



Д. Г. Зайцев, Е. В. Павлечко,
Г. Я. Кабо, В. М. Севрук

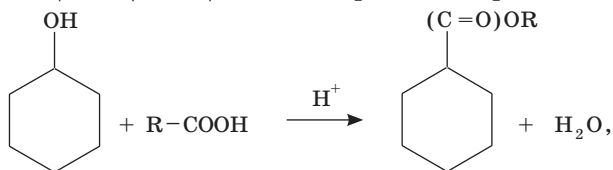
ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ ДАВЛЕНИЯ ГАЗА В ЯЧЕЙКЕ КНУДСЕНА НА ВЕЛИЧИНЫ ДАВЛЕНИЙ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ЭНТАЛЬПИИ ПАРООБРАЗОВАНИЯ

Классический вариант измерения давления насыщенного пара по методу Кнудсена с интегральным определением потери массы требует больших затрат времени, но он обладает явными преимуществами по сравнению с дифференциальным и торсионным вариантами. Интегральный метод позволяет обеспечить более надежное термостатирование эффузионной ячейки и измерение температуры, поэтому широко используется для определения давления насыщенного пара ($p_{\text{нас}}$) органических веществ в интервале теоретически допустимых давлений ≤ 1 Па. Однако часто величина энтальпии испарения или сублимации, определенная из температурной зависимости давлений насыщенного пара, измеренных методом Кнудсена, заметно превышает соответствующие величины, полученные из калориметрических экспериментов. Так, для алкилпроизводных карбамида [1] величина энтальпии сублимации (испарения) из данных эффузионных измерений выше соответствующих калориметрически величин в среднем на $4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Для выявления причин систематических расхождений ΔH_m° из эффузионных и калориметрических измерений нами изучена термодинамика испарения циклогексильных эфиров: циклогексилформиата (ЦГФ), циклогексилацетата (ЦГА), циклогексилпропионата (ЦГП), циклогексилбутирата (ЦГБ) и циклогексилвалерата (ЦГВ) с использованием интегрального эффузионного метода и калориметрии [2].

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Образцы ЦГА, ЦГБ, ЦГП, ЦГВ синтезированы по реакции этерификации:



где $\text{R} = \text{H}-, \text{CH}_3-, \text{C}_2\text{H}_5-, \text{C}_3\text{H}_7-, \text{C}_4\text{H}_9-$.

Отношение количества кислоты (соответственно муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, валериановой) к циклогексанолу было равно 3 : 1. В качестве катализатора использовали H_2SO_4 (конц.) в количестве 5 % от массы реакционной смеси.

Продукты синтеза подвергали очистке дистилляцией на ректификационной колонне, заполненной кольцами Фенске, эффективностью десять теоретических тарелок, длиной 60 см и диаметром 10 мм.

Чистоту образцов определяли методом ГХ на хроматографе «Цвет 800» со стальной колонкой длиной 2 м, диаметром 2 мм (наполнитель OV-1); содержание основного компонента составило (в масс. %): ЦГФ – 99,95; ЦГА – 99,90; ЦГП – 99,70; ЦГБ – 99,85; ЦГВ – 99,50.

ЭФФУЗИОННЫЙ МЕТОД КНУДСЕНА

Установка по измерению давления насыщенного пара интегральным эффузионным методом описана в работе [3].

В интегральном варианте метода Кнудсена вследствие некоторой неопределенности времени испарения в условиях постоянства температуры образца и мембраны и давления в ячейке Кнудсена $P = p_{\text{нас}}$ необходимо введение поправок, учитывающих испарение в нестационарных условиях.

Обычно в интегральном варианте метода Кнудсена постоянство температуры достигается путем достаточно продолжительного выдерживания в термостате полностью снаряженной системы при давлении гелия $\approx 10^5$ Па. При этом считается, что испарение образцов с $p_{\text{нас}} < 50$ Па не происходит.

Тем не менее мы провели исследование возможности испарения образцов с низким $p_{\text{нас}}$ в эффузионной ячейке с отверстием $k_c S = 4,03057 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$ (где S – площадь поперечного сечения отверстия, k_c – коэффициент Клаузинга, учитывающий влияние стенок отверстия на вероятность переноса вещества через мембрану), когда давление гелия в установке $\approx 10^5$ Па. Образцом для исследования был выбран гексадекан. Термостатируемая часть установки помещалась в предварительно стабилизированный термостат с точностью поддержания температуры $\pm 0,01$ К. Результаты опытов по испарению гексадекана в условиях высокого давления приведены в табл. 1.

Таблица 1

Убыль массы гексадекана в ячейке Кнудсена при $p_{\text{He}} \approx 10^5$ Па

T , К	$p_{\text{нас}}$, Па	Время термостатирования, мин	Убыль массы в опыте $\cdot 10^8$, кг	Скорость убыли массы при термостатировании $\cdot 10^9$, кг/мин
343	13,48	20	9	4,5
338	9,303	20	4	2,0
333	6,165	20	2	1,0
323	4,078	20	1	0,5

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, убыль массы образца зависит от $p_{\text{нас}}$, температуры и, следовательно, в известной мере от природы вещества. Поэтому поправка на убыль массы в режиме термостабилизации должна определяться индивидуально для каждого вещества. После достижения постоянной температуры в ячейке Кнудсена включается система вакуумирования: форвакуумный насос и, спустя 10 с, вакуумный паромасляный насос.

Мы провели исследования испарения гексадекана в условиях нестационарного изменения давления от 10^5 до 10^{-3} Па. Эти эксперименты проводились в виде 25 циклов откачки с 3-минутным промежутком при давлении гелия $\approx 10^5$ Па. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Убыль массы гексадекана в процессе неустойчивого изменения давления – откачки

$T, \text{ K}$	Число опытов по откачке	Суммарная убыль массы $\cdot 10^6, \text{ кг}$	Убыль массы, приходящаяся на одну откачку, $\cdot 10^9, \text{ кг}$	Среднее время откачки, с
343	25	2,24	89,6	$26,9 \pm 1,2$
338	25	1,42	56,8	$27,6 \pm 1,4$

По результатам определения суммарной убыли массы в циклических опытах с учетом данных табл. 1 была определена потеря массы, происходящая исключительно во время откачки. Показано, что уменьшение массы в нестационарном по давлению режиме соответствует потере массы в течение примерно 30,9 с при испарении в условиях стационарного режима и мало зависит от температуры и $p_{\text{нас}}$.

Поскольку среднее время откачки до рабочего давления составляло около 30 с, то отсчет времени экспозиции начинали с момента включения форвакуумного насоса.

КАЛОРИМЕТРИЯ ИСПАРЕНИЯ

Для определения энтальпии испарения применялся дифференциальный микрокалориметр типа Кальве МИД-200 со специальными калориметрическими ячейками, описанными ранее [2]. Модернизация микрокалориметра состояла в использовании вольтметра с пределами измерения от $1 \cdot 10^{-9}$ до 2 В и временем релаксации (задержки) от 2 до 30 с. Образец помещался в герметическую ячейку из нержавеющей стали, закрытую никелевой мембраной. После предварительного термостатирования калориметра мембрану прокалывали специальным штоком из нержавеющей стали и регистрировали тепловой поток, идущий на испарение образца. Калориметр калибровали по бензойной кислоте марки К-1, нафталину, *n*-декану и бидистиллированной воде. Было найдено, что погрешность измерения энтальпии испарения не превышает $\pm 0,3 \%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Результаты измерений давления насыщенного пара приведены в табл. 3. Эффективные величины $p_{\text{нас}}^*$ рассчитывались с учетом коэффициента Клаузинга k_c . При сравнении со значениями, полученными методом потока [5] (рис. 1, 2), видно, что в перекрывающихся областях температур величина $p_{\text{нас}}$ из эффузионных измерений на 30–40 % выше.

Величины энтальпии испарения циклогексильных эфиров, определенные калориметрически, приведены в табл. 4. Значения ΔH_m° рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_v H_m^\circ = K \frac{1}{M} m \int_0^\tau \Delta E dt, \quad (1)$$

где m – масса образца, приведенная к вакууму; K – калориметрическая константа ячейки; ΔE – разность потенциалов термопар, которая соответствует температурному разбалансу между ячейкой и термостатом калориметра в момент времени t ; $\int_0^\tau \Delta E dt$ – суммарная величина сигнала, регистрируемая за время эксперимента; M – молярная масса соединения. Калориметрические константы определяли перед каждой серией измерений, и они также приведены в табл. 4.

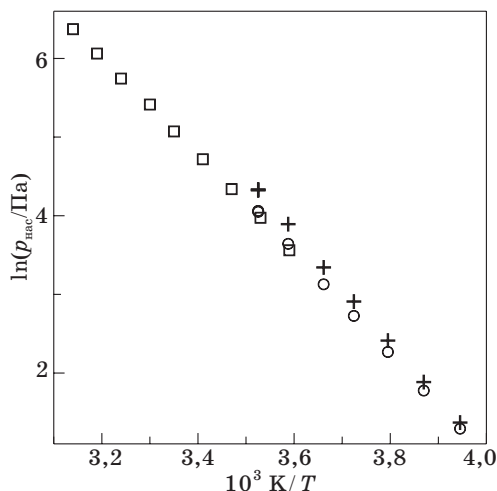


РИС. 1. Температурная зависимость давления насыщенного пара ЦГА, где + – эффективные величины $p_{\text{нас}}^*$ из метода Кнудсена, O – пересчитанные величины из метода Кнудсена, □ – величины, полученные методом потока [5]

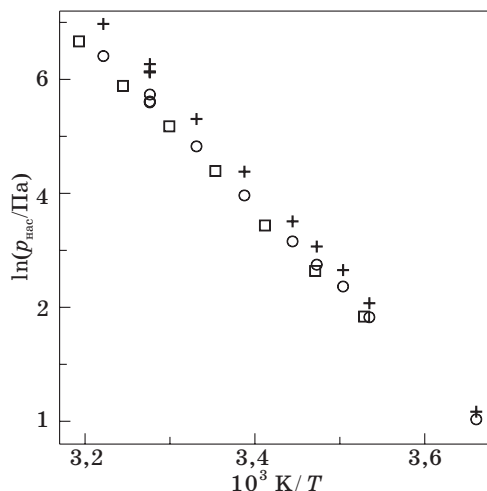


РИС. 2. Температурная зависимость давления насыщенного пара ЦГБ, где + – эффективные величины $p_{\text{нас}}^*$ из метода Кнудсена, O – пересчитанные величины из метода Кнудсена, □ – величины, полученные методом потока [5]

Таблица 3

Давление насыщенного пара циклогексильных эфиров

T, K	τ, c	$\Delta m \cdot 10^6, кг$	$\Delta m_1 \cdot 10^6, кг$	$p_{нас}^*, Па$	k_W	$p_{нас}, Па$
ЦИКЛОГЕКСИЛФОРМИАТ						
273,18	3600	18,13 ¹	0	81,07	1,03485	61,67
273,17	3600	17,97 ¹	0	80,36	1,03443	61,15
273,16	3600	17,38 ¹	0	77,72	1,03282	59,24
273,15	3600	16,70 ¹	0	74,67	1,03082	57,03
271,24	3600	15,59 ¹	0	69,47	1,02753	53,22
268,44	3600	11,80 ¹	0	52,31	1,01218	40,68
265,94	7260	18,74 ¹	0	41,00	0,99736	32,36
263,64	7260	15,96 ¹	0	34,77	0,98678	27,74
263,13	5411	10,58 ¹	0	30,89	0,97857	24,85
258,50	10800	13,65 ¹	0	19,79	0,94713	16,45
258,09	7200	8,40 ¹	0	18,26	0,94124	15,27
253,47	18000	13,74 ¹	0	11,84	0,91116	10,23
253,02	10800	7,61 ¹	0	10,92	0,90568	9,489
248,25	3600	10,75 ²	0	6,744	1,08572	5,587
243,01	5400	9,15 ²	0	3,786	1,03491	3,291
242,71	5400	10,29 ²	0	4,255	1,04508	3,663
ЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТАТ						
283,67	3820	18,69 ¹	0,04	76,04	1,03394	57,90
283,67	3600	17,46 ¹	0,04	75,37	1,03350	57,41
283,67	3600	17,65 ¹	0,04	76,19	1,03346	58,04
278,73	5400	17,19 ¹	0,03	49,06	1,01107	38,20
273,12	7200	13,33 ¹	0	28,29	0,97553	22,83
268,51	10800	13,07 ¹	0	18,34	0,94479	15,28
263,50	18000	13,39 ¹	0	11,17	0,91011	9,659
258,42	25200	11,17 ¹	0	6,589	0,87728	5,913
253,47	27480	7,35 ¹	0	3,938	0,85118	3,642
ЦИКЛОГЕКСИЛПРОПИОНАТ						
293,55	6780	27,60 ¹	0	61,53	1,02522	47,25
293,56	7200	29,18 ¹	0	61,26	1,02498	47,05

Окончание табл. 3

T, K	τ, c	$\Delta m \cdot 10^6, кг$	$\Delta m_1 \cdot 10^6, кг$	$p_{нас}^*, Па$	k_W	$p_{нас}, Па$
293,57	3600	14,75 ¹	0	61,94	1,02556	47,54
289,63	5400	16,10 ¹	0	44,77	1,00761	34,98
287,63	5400	13,08 ¹	0	36,24	0,99436	28,69
278,71	14400	15,22 ¹	0	15,57	0,93534	13,10
273,19	18000	11,27 ¹	0	9,130	0,89898	7,996
263,63	7200	12,31 ²	0	3,604	0,90765	3,126
253,48	10800	6,21 ²	0	1,189	0,84384	1,109
ЦИКЛОГЕКСИЛБУТИРАТ						
310,41	3600	21,49 ¹	0	88,89	1,04402	67,03
305,24	3800	15,06 ¹	0	58,52	1,02473	44,96
305,23	3600	14,16 ¹	0	58,08	1,02433	44,64
305,21	3600	14,25 ¹	0	58,45	1,02467	44,90
300,19	7200	18,97 ¹	0	38,58	1,00081	30,35
295,19	7200	12,05 ¹	0	24,30	0,96971	19,73
290,33	9000	9,82 ¹	0	15,71	0,93860	13,18
287,95	12600	11,07 ¹	0	12,60	0,92304	10,75
285,40	12600	9,04 ¹	0	10,24	0,90901	8,872
282,90	16200	8,73 ¹	0	7,660	0,89024	6,774
273,17	32400	6,86 ¹	0	2,958	0,84201	2,765
ЦИКЛОГЕКСИЛВАЛЕРАТ						
318,24	3600	13,97 ¹	0,15	56,24	1,03333	42,84
318,18	3600	14,08 ¹	0,15	56,07	1,02268	43,16
318,18	3600	13,97 ¹	0,15	56,23	1,03334	42,84
313,26	5400	14,03 ¹	0,14	37,36	1,00851	28,76
308,35	7210	12,26 ¹	0,04	24,26	0,97299	19,63
303,34	12600	14,21 ¹	0,02	15,96	0,94147	13,34
298,34	18000	12,45 ¹	0	9,705	0,90570	8,436
293,49	14425	46,97 ²	0	6,669	1,09578	5,474
288,55	5400	11,11 ²	0	4,178	1,05321	3,568
283,54	11100	13,82 ²	0	2,506	1,01212	2,228
273,16	21600	8,97 ²	0	0,821	0,94955	0,777

Примечание: τ – время экспозиции, Δm – изменение массы образца в опыте, Δm_1 – потеря массы образца за время термостатирования, $p_{нас}^*$ – эффективная величина давления насыщенного пара, k_W – коэффициент вероятности переноса по [8]; 1 – мембрана 1, 2 – мембрана 2.

Таблица 4

Калориметрические измерения энтальпии испарения циклогексильных эфиров

№ опыта	m , г	T , К	$\frac{\tau_2}{\tau_0} \Delta E d\tau$, мВ·с	Ячейка	ΔH , Дж	ΔH_m° , кДж·моль ⁻¹
ЦИКЛОГЕКСИЛФОРМИАТ						
1	0,04730	303,62	3398,63	А	17,91	48,54
2	0,05781	303,01	4139,41	А	21,82	48,37
3	0,06508	302,68	4650,89	А	24,51	48,28
4	0,06838	303,60	5090,60	В	25,79	48,34
5	0,06349	304,52	4742,38	В	24,03	48,51
6	0,04825	303,69	3613,40	В	18,31	48,63
$K_A = 189,74 \text{ мВ}\cdot\text{с}\cdot\text{Дж}^{-1}$ $K_B = 197,38 \text{ мВ}\cdot\text{с}\cdot\text{Дж}^{-1}$ $\langle \Delta H_m^\circ(303,52 \text{ К}) \rangle (48,45 \pm 0,14) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$						
ЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТАТ						
1	0,06480	300,19	5159,14	А	23,83	52,29
2	0,07241	300,36	5774,79	А	26,67	52,38
3	0,06014	300,46	4799,37	А	22,17	52,41
4	0,06411	300,17	4843,82	В	23,50	52,12
5	0,06950	300,30	5255,41	В	25,50	52,17
6	0,06352	300,40	4786,16	В	23,22	51,98
7	0,06783	299,45	5370,35	А	24,80	52,00
8	0,07136	299,51	5374,68	В	26,07	51,96
$K_A = 216,51 \text{ мВ}\cdot\text{с}\cdot\text{Дж}^{-1}$ $K_B = 206,13 \text{ мВ}\cdot\text{с}\cdot\text{Дж}^{-1}$ $\langle \Delta H_m^\circ(300,11 \text{ К}) \rangle (52,16 \pm 0,15) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$						
ЦИКЛОГЕКСИЛПРОПИОНАТ						
1	0,12809	300,24	8472,84	А	45,73	55,77
2	0,12864	299,95	8508,29	А	45,92	55,76
3	0,13710	301,42	9050,31	А	48,84	55,66
4	0,12777	300,24	8555,26	В	45,64	55,80
5	0,12425	299,96	8312,65	В	44,34	55,76
6	0,12894	301,46	8609,12	В	45,93	55,64
$K_A = 185,29 \text{ мВ}\cdot\text{с}\cdot\text{Дж}^{-1}$ $K_B = 187,46 \text{ мВ}\cdot\text{с}\cdot\text{Дж}^{-1}$ $\langle \Delta H_m^\circ(300,55 \text{ К}) \rangle (55,73 \pm 0,07) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$						

Окончание табл. 4

№ опыта	m , г	T , К	$\frac{\tau_2}{\tau_0} \Delta E d \tau$, мВ·с	Ячейка	ΔH , Дж	ΔH_m° , кДж·моль ⁻¹
ЦИКЛОГЕКСИЛБУТИРАТ						
1	0,07373	315,67	5259,75	А	25,51	58,82
2	0,05763	315,04	4106,73	А	19,91	58,76
3	0,07730	315,64	5517,89	А	26,76	58,86
4	0,07252	315,80	5161,33	В	24,89	58,35
5	0,05667	315,28	4055,81	В	19,56	58,68
6	0,08070	315,98	5789,16	В	27,92	58,82
$K_A = 206,22 \text{ мВ·с·Дж}^{-1}$ $K_B = 207,38 \text{ мВ·с·Дж}^{-1}$ $\langle \Delta H_m^\circ(315,57 \text{ К}) \rangle (58,72 \pm 0,20) \text{ кДж·моль}^{-1}$						
ЦИКЛОГЕКСИЛВАЛЕРАТ						
1	0,09659	299,15	6206,06	А	33,37	63,66
2	0,07571	299,71	4856,42	А	26,11	63,56
3	0,07610	299,18	4873,74	А	26,21	63,46
4	0,07246	299,76	4701,80	В	24,98	63,53
5	0,07962	299,18	5180,29	В	27,52	63,70
6	0,07702	300,28	5009,12	В	26,61	63,68
$K_A = 185,98 \text{ мВ·с·Дж}^{-1}$ $K_B = 188,22 \text{ мВ·с·Дж}^{-1}$ $\langle \Delta H_m^\circ(315,57 \text{ К}) \rangle (63,60 \pm 0,10) \text{ кДж·моль}^{-1}$						

УЧЕТ АНИЗОТРОПИИ ДАВЛЕНИЯ В ЯЧЕЙКЕ КНУДСЕНА

В табл. 5, 6 представлены энтальпии испарения, определенные по эффективным давлениям насыщенного пара из измерений методом Кнудсена и калориметрически для средних температур опытов, пересчитанные на 298,15 К с использованием изобарной теплоемкости жидкости и газа из [6,7].

Видно, что значения ΔH_m° , полученные калориметрически (табл. 6), систематически ниже соответствующих величин из эффективных значений насыщенного пара (табл. 5) примерно на 4 кДж·моль⁻¹.

Возможной причиной этих отклонений является нарушение изотропии газа вблизи эффузионного отверстия [8]. В соответствии с теоретическим анализом, проведенным в работе [8], получили следующее выражение для расчета коэффициента, характеризующего вероятность переноса вещества через мембрану, k_W :

$$k_{\text{W}} = 2(C - DA) G \left(1 - \frac{B/3}{0,5} \frac{AD}{C} \right), \quad (2)$$

где A – функция нарушения изотропии газа для кромки отверстия со стороны вакуума, B – функция анизотропии газа для кромки отверстия со стороны образца.

Таблица 5

Термодинамические функции испарения циклогексиловых эфиров, полученные из эффузионных измерений

Вещество	Из эффективных величин			Из $p_{\text{нас}}$ с учетом нарушения изотропии	
	$T_{\text{ср}}, \text{ К}$	$\Delta H_m^\circ(T_{\text{ср}}),$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta H_m^\circ(298,15 \text{ К}),$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta H_m^\circ(T_{\text{ср}}),$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta H_m^\circ(298,15 \text{ К}),$ кДж·моль ⁻¹
ЦГФ	258,08	55,57±0,4	52,70±1,4	52,43±1,2	49,54±1,2
ЦГА	268,57	58,79±0,51	56,47±0,51	54,87±0,54	52,55±0,54
ЦГП	273,53	61,12±0,84	59,40±0,84	58,13±0,45	56,41±0,45
ЦГБ	291,80	64,57±0,60	64,11±0,60	60,30±0,56	59,84±0,56
ЦГВ	293,21	67,52±0,82	67,17±0,82	64,27±0,38	63,92±0,38

Таблица 6

Термодинамические функции испарения циклогексиловых эфиров по калориметрическим данным

Вещество	Калориметрические данные			Средневзвешенные значения*	
	$T_{\text{ср}}, \text{ К}$	$\Delta H^\circ(T_{\text{ср}}),$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta H^\circ(298,15 \text{ К}),$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta H^\circ(298,15 \text{ К}),$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta S^\circ(298,15 \text{ К}),$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
ЦГФ	303,52	48,45±0,14	48,90±0,14	49,28±0,21	119,8±0,8
ЦГА	300,11	52,16±0,15	52,32±0,15	52,34±0,14	122,9±0,6
ЦГП	300,55	55,73±0,07	55,90±0,07	55,91±0,07	126,9±0,5
ЦГБ	315,57	58,72±0,20	60,13±0,20	60,10±0,19	132,8±0,8
ЦГВ	299,54	63,60±0,10	63,72±0,10	63,73±0,10	135,7±0,5

* Средневзвешенное значение калориметрических величин и результатов эффузионных измерений.

Величины A и B рассчитываются по формуле

$$A = \frac{1}{\lambda} \int_0^L \exp\left(-\frac{L}{\lambda} + \frac{L}{\lambda} \frac{L}{r^2}\right) dL, \quad (3)$$

где l – толщина мембраны, λ – длина свободного пробега, r – радиус отверстия. В случае B нижний предел интегрирования равен нулю.

В формуле (2) C и D не имеют ясного физического смысла и рассчитываются соответственно по уравнениям

$$C = \int_0^{/2} \cos x \sin x R(P) dx, \quad (4)$$

$$D = \int_0^{/2} \cos^2 x \sin x R(P) dx, \quad (5)$$

где $R(P)$ – функция, учитывающая уменьшение площади отверстия под углом при толщине мембраны, отличной от нуля. Если $P \leq 1$, тогда

$$R(P) = \frac{2}{P} \arccos P - P \sqrt{1 - P^2}, \quad (6)$$

при $P > 1$ функция $R(P)$ обращается в нуль. Величина P определяется по уравнению

$$P = \frac{l \operatorname{tg} \alpha}{d}, \quad (7)$$

где l – толщина мембраны, d – диаметр отверстия.

G в (2) – это вклад молекул, столкнувшихся со стенкой эффузионного отверстия, в суммарный поток:

$$G = \int_0^f 2 \cos x \sin x \left[\frac{2}{P} \alpha (\arcsin P - P \sqrt{1 - P^2}) \right] \frac{4}{3} (1 - 2\alpha) \frac{\sqrt{1 - P^2}^3}{3} dx + \int_0^{/2} 2 \cos x \sin x \alpha \frac{4(1 - 2\alpha)}{2P} dx. \quad (8)$$

Величина α характеризует мембрану, она рассчитывается из теории Клаузинга по формуле

$$\alpha = \frac{\sqrt{l^2 - 4r^2} \cdot l}{2r \sqrt{l^2 + 4r^2}}. \quad (9)$$

Как видно из (6) – (8), значения C , D и G зависят только от параметров мембраны, поэтому для каждой мембраны они были постоянными.

Пересчет давления насыщенного пара проводился по итерационной схеме, где в качестве начального приближения использовалась эффективная величина давления насыщенного пара.

Для примера приведем пересчет давления насыщенного пара ЦГФ из следующих данных: изменение массы в опыте с учетом поправки на потерю массы при

термостатировании составило $\Delta m = 1,738 \cdot 10^{-5}$ кг, время опыта $\tau = 3600$ с. При проведении опыта использовали мембрану с $k_c S = 2,07418 \cdot 10^{-8}$ м². Для данной мембраны значения параметров: диаметр $d = 1,833 \cdot 10^{-4}$ м, толщина $l = 5 \cdot 10^{-5}$ м, $C = 0,291664$, $D = 0,226791$, $G = 0,203919$, k_c по Клаузингу составляет 0,7857.

1) Рассчитывается давление насыщенного пара без учета поправки на нарушение изотропии газа:

$$p_{\text{нас}}^* = \frac{1,738 \cdot 10^5}{0,7857 \cdot 3,1415 \cdot (9,165 \cdot 10^5)^2 \cdot 3600} \sqrt{\frac{2 \cdot 3,1415 \cdot 8,31451 \cdot 273,16}{0,128}} = 77,72 \text{ (Па)}.$$

2) По давлению насыщенного пара рассчитывается средняя длина свободного пробега молекул

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \sigma^2 p_{\text{нас}}}, \quad (10)$$

где σ – эффективный диаметр молекулы (диаметр столкновения) – определяется по уравнению

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{3V}{4}}, \quad (11)$$

где V – объем молекулы, вычисленный на основании расчетов геометрии молекулы силовым полем ММЗ и ван-дер-ваальсовых радиусов [9]. Значение диаметра получается из ван-дер-ваальсова объема при предположении сферической формы молекулы.

Для циклогексилформата $\sigma = 6,277 \cdot 10^{-10}$ м. Подставляя имеющиеся данные в формулу (10), получаем:

$$\lambda = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273,16}{\sqrt{2} \cdot 3,1415 \cdot (6,277 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 77,27} = 2,77 \cdot 10^{-5} \text{ (м)}.$$

3) Значение λ используется для расчета A и B (3). После интегрирования получаем $A = 0,423895$ и $B = 0,742827$.

Подставляя полученные значения в (2), определяем значение k_W :

$$k_W = \frac{2(0,291664 - 0,226791 \cdot 0,423895) \cdot 0,742827}{0,203919 \cdot 1 - \frac{3}{0,5} \cdot \frac{0,423895 \cdot 0,226791}{0,291664}} = 1,14586.$$

Используя данное значение коэффициента вероятности переноса через мембрану, можно рассчитать новое значение давления насыщенного пара:

$$p_{\text{нас}}^* = \frac{1,738 \cdot 10^5}{1,14586 \cdot 3,1415 \cdot (9,165 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 3600}$$

$$\sqrt{\frac{2 \cdot 3,1415 \cdot 8,31451 \cdot 273,16}{0,128}} \quad 53,29 \text{ (Па)}.$$

Полученное значение давления используется для расчета длины свободного пробега молекул (10) и коэффициента вероятности переноса (2). Заканчивается процедура, когда за полный цикл расчета изменение величины давления насыщенного пара составляет менее 0,001 % от ее абсолютной величины.

Значения коэффициентов k_w , характеризующих вероятность переноса вещества через мембрану, приведены в табл. 3. Полученные таким образом величины давления насыщенного пара циклогексильных эфиров, как следует из рис. 1, 2, значительно лучше согласуются с величинами, определенными методом потока.

Таблица 7

Параметры линейных аппроксимаций температурных зависимостей $p_{\text{нас}}$

Вещество	a	b	r^2
ЦГФ	27,2±0,6	6306±145	0,9984
ЦГА	27,3±0,2	6599±65	0,9999
ЦГП	27,7±0,2	6991±55	0,9999
ЦГБ	27,6±0,2	7252±67	0,9998
ЦГВ	28,1±0,4	7729±46	0,9999

Примечание: r – коэффициент корреляции.

Пересчитанные значения давления насыщенного пара аппроксимировались выражениями вида:

$$\ln(p_{\text{нас}}/Па) = a + \frac{b}{T}. \quad (12)$$

Коэффициенты a и b аппроксимирующей прямой приведены в табл. 7. Из значений коэффициента b рассчитывались энтальпии, а затем стандартные энтропии испарения. Полученные значения энтальпии испарения хорошо согласуются с результатами калориметрических измерений (табл. 5, 6).

ВЫВОДЫ

1. Измерены величины давления насыщенного пара эфиров циклогексанола интегральным эффузионным методом Кнудсена и энтальпии испарения с помощью дифференциального микрокалориметра типа Кальве МИД-200.

2. Показано, что существенное влияние на величины давления насыщенного пара оказывает анизотропия давления в ячейке Кнудсена.

3. Учет анизотропии давления газа позволяет достичь хорошего согласования калориметрических значений энтальпии испарения и значений, полученных из величин давления насыщенного пара, измеренных методом Кнудсена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабо Г. Я., Мирошниченко Е. А., Френкель М. Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 4. С. 750.
2. Севрук В. М., Смирский В. В., Кабо Г. Я. и др. // Ж. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 3402.
3. Красулин А. П., Козыро А. А., Кабо Г. Я. // Ж. прикл. химии. 1987. Т. 60, № 1. С. 104.
4. Kabo G. J., Paulechka Y. U., Blokhin A. V., Kabo A. G. Investigation of thermodynamic properties of organic substances (английская версия этого сборника).
5. Verevkin S. P., Beckhaus H. D., Belen'kaja R. S. et al. // Thermochim. acta. 1996. Vol. 279, № 1. P. 47.
6. Kozyro A. A., Blokhin A. V., Kabo G. J., Paulechka Y. U. // J. Chem. Thermodyn. 2001. Vol. 33, № 3. P. 305.
7. Павлечко Е. В., Зайцев Д. Г., Кабо Г. Я., Блохин А. В. // Ж. физ. химии. 2003. Т. 77, № 5. С. 1.
8. Wahlbeck P. G. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55, № 7. P. 1709.
9. Allinger N. L., Yuh Y. H., Lii J.-H. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 8551.