

4. Ku, Y. Ozonation of o-cresol in aqueous solutions using a rotating packed-bed reactor [Text] / Y. Ku, Y. S. Ji, H. W. Chen. – Water Environ Res. – 2008 (Jan). – Vol. 80, Issue 1. – P. 41–46. doi: 2175/106143007X220905
5. Noriaki S. Degradation of aqueous phenol by simultaneous use of ozone with silica-gel and zeolite [Text] / S. Noriaki, Ya. Takuji, Ya. Daisuke, K. Seong-Ick, E.-U. Apiluck, S. Hiroki, N. Masaru. – Chemical Eng. and Processing. – 2007. – Vol. 46, Issue 6. – P. 513–519. doi: 10.1016/j.cep.2006.07.006
6. Тарасенко, А. И. Окисление 4-гидрокситолуола озono-воздушной смесью в уксусной кислоте [Текст] / А. И. Тарасенко, А. Г. Галстян, Ю. А. Шумилова. // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, Вып. 10. – С. 1745–1747.
7. Тарасенко, О. І. Окиснення 3-гідрокситолуолу озonoповітряною сумішшю в оцтовій кислоті [Текст] / О. І. Тарасенко, А. Г. Галстян, І. А. Чалиш // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – №1. – С. 31–34.
8. Охрименко И. С. Химия и технология пленкообразующих веществ [Текст] / И. С. Охрименко, В. В. Верхоланцев. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
9. Ингольд, К. Теоретические основы органической химии [Текст] / К. Ингольд. – М.: Мир, 1973. – 1055 с.
10. Эмануэль, Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе [Текст] / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус. – М.: Наука, 1965. – 375 с.
11. Эмануэль, Н. М. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления [Текст] / Н. М. Эмануэль. – М.: Химия, 1969. – 495 с.
12. Bailey, P. S. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2. Nonolefinic Compounds [Text] / P. S. Bailey. – N-Y. L. Academic Press, 1982. – 497 p. doi: 10.1002/ange.19840960428

Представлені результати розрахунку профілів густини і концентрації компонентів в поверхневому шарі розчинів. Визначені значення товщини поверхневого шару, вивчена його структура. Запропоновано методикy визначення ефективного складу поверхневого шару розчину. Дослідження виконані в рамках градієнтної теорії з використанням модифікованої методики визначення коефіцієнтів рівняння стану Пена-Робінсона в однорідному наближенні

Ключові слова: градієнтна теорія, однорідне наближення, профіль густини, ефективний склад поверхневого шару

Представлены результаты расчета профилей плотностей и концентрации компонентов в поверхностном слое растворов. Определены значения толщины поверхностного слоя, изучена его структура. Предложена методика определения эффективного состава поверхностного слоя раствора. Исследования выполнены в рамках градиентной теории с использованием модифицированной методики определения коэффициентов уравнения состояния Пена-Робинсона в одножидкостном приближении

Ключевые слова: градиентная теория, одножидкостное приближение, профиль плотности, эффективный состав поверхностного слоя

УДК 532.612.4

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.27986

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В ТРИ- ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ

В. П. Железный

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: vzhelezny@mail.ru

Т. Д. Севастьянова

Аспирант*

E-mail: shestova_tatyana@mail.ru

*Кафедра теплофизики

и прикладной экологии

Одесская национальная

академия пищевых технологий

ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, Украина, 65082

1. Введение

Изучение локальных термодинамических характеристик в поверхностном слое растворов имеет важное значение при моделировании фазовых равновесий и расчете поверхностного натяжения. Поверхностный слой имеет отличающиеся от объемной жидкой фазы значения состава и локальных плотностей. С этими.

Эти отличия становятся значительными при рассмотрении сложных термодинамических систем, которые состоят из компонентов с существенно отличающимися физико-химическими свойствами. Наиболее подробно о поверхностном слое информация изложена в монографиях Роулинсона, Пугачевича и Адамсона [1–3].

К сожалению, при интерпретации экспериментальных данных, а также термодинамическом моделирова-

нии фазовых равновесий, поверхностного натяжения и критических параметров растворов эти отличия до сих пор в большинстве случаев не учитываются. По этой причине в последнее время все чаще используются квазитермодинамические модели для изучения локальных термодинамических характеристик. Значительная часть этих исследований выполнена с использованием теории градиента плотности. Эта модель позволяет описывать изменение термодинамических свойства по высоте поверхности, разделяющей сосуществующие объемные фазы в состоянии равновесия.

Следует отметить, что поверхностное натяжение является наиболее важным физическим свойством при исследовании межмолекулярных взаимодействий компонентов раствора, из данных о котором можно получить информацию о характеристиках поверхностного слоя раствора.

2. Анализ литературных данных и постановка задачи

В литературе приведено много расчетных методов определения поверхностного натяжения чистых жидкостей и растворов, например. Для этой цели наиболее часто используют градиентную теорию [4], метод паракора [5], методы, теоретической основой которых является закон соответственных состояний [6], теория возмущений [7], методы, основанные на молекулярной динамике [8] теория функционала плотности [9]. Эти методы имеют свои ограничения по диапазонам термодинамических параметров, точности расчета поверхностного натяжения и требуют для использования различный объем исходной информации. Выполненный авторами анализ показывает, что для изучения локальных термодинамических параметров в поверхностном слое жидкой фазы раствора наибольшую перспективу имеет градиентная теория, для использования которой требуется минимальный объем исходной эмпирической информации.

В настоящее время уже накоплен достаточный опыт применения градиентной теории для расчета поверхностного натяжения для чистых веществ и растворов, например [4, 10, 11]. В работе [4] были впервые изложены положения градиентной теории для чистых веществ, а в работе [10] авторы развили теорию для применения к растворам веществ. В [10] используют правила смешения при определении параметра влияния неоднородности при изучении профиля плотности в поверхностном слое жидкой фазы раствора. Эта процедура выполняется методом последовательных итераций при решении сложных систем уравнений. Полученная в результате этих расчетов информация позволяет рассчитать локальные значения плотности в поверхностном слое раствора, а также его поверхностное натяжение.

В одной из работ авторов статьи [11] приведены результаты применения градиентной теории с модификацией уравнения состояния Пенга-Робинсона [12] для прогнозирования поверхностного натяжения галоидопроизводных углеводородов. В работе использовано собственно разработанное выражение для расчета параметра.

Однако при этом эффективный состав в поверхностном слое раствора остается неизвестным, в то время как состав раствора в объемной фазе с использованием различных методов легко может быть определен.

Именно по этой причине большинство исследователей относят полученные экспериментальные данные по давлению насыщенных паров, капиллярной постоянной и поверхностному натяжению к концентрации в объемной фазе. Такой подход к обработке экспериментальных данных является не вполне корректным при изучении растворов, компоненты которых существенно отличаются по своим термодинамическим свойствам, как утверждается в работе [13].

Отсутствие методик определения эффективного состава поверхностного слоя растворов и обуславливают необходимость проведения исследований в этом направлении.

3. Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является дальнейшее развитие предложенной в работах [11, 12] методики прогнозирования поверхностных свойств применительно к сложным термодинамическим системам.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: во-первых, расчет мольной плотности раствора и отдельно парциальных плотностей компонентов в поверхностном слое растворов, определение эффективной толщины слоя при различных температурах и концентрациях компонентов раствора; во-вторых, определение локальных концентраций одного из компонентов в поверхностном слое и разработку методики определения эффективной поверхностной концентрации раствора.

В качестве объекта исследования был рассмотрен бинарный раствор, компонентами которого являются диметиловый эфир (DME) и триэтиленгликоль (TEG). Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость-пар, плотности жидкой фазы и поверхностному натяжению для этой модельной системы были взяты из работы [14]. Анализируя приведенную в [14] информацию можно утверждать, что паровая фаза растворов DME/TEG будет состоять практически только из молекул диметилового эфира.

4. Методы исследования локальных характеристик поверхностного слоя раствора

С учетом существенных различий в теплофизических свойствах компонентов раствора – DME и TEG, методических погрешностей изменения давления насыщенных паров для подобного рода термодинамических систем [15], авторы решили отказаться от использования классического «двухплотностного» варианта применения градиентной теории [16] в пользу одножидкостного приближения. Такой подход к изучению термодинамических свойств растворов DME/TEG позволяет отказаться от применения многочисленных и недостаточно физически аргументированных правил смешивания для различных параметров УС, в том числе и параметра влияния неоднородности.

Расчет поверхностного натяжения в рамках градиентной теории чистых веществ рассчитывался по формуле [10]:

$$\sigma = \int_{P_V}^{P_L} \sqrt{2k \left\{ \rho \cdot [\mu(\rho) - \mu_s] - [P(\rho) - P_s] \right\}} d\rho, \quad (1)$$

где ρ – локальная молярная плотность, μ_s – химический потенциал компонента i в объемной фазе, z – пространственная координата, перпендикулярная плоскости раздела сосуществующих фаз, P_S – давление насыщенных паров объемной фазы, ρ_V , ρ_L – равновесные значения плотности паровой и жидкой фаз раствора соответственно.

Последнее выражение в рамках одножидкостного приближения может быть использовано для расчета поверхностного натяжения растворов.

4. 1. Методика определения параметров паро-жидкостного равновесия DME/TEG

Для расчета параметров парожидкостного равновесия, входящих в выражения в рамках градиентной теории используется методика [12] определения коэффициентов кубического уравнения состояния (УС) Пенга-Робинсона

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bv - b^2}, \quad (2)$$

где T – температура, К; P – давление, Па; v – мольный объем, м³/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); a – температурная зависимость, учитывающая силы притяжения между молекулами; b – коэффициент УС, м³/моль.

В этой работе значения коэффициентов УС (2) предлагается рассчитывать по следующим формулам:

$$b = 0.6423 v_{nb}, \quad (3)$$

где v_{nb} – мольный объем при нормальной температуре кипения;

$$a(t) = (A + B \exp(t))^2, \quad (4)$$

где $t = 1 - T/T_C$ – приведенная температура.

Для расчета коэффициента A применительно к чистым веществам в работе [12] приведены простые корреляции

$$A = -0.048 + 0.019 \cdot \frac{T_{nb}}{\ln(T_{nb})} - 78.414 \cdot \psi^2 + 635.176 \cdot \psi^3, \quad (5)$$

где T_{nb} – нормальная температура кипения вещества, ψ – фактор сложности межмолекулярного взаимодействия [17]

$$\psi = 0.1 \cdot \ln(T_{nb}) - 0.122 \cdot \ln(v_{nb}) + 0.006. \quad (6)$$

Погрешность расчета давления насыщенных паров чистых веществ по уравнениям (2)–(6) в интервале приведенных температур $t = (0.1-0.5)$ не превышает 2–4 %.

В рамках предлагаемой методики коэффициент b в уравнении состояния (2) для растворов DME/TEG может быть рассчитан по формуле:

$$b = b_{DME} \cdot x_{DME} + b_{TEG} \cdot (1 - x_{DME}), \quad (7)$$

где b_{DME} , b_{TEG} – коэффициенты УС для чистых компонентов смеси, определенные по (3); x_{DME} – мольная доля DME в растворе.

При расчете фазовых равновесий растворов DME/TEG коэффициенты A и B в уравнении (4) являются подгоночными параметрами, значения которых определялись при обработке экспериментальных данных по давлению насыщенных паров [14].

При апробации предлагаемого метода прогнозирования поверхностных свойств давление насыщенных паров P_S растворов DME/TEG было рассчитано по уравнениям (2)–(4), (7). Данные о поверхностном натяжении σ и плотности паровой фазы ρ_V DME при параметрах раствора, которые были взяты из базы данных [18]. Данные о плотности жидкой фазы ρ_L раствора DME/TEG были взяты из работы [14]. Выполненный анализ показывает, что отклонения рассчитанных значений давления насыщенных паров от экспериментальных данных не превышают 6 % (при $P_S \leq 3.3$ МПа).

4. 2. Методика расчета эффективной толщины поверхностного слоя и определения профилей мольной плотностей и состава раствора

Полученная информация о свойствах раствора P_S , σ , ρ_L , ρ_V позволяет приступить к следующему этапу исследования – изучению структуры поверхностного слоя раствора DME/TEG. С этой целью были рассчитаны значения параметров влияния неоднородности среды и локальные значения плотности по высоте поверхностного слоя z жидкой фазы раствора [10]:

$$k(T) = \frac{1}{2} \cdot \sigma^2 \cdot \left[\int_V^L \sqrt{\rho \cdot [\mu(\rho) - \mu_s] - [P(\rho) - P_S]} d \right]^2, \quad (8)$$

$$z = z_* + \int_{\rho(z_*)}^{\rho(z)} \sqrt{\frac{k(T)}{2 \cdot \left\{ \rho \cdot [\mu(\rho, T) - \mu_s] - [P(\rho, T) - P_S] \right\}}} d\rho, \quad (9)$$

где z_* – произвольно выбранная координата по высоте слоя, которая выбирается в качестве точки отсчета.

Для параметризации распределения плотности по высоте поверхностного слоя раствора применено так называемое «правило 10/90». Это правило позволяет рассчитывать толщину поверхностного слоя как длину участка профиля плотности, на котором плотность раствора или чистого вещества меняется от

$$\rho_V + \frac{1}{10}(\rho_1 - \rho_V) \text{ до } \rho_V + \frac{9}{10}(\rho_1 - \rho_V) \quad [19].$$

В соответствии с интегральными теориями, такими как обобщенная теория Ван-дер-Ваальса [4] или теория функционала плотности [9] профиль плотности имеет форму, которую можно описать уравнением гиперболического тангенса. Поэтому положение поверхности раздела фаз Гиббса выбирают при значении толщины $z=0$. В этом случае для параметризации профилей плотности в поверхностном слое раствора произведена аппроксимация данных по профилям плотности DME/TEG с использованием следующего выражения:

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_1 + \rho_V) - \frac{1}{2}(\rho_1 - \rho_V) \cdot \tanh\left(\frac{2 \cdot z}{d}\right), \quad (10)$$

где d – мера толщины поверхностного слоя раствора является подгоночным параметром.

Располагая информацией о локальных значениях плотности раствора по высоте поверхностного слоя и данными о температурной и концентрационной зависимостях плотности жидкой фазы растворов DME/TEG [14], можно определить локальную концентрацию DME в поверхностном слое раствора.

Для того чтобы решить задачу определения эффективной концентрации поверхностного слоя целесообразно исследовать термодинамическое поведение парциальных мольных плотностей

$$\hat{\rho}_i = x_i \cdot \rho, \quad (11)$$

где x_i – мольная доля компонента в смеси; ρ – мольная плотность смеси, моль/м³.

4.3. Методика определения эффективного состава поверхностного слоя растворов

В настоящей статье авторы предприняли попытку разработки теоретически обоснованной методики определения эффективной поверхностной концентрации поверхностного слоя растворов. Методика основана на использовании понятия «стандартизированной» поверхностной сегрегации $\Delta C(z)$ [20]

$$\Delta C(z) = \frac{\hat{\rho}_{DME}(z) - \hat{\rho}_{DME}^L}{\alpha_{DME}} - \frac{\hat{\rho}_{TEG}(z) - \hat{\rho}_{TEG}^L}{\alpha_{TEG}}, \quad (12)$$

где $\hat{\rho}_{DME}(z)$, $\hat{\rho}_{TEG}(z)$ – локальные парциальные плотности компонентов по высоте поверхностного слоя, моль/м³; $\hat{\rho}_{DME}^L$, $\hat{\rho}_{TEG}^L$ – парциальные плотности компонентов в объемной жидкой фазе, моль/м³; α_{DME} , α_{TEG} – «стандартизированные» концентрации компонентов бинарного раствора.

Причина поверхностной сегрегации заключается в резком изменении молекулярной структуры в поверхностном слое бинарного раствора по сравнению с жидкой объемной фазой.

С учетом постулируемой в статье двухслойной модели поверхностного слоя, для подслоя 1 «стандартизированные» концентрации компонентов бинарного раствора имеют вид:

$$\alpha_i = \frac{\hat{\rho}_i^L - \hat{\rho}_i^{x=1}}{\hat{\rho}_{DME}^L + \hat{\rho}_{TEG}^L - \hat{\rho}_{DME}^{x=1}}, \quad (i = DME, TEG), \quad (13)$$

где $\hat{\rho}_i^{x=1}$, $\hat{\rho}_i^L$ – парциальная плотность компонентов в характерной точке поверхностного слоя и в равновесной жидкой фазе смеси, $\hat{\rho}_{TEG}^{x=1} = 0$.

Авторы предлагают использовать координаты точек экстремумов «стандартизированной» поверхностной сегрегации для определения эквивалентной концентрации поверхностного слоя растворов. Для этого следует определить мольную долю DME в TEG на профиле концентраций при подстановке соответствующего значения координаты z для точек экстремума «стандартизированной» поверхностной сегрегации растворов.

5. Результаты исследования основных характеристик поверхностного слоя растворов DME/TEG

Расчитанные по уравнению (10) значения локальной мольной плотности для растворов DME/TEG на

нескольких концентрациях (x – мольные доли DME в TEG) в поверхностном слое при температуре 353 К представлены на рис. 1. На этом же рисунке точками (•) на кривых профилей плотности отмечен переход жидкой фазы раствора в жидкую фазу чистого DME ($x=1$).

Выполненные исследования показывают, что толщина поверхностного слоя раствора DME/TEG изменяется от 0.55 нм при температуре 283 К и стремится к бесконечности при увеличении температуры, что соответствует положениям масштабной теории [1]. С уменьшением мольной доли DME в TEG толщина поверхностного слоя раствора увеличивается. Из приведенного рисунка следует, что поверхностный слой растворов DME/TEG имеет сложную структуру и состоит из двух подслоев.

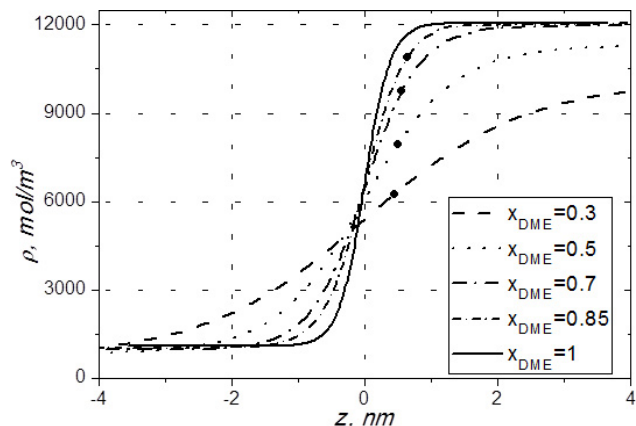


Рис. 1. Изменение мольной плотности раствора DME/TEG различной концентрации по высоте поверхностного слоя при температуре T=353 K

Изменение концентрации DME по толщине поверхностного слоя в жидкой фазе растворов DME/TEG при температуре 353 К показаны на рис. 2.

Анализ кривых профилей концентраций DME в поверхностном слое DME/TEG показал, что при любых температурах концентрация DME изменяется от значений в жидкой фазе растворов до единицы (в паровой фазе).

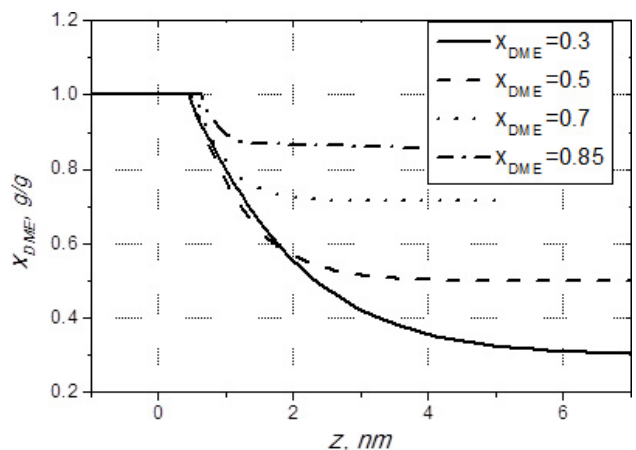


Рис. 2. Изменение концентрации DME в TEG по высоте поверхностного подслоя 1 растворов DME/TEG различной концентрации при температуре T=353 K

Изменение парциальной плотности DME и TEG по высоте поверхностного слоя DME/TEG, рассчитанной по уравнению (11) изображено на рис. 3.

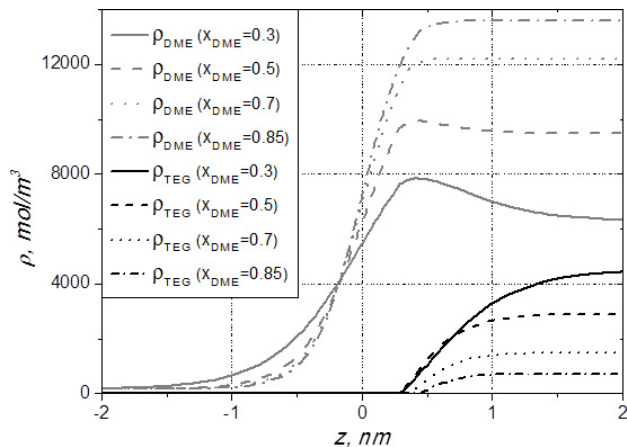


Рис. 3. Изменение парциальной мольной плотности DME и TEG по толщине поверхностного слоя раствора DME/TEG при температуре $T=283$ K

Анализ полученных данных показал (рис. 3), что локальная парциальная плотность DME с понижением температуры и повышением содержания TEG в смеси имеет экстремум. В то же время для локальных парциальных плотностей TEG ничего подобного не наблюдается.

Рассчитанные с помощью уравнению (12), (13) данные по стандартной поверхностной сегрегации для раствора DME/TEG для изотермы $T=353$ K представлены на рис. 4.

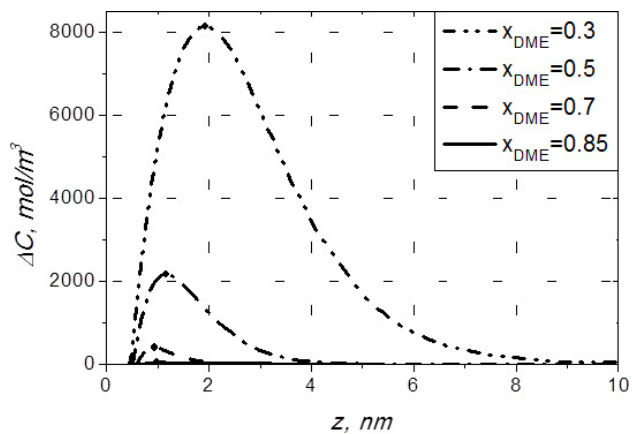


Рис. 4. Изменение «стандартизированной» поверхностной сегрегации растворов DME/TEG различной концентрации от высоты поверхностного подслоя 1 при температуре $T=353$ K

Из приведенного рисунка следует, что стандартизированная поверхностная сегрегация DME/TEG имеет максимум, отмеченный на графике значками (•).

С использованием приведенной методики были рассчитаны данные по эффективной концентрации в поверхностном слое растворов DME/TEG. На рис. 5 представлены результаты этих расчетов в виде зависимости избыточной концентрации DME Δx – разницы между поверхностной и объемной $\Delta x = x_{S DME} - x_{DME}$

от концентрации DME в объемной фазе раствора для четырех изотерм. На этом же графике точками отмечены данные по Δx , взятые из работы [14].

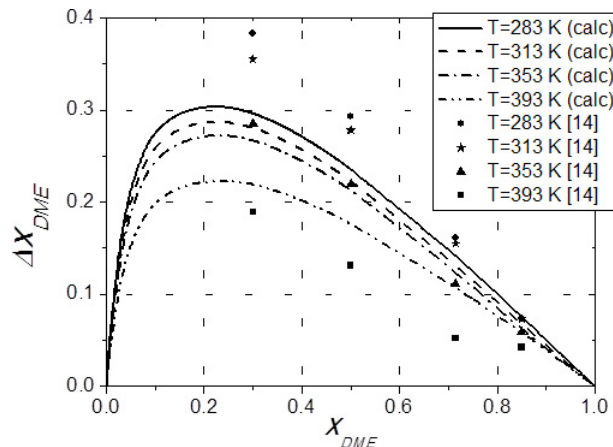


Рис. 5. Зависимость избыточной концентрации DME Δx от концентрации в объемной жидкой фазе раствора

Из приведенного рис. 5 видно, что максимальная разница между значениями эффективной концентрации DME в поверхностном слое и в объемной фазе раствора могут достигать 30 %. С повышением температуры разница уменьшается.

6. Обсуждение результатов исследования характеристик поверхностного слоя растворов DME/TEG

В рамках проведенного исследования показано, что поверхностный слой растворов DME/TEG имеет сложную структуру и состоит из двух подслоев. Первый подслой (далее подслой 1) состоит из раствора DME/TEG с концентрацией DME, которая монотонно увеличивается по толщине слоя от концентрации x_{DME} в объемной фазе до $x_{DME} = 1$. Второй подслоем (далее подслоем 2) поверхностного слоя растворов DME/TEG, который граничит с паровой фазой, состоит из чистого DME. В этом подслое происходит монотонное уменьшение локальной плотности от равновесного значения чистого DME в жидкой фазе до значения плотности в паровой фазе. Этот вывод согласуется с результатами экспериментального исследования свойств растворов DME/TEG, приведенными в работе [14]. Следует заметить, что подобные термодинамические представления носят модельный характер, поскольку не учитываются молекулярно-кинетические характеристики компонентов раствора.

Анализ рис. 3 показал, что полученные в рамках примененной в этой статье одножидкостной модели результаты о поведении парциальных величин плотностей компонентов согласуется с данными, получаемыми при «двухплотностном» варианте применения градиентной теории [10, 16]. В этих и многих других работах локальная по высоте поверхностного слоя парциальная плотность нелетучего компонента изменяется монотонно, без экстремумов. Вторым компонентом, в случае рассмотрения растворов с близкими физико-химическими свойствами компонентов так-

же имеет монотонный профиль изменения парциальной плотности. Однако в работах [10, 16, 21] авторы утверждают, что при рассмотрении сложных термодинамических систем может наблюдаться экстремум парциальных плотностей летучего компонента в поверхностном слое.

Применительно к рассматриваемому в статье объекту исследования максимум в парциальной плотности летучего компонента можно объяснить адсорбцией летучего компонента на поверхности жидкой фазы раствора.

Проведенные исследования показывают, что экстремумы локальной парциальной плотности компонента DME имеют отрицательную вторую производную

$$\frac{d^2\hat{p}_i}{dz^2}.$$

Следовательно, концентрация DME в поверхностном слое растворов DME/TEG должна превышать его концентрацию в жидкой фазе. Этот вывод согласуется с выполненным выше анализом изменения плотности DME/TEG (рис. 1), а также результатами исследования, приведенных в работах [15, 22], в которых утверждается, что в поверхностном слое раствора происходит адсорбция летучего компонента (хладагента). По этой причине такие поверхностные свойства, как поверхностное натяжение, давление насыщенных паров, а также псевдокритические параметры нельзя относить к значениям состава растворов хладагент/компрессорное масло в объемной фазе.

Рассчитанные значения эффективной концентрации DME в поверхностном слое сопоставлялись с данными, приведенными в работе [14, 23]. В этих работах была предложена эмпирическая модель определения эффективной поверхностной концентрации летучего компонента (хладагента) в поверхностном слое растворов. Эта методика основана на сопоставлении экспериментальных данных по поверхностному натяжению растворов с данными рассчитанными по модели парахора. Анализ результатов показал, что максимальная разница между рассчитанными значениями эффективной концентрации в поверхностном слое и данными, приведенными в работе [14], составляет 11 %. Этот результат следует признать вполне удовлетворительным как с учетом погрешности данных приведенных в работе [14], так и с учетом того, что отклонения между концентрацией DME в объемной фазе раствора

и эффективной концентрацией в поверхностном слое могут достигать 30 % [14].

Отклонения составов объемной фазы растворов от эффективной поверхностной концентрации, наблюдаемые на рис. 5, будут зависеть от объема и формы молекул компонентов, разной интенсивности сил межмолекулярного притяжения и термодинамических параметров. Компонент, интенсивность поля сил межмолекулярного притяжения для которого больше, имеет тенденцию проникать в объем жидкой фазы. В то же время компонент с меньшими силами межмолекулярного притяжения будет аккумулироваться на поверхности раздела фаз раствора.

С ростом температуры молекулы компонентов раствора движутся более интенсивно и межмолекулярные взаимодействия уменьшаются. Поэтому при высоких температурах избыточная концентрация уменьшается. При этих параметрах эффективная поверхностная концентрация будет практически равна концентрации компонента в объемной фазе раствора.

7. Выводы

Анализируя полученную информацию, можно констатировать, что при изучении поверхностных свойств бинарных растворов состоящих из компонентов с существенно различающимися свойствами необходимо учитывать не только изменение плотности в поверхностном слое, но и изменение состава раствора в поверхностном слое. При этом принципиальное значение будет иметь задача определения эффективной поверхностной концентрации поверхностного слоя.

По мнению авторов, именно этот состав раствора, а не состав объемной жидкой фазы, должен использоваться при моделировании и расчетах давления насыщенных паров и поверхностного натяжения [22, 23].

Выполненный анализ результатов настоящего исследования показал, что они количественно согласуются с ранее полученными экспериментальными данными авторов [14, 23], а также качественно совпадают с данными других исследователей [24]. Сформулированные в работе выводы имеют принципиальное значение, как при экспериментальном исследовании свойств растворов, так и термодинамическом моделировании фазовых равновесий растворов и прогнозирования их поверхностного натяжения.

Литература

1. Rowlinson, J. S. Molecular Theory of Capillarity [Text] / J. S. Rowlinson, B. Widom // Clarendon Press, 1984. – 252 p.
2. Пугачевич, П. П. Поверхностные явления в полимерах [Текст] / П. П. Пугачевич, Э. М. Бегляров, И. А. Лавыгин. – М.: Химия, 1982. – 200 с.
3. Адамсон, А. Физическая химия поверхности [Текст] / А. Адамсон // – М.: Мир, 1979. – 567 с.
4. Cahn, J. W. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy [Text] / J. W. Cahn, J. E. Hilliard // Journal of Chemical Physics. – 1958. – Vol. 28, Issue 2 – P. 258–267. doi: 10.1063/1.1744102
5. Macleod, D. B. Relation between surface tension and density [Text] / D. B. Macleod // Trans. Faraday Soc. – 1923. – Vol. 19. – P. 38–41. doi: 10.1039/TF9231900038
6. Скрипов, В. П. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии [Текст] : справ. / В. П. Скрипов, Е. Н. Синицын, П. А. Павлов, Г. В. Ермаков и др. – М.: Атомиздат, 1980. – 280 с.
7. Toxvaerd, S. Surface structure of a square-well fluid [Text] / S. Toxvaerd // Journal of Chemical Physics. – 1972. – Vol. 57, Issue 10. – P. 4092–4096. doi: 10.1063/1.1678031

8. Paul, S. Structure, dynamics and the free energy of solute adsorption at liquid–vapor interfaces of simple dipolar systems: Molecular dynamics results for pure and mixed Stockmayer fluids [Text] / S. Paul, A. Chandra // The Journal of Physical Chem. B. – 2007. – Vol. 111, Issue 43. – P. 12500–12507. doi: 10.1021/jp075240g
9. Teixeira, P. I. Density functional theory for the interfacial properties of a dipolar fluid [Text] / P. I. Teixeira, M. M. Telo da Gama // J. Phys.: Condens. Matter. – 1991. – Vol. 3, Issue 1. – P. 111–125. doi:10.1088/0953-8984/3/1/009
10. Van der Waals, J. D. Lehrbuch der Thermodynamik. Vol. 1 [Text] / J. D. Van der Waals, Ph. Kohnstamm. – Maas and van Suchtelen: Leipzig, 1908. — 207 p.
11. Shestova, T. D. Modifying gradient theory to predict the surface properties of halogenated hydrocarbons [Text] / T. D. Shestova, T. L. Lozovsky, V. P. Zhelezny // Russian J. of Phys. Chem. A. – 2014. – Vol. 88, Issue 5. – P. 851–857. doi: 10.1134/S0036024414050288
12. Zhelezny, V. Application of scaling principles for prediction of pseudo–critical parameters of refrigerant/oil solutions [Text] / V. Zhelezny, Yu. Semenyuk, T. Lozovsky, D. Ivchenko // Book of abstracts the 23rd IIR international congress of refrigerational. Prague, Czech Republic, 2011.
13. Shestova, T. D. Cubical equations of state for predicting the phase equilibria of poorly studied substances [Text] / T. D. Shestova, A. S. Markvart, T. L. Lozovsky, V. P. Zhelezny // Russian J. of Phys. Chem. A. – 2013. – Vol. 87, Issue 6. – P. 883–889. doi: 10.1134/S0036024413060253
14. Ивченко, Д. А. Экспериментальное исследование термодинамических свойств растворов деметилового эфира (DME) с триэтиленгликолем (TEG) [Текст] / Д. А. Ивченко, Ю. В. Семенюк, В. П. Железный // Холодильна техніка і технологія. – 2011. – Т. 132, № 4. – С. 25–30.
15. Zhelezny, P. V. An experimental investigation and modelling of the thermodynamic properties of isobutane–compressor oil solutions: Some aspects of experimental methodology [Text] / P. V. Zhelezny, D. A. Prochenko, V. P. Zhelezny, S. N. Ancherbak // Int. J. Refrig. – 2007. – Vol. 30, Issue 3. – P. 433–445. doi: 10.1016/j.ijrefrig.2006.09.007
16. Nino-Amezquita, O. G. Measurement and Prediction of Interfacial Tension of Binary Mixtures [Text] / O. G. Nino-Amezquita, S. Enders, Philip T. Jaeger, R. Eggers // Ind. Eng. Chem. Res. – 2010. – Vol. 49, Issue 2. – P. 592–601. doi: 10.1021/ie901209z
17. Морачевский, А. Г. Физико–химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета) [Текст] : справ. / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков; изд. 2–е изд., перераб. и доп. – СПб. : Химия, 1996. – 312 с.
18. Lemmon, E. W. NIST reference fluid thermodynamic and transport properties–REFPROP [Text] / E. W. Lemmon, M. L. Huber, M. O. McLinden // Gaithersburg: National Institute of Standard and Technology, 2002.
19. Lekner, J. Theoretical determination of the thickness of a liquid–vapour interface [Text] / J. Lekner, J. Henderson // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 1978. – Vol. 94, Issue 3–4. – P. 545–558. doi: 10.1016/0378-4371(78)90086-9
20. Telo da Gama, M. M. The structure and surface tension of the liquid vapor interface near the upper critical endpoint of a binary mixture of Lennard–Jones fluids.1. the 2 phase region [Text] / M. M. Telo da Gama, R. Evans // Molecular Physics. – 1983. – Vol. 48, Issue 2. – P. 229–250. doi: 10.1080/00268978300100181
21. Mejía, A. Experimental determination and theoretical modeling of the vapor–liquid equilibrium and surface tensions of hexane + tetrahydro–2H–pyran [Text] / A. Mejía, H. Segura, M. Cartes, J. Ricardo P rez–Correa // Fluid Phase Equilibria. – 2012. – Vol. 316. – P. 55–56. doi: 10.1016/j.fluid.2011.12.007
22. Semenyuk, Yu. Refrigerant/Lubricant Mixtures: Problems of Application and Property Research [Text] / Yu. Semenyuk, V. Zhelezny, D. Ivchenko, V. Geller // The 23RD IIR international congress of refrigerational. Prague, Czech Republic: Book of abstracts. –Prague, 2011.
23. Лозовский, Т. Л. Поверхностное натяжение смесевых хладагентов и растворов хладагент/масло. Эксперимент методы прогнозирования. Часть 3: Поверхностное натяжение растворов хладагент/масло [Текст] / Т. Л. Лозовский, Ю. В. Семенюк, Д. А. Ивченко, Н. А. Приходченко и др. // Холодильна техніка і технологія. – 2009. – Т. 122, № 6. – С. 38–46.
24. Ghasemian, E. Prediction of surface tension and surface properties of organic binary mixtures [Text] / E. Ghasemian // Journal of Molecular Liquids. – 2013. – Vol. 183. – P. 64–71. doi:10.1016/j.molliq.2013.04.006