода. II. Изотермические условия. Вестн. ЛГУ. 1963. № 22. с. 97-104.
- [164] Тойкка А.М., Горбань Ю.П., Иванова Ж.П., Кочербитов В.В. Фазовые равновесия жидкость-пар, жидкость-жидкость и жидкость-жидкость-пар в системе вода – уксусная кислота – пропилацетат при 313.15К. Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. Вып. 1.

- [165] V. Gomis, F. Ruiz, J.C. Asensi. The application of ultrasound in the determination of isobaric vapour–liquid–liquid equilibrium data, *Fluid Phase Equilib.* 172 (2000) 245–259. Doi: 10.1016/s0378-3812(00)00380-0
- [166] B.F. Ruiz, R.D. Prats, Y.V. Gomis, G.P. Varo. Quaternary liquid-liquid equilibrium: water-acetic acid-1-butanol-n-butyl acetate at 25°C, *Fluid Phase Equilib.* 18 (1984) 171–183. Doi: 10.1016/0378-3812(84)87005-3
- [167] J. Lin, J. Zhang. Determination, correlation and prediction of liquid – liquid equilibrium data of n-butyl alcohol – water – butyl acetate ternary system. *J. Chem. Ind. Eng.* 3 (1988) 111-123.
- [168] L. Wang, Y. Cheng, X. Xiao, X. Li. Liquid – Liquid Equilibria for the Ternary Systems Acetic Acid + Water + Butyl Acetate and Acetic Acid + Water + 2-Methyl Propyl Acetate at 304.15 K, 332.15 K, and 366.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1255-1257. Doi: 10.1021/je6005746
- [169] E. Ince, S.I. Kirbaslar. Liquid – Liquid equilibria of the water-acetic acid-butyl acetate system, *Braz. J. Chem. Eng.* 19 (2002) 243–254. Doi: 10.1590/s0104-66322002000200004
- [170] F. Ratkovics, B. Palágyi-Fényes, É. Hajós-Szikszy, A. Dallos. (Liquid + liquid) equilibria of (ethanoic acid + an alkanol or a ketone or an ester or an aromatic hydrocarbon + water) at the temperature 293.15 K, *J. Chem. Thermod.* 23 (1991) 859–865. Doi: 10.1016/s0021-9614(05)80281-2
- [171] D.F. Othmer, R.E. White, E. Trueger. Liquid – liquid extraction data, *Ind. Eng. Chem.* 33 (1941) 1240-1248. Doi: 10.1021/ie50382a007
- [172] T. Tan, S. Aravinth. Liquid – liquid equilibria of water/acetic acid/1-butanol system — effects of sodium (potassium) chloride and correlations, *Fluid Phase Equilib.* 163 (1999) 243–257. Doi: 10.1016/s0378-3812(99)00231-9
- [173] M.M. Esquível, M.G. Bernardo-Gil. Liquid – liquid equilibria for the systems water-alcohols-acetic acid, *Fluid Phase Equilib.* 57 (1990) 307–316. Doi: 10.1016/0378-3812(90)85129-X
- [174] L. Wang, Y. Cheng, X. Li. Liquid – Liquid Equilibria for the Acetic Acid + Water + Amyl Acetate and Acetic Acid + Water + 2-Methyl Ethyl Acetate Ternary Systems, *Journal of Chemical & Engineering Data.* 52 (2007) 2171–2173. Doi: 10.1021/je700181d.
- [175] M.M. Esquível, M.G. Bernardo-Gil. Liquid-liquid equilibria for the systems: water/1-pentanol/acetic acid and water/1-hexanol/acetic acid, *Fluid Phase Equilibria.* 62 (1991) 97–107. Doi: 10.1016/0378-3812(91)87008-W
- [176] M.A. Fahim, S.A. Al-Muhtaseb, I.M. Al-Nashef. Phase Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + 1-Pentanol, *Journal of Chemical & Engineering Data.* 41 (1996) 562–565. Doi: 10.1021/je9502814
- [177] W. D. Bonner. Experimental determination of binodal curves, plait points, and tie lines in fifty systems, each consisting of water and two organic liquids, *J. Phys. Chem.* 14 (1910) 738-789. Doi: 10.1021/j150116a004
- [178] J.K. Kim, D.W. Park. Liquid-Liquid Equilibrium for the Quaternary System of o-Xylene(1)+Water(2) +Propionic Acid(3)+1-Butanol(4) at 298.15 K and Atmospheric Pressure, *Korean J. Chem. Eng.* 22 (2005) 483-488. Doi: 10.1007/bf02719431
- [179] J.K. Kim, D.W. Park. Liquid – Liquid Equilibrium for the Ternary Systems of Solvents+Water+Propionic Acid at 25 °C and Atmospheric Pressure, *Korean J. Chem. Eng.*

22 (2005) 256-263. Doi: 10.1007/bf02701494

[180] H.N. Solimo, C.M. Bonatti, J.L. Zurita, M.B. Gramajo De Doz. Liquid-liquid equilibria for the system water + propionic acid + 1-butanol at 303.2 K. Effect of addition of sodium chloride, *Fluid Phase Equilib.* 137 (1997) 163-172. Doi: 10.1016/s0378-3812(97)00084-8

[181] V.H. Shah, V. Pham, P. Larsen, S. Biswas, T. Frank. Liquid-Liquid Extraction for Recovering Low Margin Chemicals: Thinking beyond the Partition Ratio, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 1731-1739. Doi: 10.1021/acs.iecr.5b03914

[182] D. Geana. Phase Equilibria in Ternary Systems Carbon Dioxide + 1-Hexanol + n-Pentadecane and Carbon Dioxide + 1-Heptanol + n-Pentadecane: Modeling of Holes in Critical Surface and Miscibility Windows. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 2018. V. 63(4). P. 994-1005. Doi: 10.1021/acs.jced.7b00781

[183] A.L. Scheidgen, G.M. Schneider. Fluid phase equilibria of (carbon dioxide + a 1-alkanol + an alkane) up to 100 MPa and $T = 393$ K: Cosolvency effect, miscibility windows, and holes in the critical surface. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2000. V. 32(9). P. 1183-1201. Doi: 10.1006/jcht.1999.0590