

Ю. К. СУНЦОВ, д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры химии и процессов горения, Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России (Россия, 394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231; e-mail: jsyntsov@mail.ru)

Ю. Н. СОРОКИНА, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии и процессов горения, Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России (Россия, 394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231; e-mail: sorokina-jn@mail.ru)

А. М. ЧУЙКОВ, канд. техн. наук, начальник кафедры химии и процессов горения, Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России (Россия, 394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231)

УДК 614.841.41

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭНЕРГИИ ГЕЛЬМГОЛЬЦА С ТЕМПЕРАТУРОЙ ВСПЫШКИ ВЕЩЕСТВ В ГОМОЛОГИЧЕСКОМ РЯДУ Н-АЛКИЛАМИНОВ

На основе литературных данных с использованием стандарта идеального газа (взятого при температуре и объеме жидкости) рассчитаны значения внутренней энергии, энтропии и энергии Гельмгольца для веществ гомологического ряда н-алкиламинов. Установлено, что значения термодинамических функций веществ аддитивно зависят от молярной массы н-алкиламина в гомологическом ряду. Анализом литературных данных установлена также аддитивная зависимость температур вспышки веществ от молярной массы н-алкиламинов. С учетом общей направленности изменения этих свойств обнаружено, что значения энергии Гельмгольца аддитивно зависят от температуры вспышки н-алкиламинов в гомологическом ряду. Приведены необходимые для расчетов свойств веществ уравнения.

Ключевые слова: давление насыщенного пара; молярный объем; внутренняя энергия; энтропия; энергия Гельмгольца; температура вспышки; корреляционные уравнения.

DOI: 10.18322/PVB.2017.26.04.21-28

Введение

К числу важнейших показателей, обеспечивающих пожарную безопасность технологических процессов, относится температура вспышки огнеопасных веществ (ГОСТ 12.1.044–89). Для расчетов процессов и аппаратов химических производств также необходимы данные по термодинамическим свойствам веществ. Эти данные можно получить, исследуя фазовые равновесия *жидкость – пар* [1]. Известно, что исследование гетерогенных равновесий связано с большими экспериментальными трудностями [2]. В связи с этим разработка метода прогнозирования термодинамических свойств и показателей пожароопасности веществ на их основе является актуальной задачей. Особенности жидкого состояния веществ вызывают большие трудности в решении этой задачи. Существующие статистические теории жидкого состояния веществ все еще недостаточно точны и слишком сложны. Утверждения о “техническом” характере преодоления этих трудностей, вероятно, слишком оптимистичны. Обобщение экспериментальных данных с точки зрения энергетических характеристик взаимодействия в жидких веществах

необходимо для формирования новых идей в развитии теории жидкого состояния вещества. Классическая термодинамика и сопоставление свойств жидких веществ с иными стандартами, например с идеальным газом, дают естественную основу для таких обобщений. Очевидно, что дальнейшее развитие термодинамической теории жидкого состояния требует явного учета молекулярных концепций.

Цели и задачи исследования

Основная цель работы состоит в теоретическом обосновании и разработке новых методов прогнозирования термодинамических свойств и показателей пожароопасности веществ при ограниченном объеме экспериментальной информации. Решение этой задачи связано с установлением взаимосвязи между молекулярными характеристиками и термодинамическими свойствами веществ в гомологических рядах. Существующие методы расчета свойств многокомпонентных систем также основаны на свойствах компонентов, образующих гомологические ряды. Разработка нового метода прогнозирования термодинамических свойств и показателей

пожароопасности веществ в гомологических рядах связана с установлением взаимосвязи этих свойств с молярной массой (структурой молекул) веществ гомологических рядов. Ранее была установлена функциональная взаимосвязь температуры вспышки и энергии Гельмгольца с молярной массой веществ гомологических рядов — *n*-алкилэтаноатов, *n*-спиртов и кетонов [3]. Задачей настоящей работы является установление подобных аналитических зависимостей для таких веществ гомологического ряда, как *n*-алкиламины.

Материалы и методы исследования

Из литературных данных известны давление насыщенного пара и объемные свойства жидких веществ гомологического ряда *n*-алкиламинов (метиламин, этиламин, пропиламин-1, бутанами-1, пентанами-1, гексанами-1, гептанами-1, октанами-1, нонанами-1, деканами-1) [4–15]. Проведенные ранее расчеты с использованием методики Льюиса не позволили нам установить взаимосвязь между молекулярными характеристиками и термодинамическими свойствами веществ в гомологических рядах. Основной недостаток расчета по методу Льюиса заключается в том, что значения термодинамических функций неадекватно характеризуют межмолекулярное взаимодействие (ММВ) в жидкости. Например, для индивидуальной жидкости, находящейся в равновесии с паром, изменение энергии Гиббса $\Delta G = G_{\text{пар}} - G_{\text{жид}} = 0$. Создается впечатление, что энергия Гиббса “не чувствует” межмолекулярного взаимодействия в жидкости. Ряд исследователей (Белл и Гетти; Гиршфельдер, Кертис и Берд; Никольский; Раулинсон, Рудаков) уже обращали внимание на недостаточность формального описания термодинамических свойств жидких веществ. Работы этих ученых содержат интересные попытки учета вкладов ММВ в изменение термодинамических функций жидких веществ. Однако это направление, к сожалению, не привлекло внимание широкого круга исследователей. Имеющиеся публикации разобщены, теоретический смысл приемов, их общность и значимость до конца не выяснены. Возможность построения на этой основе общего подхода рассмотрена автором в работах [16, 17].

Энергия ММВ обычно определяется как работа разведения молекул друг от друга на бесконечное расстояние. Однако возможно и другое решение задачи — изолирование молекул друг от друга путем наложения внешнего энергетического поля при сохранении расстояния между ними. (Это состояние подобно состоянию жидкости со свойствами идеального газа.) Если энергии “изолированных” и “разделенных” молекул равны, то на отключение механизма ММВ в обоих случаях затрачивается оди-

наковая работа. В термодинамической системе результаты расчетов зависят также от способа проведения процесса отключения механизма ММВ — либо расширением системы до объема $V \rightarrow \infty$, либо путем изоляции при его сохранении ($V = \text{const}$). Число возможностей проведения данного процесса увеличивается неограниченно, если принять во внимание промежуточные случаи (между $V \rightarrow \infty$ и $V = \text{const}$), а также случаи различного теплового обмена с окружающей средой. Недостаточно констатировать, что стандартная система без межмолекулярного взаимодействия — идеальный газ. Необходимо точно определить его состояние.

Идеальный газ имеет две степени свободы, поэтому введем два ограничения. Прежде всего необходимо исключить работу против любых сил, кроме межмолекулярного взаимодействия, что ведет к условию $V = \text{const}$. Далее возможны два варианта: 1) адиабатический вариант ($S = \text{const}$); 2) изотермический вариант ($T = \text{const}$), когда энтропия системы меняется за счет межмолекулярного взаимодействия, но не температуры. Эти соображения объясняют необходимость проведения процесса при условии $V = \text{const}$, $T = \text{const}$. Примем два положения, первое из которых определяет стандартную систему, второе — вклады межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамических функций жидкой системы:

- 1) стандартная система без межмолекулярного взаимодействия при любых степенях сжатия — идеальный газ, взятый при температуре T , объеме V и составе реальной жидкости и подчиняющийся той же статистике;
- 2) вклад межмолекулярного взаимодействия в изменение термодинамической функции определяется как разность значений этой функции для стандартной (F^* , U^* , S^*) и реальной (F , U , S) жидких систем.

Работа процесса при условии $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ равна убыли энергии Гельмгольца:

$$\hat{F} = F^* - F. \quad (1)$$

Эту величину будем называть свободной энергией взаимодействия, или работой отключения механизма ММВ. Аналогично определяем внутреннюю энергию взаимодействия:

$$\hat{U} = U^* - U \quad (2)$$

и энтропию ММВ:

$$\hat{S} = S^* - S. \quad (3)$$

Эти величины связаны уравнением Гельмгольца

$$\hat{U} = \hat{F} + T\hat{S}. \quad (4)$$

Таким образом, для отключения механизма ММВ в системе необходимо подвести энергию $\hat{U}$, явля-

иющуюся полной мерой энергетических затрат. Работа отключения взаимодействия $\hat{F}$ дает количественную меру механических усилий, необходимых для преодоления ММВ в изотермических условиях. Кроме того, функция $\hat{F}$ наиболее просто связана с основными измеряемыми величинами (P, V, T) и поэтому наиболее точно вычисляется по экспериментальным данным. Далее легко найти другие функции. Энтропия взаимодействия $\hat{S}$ является фундаментальной мерой изменения упорядоченности молекулярной системы при отключении механизма ММВ. Согласно основному предположению статистической механики энтропия — прямая мера неупорядоченности системы. В общем случае понятие молекулярного беспорядка строго не определено. Исходя из закономерностей изменения энтропии, полагают, что “беспорядок” растет с увеличением объема системы (беспорядок в расположении) и температуры (беспорядок в движении). Когда объем и температура системы закреплены, очевидно, что упорядоченность системы будет определяться только межмолекулярным взаимодействием. С ростом ММВ упорядоченность в системе будет возрастать, а при ослаблении — снижаться. Отключение механизма ММВ с неизбежностью должно привести к росту энтропии или, по крайней мере, к сохранению ее. Энтропия любой реальной системы меньше (или равна) энтропии идеального газа при тех же температуре и объеме.

Для установления связи значений термодинамических функций с молярной массой (структурой молекул) веществ значения функций были рассчитаны с использованием стандарта идеального газа, взятого при температуре T и объеме V реальной жидкости. Для наглядности рассмотрим изотермический цикл жидкости (рис. 1). Каждое состояние отмечено молярным объемом системы и давлением, а каждый обратимый переход — изменением свободной и внутренней энергии. При отключении механизма ММВ (переход А) жидкость переводится в стандартное состояние с тем же объемом V , при этом давление возрастает до $P^* = RT/V$. Изменение энергии Гельмгольца равно $\hat{F}$, внутренней энергии — $\hat{U}$. Затем стандартная система изотермически расширяется до объема насыщенного пара $V_{\text{газ}}$ и давления $P_{\text{газ}}^* = RT/V_{\text{газ}}$ (переход Б). Включается взаимодействие для перевода системы в насыщенный пар с объемом $V_{\text{газ}}$ и давлением P (переход В). Наконец, система возвращается в исходное состояние путем конденсации пара при $P = \text{const}$ (переход Г).

Суммируя значения ΔF и ΔU , имеем в случае перехода моля вещества из состояния идеального газа в жидкое состояние с межмолекулярным взаимодействием уравнения соответственно для энергии

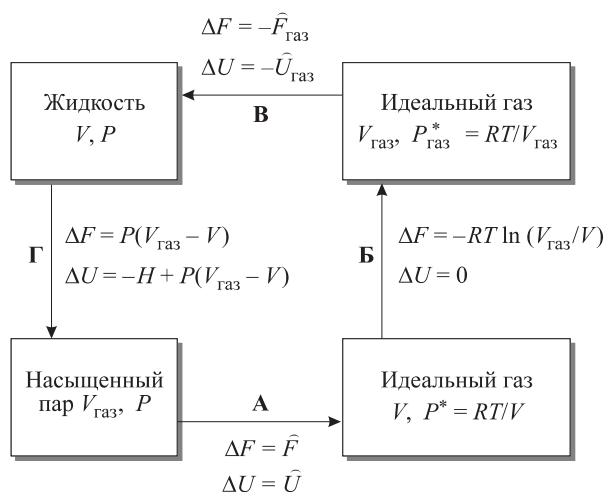


Рис. 1. Изотермический цикл жидкости

Гельмгольца ($\hat{F}$), энтропии ($\hat{S}$) и внутренней энергии ($\hat{U}$) [16–18]:

$$\hat{F} = RT \ln \frac{RT}{P_0 V_0} - RT + P_0 V_0; \quad (5)$$

$$\hat{U} = H_0 - RT + P_0 V_0; \quad (6)$$

$$\hat{S} = H_0 - RT \ln \frac{RT}{P_0 V_0}, \quad (7)$$

где R — универсальная газовая постоянная;

T — температура, К;

P_0, V_0 — давление пара и молярный объем жидкости;

H_0 — молярная энтальпия испарения жидкости.

Значения энтальпии испарения H_0 в уравнениях (6) и (7) для n -алкиламинов брались из литературных данных [4–12].

Результаты и их обсуждение

Анализом литературных данных установлено, что энтальпия испарения n -алкиламинов H_0 аддитивно зависит от молярной массы вещества в гомологическом ряду, и для $T = 323$ К получено уравнение

$$H_0 = 0,2715M + 15,32, \quad R^2 = 0,9996, \quad (8)$$

где H_0 — в кДж/моль;

M — молярная масса n -алкиламина;

R^2 — коэффициент корреляции.

Отметим, что значения H_0 отличаются от $\hat{U}$ на величину RT (значения $P_0 V_0$ составляют всего 2–3 Дж/моль), поэтому мы и имеем уравнение (8).

На основе литературных данных [4–15] по уравнениям (5)–(7) рассчитаны значения $\hat{F}$, $\hat{U}$ и $\hat{S}$ жидких n -алкиламинов — метиламина, этиламина, пропиламина-1, бутанамина-1, пентанамина-1, гексанамина-1, гептанамина-1, октанамина-1, нонанамина-1, декамина-1. Анализ результатов расчетов показы-

вает, что значения $\hat{F}$, $\hat{U}$ и $\hat{S}$ н-алкиламинов аддитивно зависят от их молярной массы и могут быть описаны уравнениями вида ($T = 323$ K):

$$\hat{F} = 170,2M + 2404, R^2 = 0,9999; \quad (9)$$

$$\hat{U} = 1000M - 2685, R^2 = 0,9999; \quad (10)$$

$$T\hat{S} = 829,8M - 5089, R^2 = 0,9999, \quad (11)$$

где $\hat{F}$, $\hat{U}$ и $\hat{S}$ — в Дж/моль.

Коэффициенты в уравнениях (9)–(11) определялись методом наименьших квадратов с использованием программы CurveExpert 1.3. Уравнения (9)–(11) описывают термодинамические свойства жидких н-алкиламинов с точностью ± 20 Дж/моль.

Аддитивная зависимость значений $\hat{F}$, $\hat{U}$ и $\hat{S}$ от молярной массы н-алкиламина (числа групп $-\text{CH}_2-$ в молекуле) указывает, на наш взгляд, на подобие жидких структур этих веществ. Установленные нами закономерности подтверждают основную идею, лежащую в основе групповых моделей растворов (UNIFAC, ASOG) [19].

Температура вспышки, принятая за основу классификации жидкостей по степени их пожаровзрывоопасности, является одним из важнейших показателей пожарной опасности. Анализом литературных данных [20–23] установлено, что температура вспышки н-алкиламинов аддитивно возрастает с увеличением молярной массы (числа групп $-\text{CH}_2-$ в молекуле) вещества в гомологическом ряду (рис. 2). Зависимость, представленная на рис. 2, с использованием программы CurveExpert 1.3 описана уравнением

$$T_{\text{всп}} = 1,147M + 183,2, R^2 = 0,9984, \quad (12)$$

где $T_{\text{всп}}$ — температура вспышки, К.

Учитывая аддитивную зависимость значений термодинамических функций (уравнения (9)–(11)) и температуры вспышки (см. рис. 2) от молярной массы вещества в гомологическом ряду, целесообразно

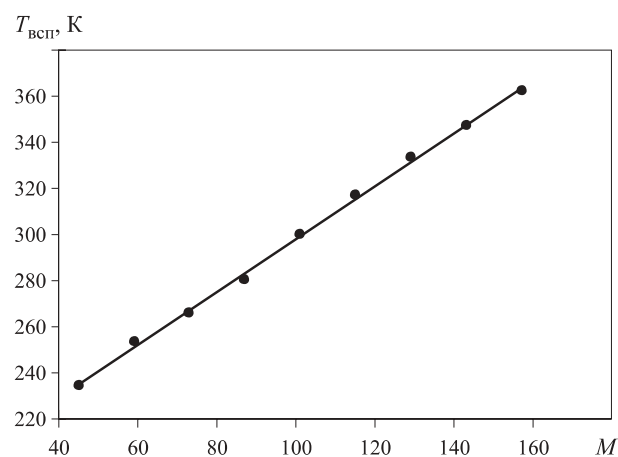


Рис. 2. Зависимость температуры вспышки от молярной массы вещества в гомологическом ряду н-алкиламинов

установить взаимосвязь энергии Гельмгольца с температурой вспышки вещества в гомологическом ряду. С этой целью значения энергии Гельмгольца были пересчитаны для температур вспышки веществ в гомологическом ряду. Оказалось, что энергия Гельмгольца при температуре вспышки веществ также аддитивно возрастает с увеличением молярной массы вещества (числа групп $-\text{CH}_2-$ в молекуле) в гомологическом ряду н-алкиламинов (рис. 3). Зависимость энергии Гельмгольца (Дж/моль) при температуре вспышки от молярной массы н-алкиламина описывается уравнением

$$\hat{F} = 99,8M + 11420, R^2 = 0,991. \quad (13)$$

С учетом общей тенденции в изменении значений температуры вспышки (см. рис. 2) и энергии Гельмгольца, рассчитанной при температуре вспышки (см. рис. 3), в зависимости от молярной массы веществ в гомологическом ряду представлялось целесообразным установить их взаимосвязь (рис. 4).

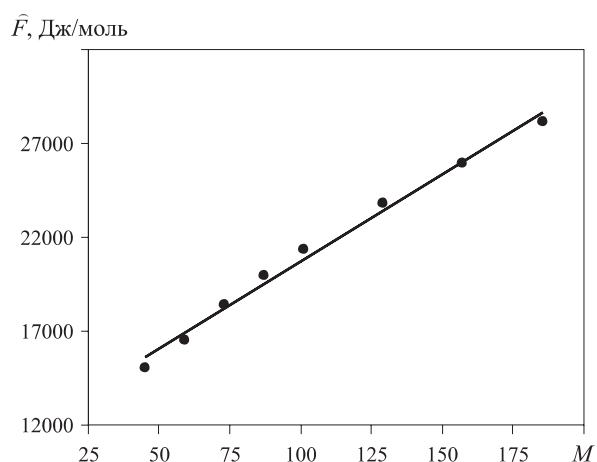


Рис. 3. Зависимость энергии Гельмгольца, рассчитанной при температуре вспышки, от молярной массы н-алкиламина в гомологическом ряду

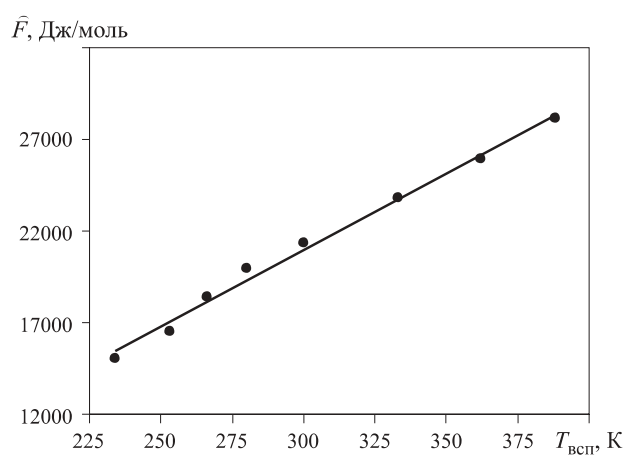


Рис. 4. Зависимость энергии Гельмгольца от температуры вспышки н-алкиламина в гомологическом ряду

Корреляционным анализом с использованием программы TableCurve 3D v4.0 получено уравнение для $\hat{F}$ (Дж/моль):

$$\hat{F} = 83,56T_{\text{всп}} - 4111,6, R^2 = 0,992. \quad (14)$$

Уравнение (14) позволяет с необходимой для производственных целей точностью рассчитывать температуру вспышки $T_{\text{всп}}$ *n*-алкиламинов по термодинамическим свойствам любых двух веществ гомологического ряда и наоборот. Точность вычислений зависит только от точности экспериментальных данных для этих двух веществ. Ранее подобные закономерности были выявлены для таких веществ гомологических рядов, как *n*-алкилэтаноаты, *n*-спирты и кетоны [3]. По мнению авторов, установленные для изученных веществ закономерности могут быть применены к веществам других гомологических рядов.

Выводы

1. Значения энергии Гельмгольца $\hat{F}$, внутренней энергии $\hat{U}$ и энтропии $\hat{S}$ аддитивно зависят от мо-

лярной массы вещества (числа групп $-\text{CH}_2-$ в молекуле) в гомологическом ряду *n*-алкиламинов и описаны уравнениями (9)–(11) с точностью ± 20 Дж/моль.

2. Показано, что межмолекулярное взаимодействие в жидкости необходимо оценивать значениями термодинамических функций, рассчитанных по стандарту идеального газа, взятого при тех же температурах и объеме, что и испытываемая жидкость.

3. Установлено, что температура вспышки *n*-алкиламинов аддитивно возрастает с увеличением молярной массы (числа групп $-\text{CH}_2-$ в молекуле) вещества в гомологическом ряду (уравнение (12)).

4. Аддитивное возрастание значений температуры вспышки связано с аддитивным увеличением значений энергии Гельмгольца в гомологическом ряду *n*-алкиламинов (уравнение (14)).

5. Предложена методика, позволяющая с точностью проведенного эксперимента прогнозировать термодинамические свойства и температуры вспышки *n*-алкиламинов, опираясь на свойства двух веществ гомологического ряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С. Г., Смирнов В. В., Барбин Н. М. Температура вспышки. Часть II. Расчет через давление насыщенного пара // Пожаровзрывобезопасность. — 2012. — Т. 21, № 10. — С. 21–35.
2. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар / Под ред. А. Г. Морачевского. — Л.: Химия, 1989. — 344 с.
3. Сунцов Ю. К., Сорокина Ю. Н., Чуйков А. М., Горюнов В. А. Взаимосвязь энергии Гельмгольца с температурой вспышки веществ в гомологических рядах *n*-алкилэтаноатов, *n*-спиртов и кетонов // Пожаровзрывобезопасность. — 2016. — Т. 25, № 3. — С. 27–33. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.03.27-33.
4. Stephenson R. M., Malanowski S. Handbook of the thermodynamics of organic compounds. — New York: Elsevier, 1987. — 552 p. DOI: 10.1007/978-94-009-3173-2.
5. Majer V., Svoboda V. Enthalpies of vaporization of organic compounds: A critical review and data compilation. — Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985. — 300 p.
6. Favier R., Rosso J.-C., Carbonnel L. Etude des systemes binaires eau-monoamines aliphatiques. Etablissement de onze diagrammes de phases. Mise en evidence d'hydrates nouveaux // Bulletin de la Société Chimique de France. — 1981. — Vol. 5-6. — P. 225–235 (in French).
7. Antosik M., Gałka M., Malanowski S. K. Vapor-liquid equilibrium for acetonitrile + propanenitrile and 1-pentanamine + 1-methoxy-2-propanol // Journal of Chemical & Engineering Data. — 2004. — Vol. 49, No. 1. — P. 11–17. DOI: 10.1021/je025660t.
8. Belaribi B. F., Belaribi-Boukais G., Ait Kaci A., Jose J. Equilibres liquide-vapeur isothermes de melanges binaires, amine+amine // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2000. — Vol. 61, No. 3. — P. 787–803. DOI: 10.1023/A:1010145130024.
9. Chickos J. S., Hosseini S., Hesse D. G. Determination of vaporization enthalpies of simple organic molecules by correlations of changes in gas chromatographic net retention times // Thermochimica Acta. — 1995. — Vol. 249. — P. 41–62. DOI: 10.1016/0040-6031(95)90670-3.
10. Steele W. V., Chirico R. D., Knipmeyer S. E., Nguyen A., Smith N. K., Tasker I. R. Thermodynamic properties and ideal-gas enthalpies of formation for cyclohexene, phthalan (2,5-dihydrobenzo-3,4-furan), isoxazole, octylamine, dioctylamine, trioctylamine, phenyl isocyanate, and 1,4,5,6-tetrahydropyrimidine // Journal of Chemical & Engineering Data. — 1996. — Vol. 41, No. 6. — P. 1269–1284. DOI: 10.1021/je960093t.
11. Wadso I. Enthalpies of vaporization of organic compounds. III. Amines // Acta Chemica Scandinavica. — 1969. — Vol. 23. — P. 2061–2064. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.23-2061.
12. Catalog Handbook of Fine Chemicals. — Milwaukee, WI: Aldrich Chemical Company Inc., 1990. — 2158 p.

13. Dykij J., Svoboda J., Wilhoit R. C., Frenkel M., Hall K. R. Vapor pressure of chemicals. Vapor pressure and antoine constants for nitrogen containing organic compounds. In: Hall K. R. (ed.). Landolt-Börnstein — Group IV Physical Chemistry. — Publisher Springer, 2001. — Vol. 20C. — 138 p. DOI: 10.1007/b88812.
14. Kinart C. M., Kinart W. J., Chęcińska-Majak D. Density, relative permittivity, and viscosity at various temperatures for 2-methoxyethanol + propylamine mixtures // Journal of Chemical & Engineering Data. — 2002. — Vol. 47, No. 6. — P. 1537–1539. DOI: 10.1021/je0201065.
15. Oswal S. L., Oswal P., Gardas R. L., Patel S. G., Shinde R. G. Acoustic, volumetric, compressibility and refractivity properties and reduction parameters for the ERAS and Flory models of some homologous series of amines from 298.15 to 328.15 K // Fluid Phase Equilibria. — 2004. — No. 216, Issue 1. — P. 33–45. DOI: 10.1016/j.fluid.2003.09.007.
16. Suntsov Yu. Legitimacies change of properties of binary systems on an example of solutions formed by aliphatic alcohol and complex ethers of organic acids // The report on XVIII International conferences “Thermodynamics–2003”. — England, Cambridge : University of Cambridge, 2003. — P. 99.
17. Suntsov Yu. K. New method of predicting the thermodynamic properties of solutions // Journal of Chemistry and Chemical Engineering. — 2014. — Vol. 8, No. 3. — P. 306–314. DOI: 10.17265/1934-7375/2014.03.013.
18. Сунцов Ю. К., Горюнов В. А., Чуйков А. М., Мещеряков А. В. Фазовые равновесия жидкость-пар и термодинамические свойства растворов 2-метилпропанол – н-алкилпропаноаты // Журнал физической химии. — 2016. — Т. 90, № 8. — С. 1209–1215. DOI: 10.7868/S0044453716080288.
19. Walas S. M. Phase equilibria in chemical engineering. — Boston : Butterworths Publishers, 1985. — 671 p. DOI: 10.1016/c2013-0-04304-6.
20. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения : справочник: в 2 ч. — 2-е изд. перераб. и доп. — М. : Пожнаука, 2004. — Ч. I. — 713 с.; Ч. II. — 774 с.
21. Смирнов В. В., Алексеев С. Г., Барбин Н. М. Связь показателей пожарной опасности с химическим строением. XIV. Алкиламины // Пожаровзрывобезопасность. — 2014. — Т. 23, № 9. — С. 27–37.
22. Сайт компании Sigma-Aldrich. URL : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog> (дата обращения: 01.03–20.04.2016).
23. База данных химических соединений ChemSpider. URL: <http://www.chemspider.com/> (дата обращения: 01.03–20.04.2016).

Материал поступил в редакцию 17 января 2017 г.

Для цитирования: Сунцов Ю. К., Сорокина Ю. Н., Чуйков А. М. Взаимосвязь энергии Гельмгольца с температурой вспышки веществ в гомологическом ряду н-алкиламинов // Пожаровзрывобезопасность. — 2017. — Т. 26, № 4. — С. 21–28. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.04.21-28.

English

HELMHOLTZ ENERGY INTERRELATION WITH A FLASH POINT FOR COMPOUNDS IN HOMOLOGOUS SERIES OF N-ALKYL AMINES

SUNTSOV Yu. K., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of Chemistry and Combustion Department, Voronezh Institute of State Firefighting Service of Emercom of Russia (Krasnoznamennaya st., 231, Voronezh, 394052, Russian Federation; e-mail: jsyntsov@mail.ru)

SOROKINA Yu. N., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Docent of Chemistry and Combustion Department, Voronezh Institute of State Firefighting Service of Emercom of Russia (Krasnoznamennaya St., 231, Voronezh, 394052, Russian Federation; e-mail: sorokina-jn@mail.ru)

CHUYKOV A. M., Candidate of Technical Sciences, Head of Chemistry and Combustion Department, Voronezh Institute of State Firefighting Service of Emercom of Russia (Krasnoznamennaya st., 231, Voronezh, 394052, Russian Federation)

ABSTRACT

The number of organic compounds exceeded 40 million and increases each year by 300 thousand. To ensure the fire safety and technological calculations of processes of production, for storage and transportation materials there are needed data rates fire and explosion hazard substances. Therefore, development of a method of forecasting fire danger indicators and thermodynamic properties of substances, based on the minimum amount of experimental data, is an important task.

Solution of this problem is connected with an establishment of the relationship between the molecular characteristics and thermodynamic properties of substances in the homologous series. The available methods for calculating the properties of multi component systems are also based on the properties of the constituent components.

An essential drawback thermodynamic value of standardization methods is that the obtained values of the thermodynamic functions are only indirectly related to the intermolecular interaction that determines the properties of liquids. It is known that the laws of thermodynamics do not contain the concept of interaction. These concepts are introduced from other areas of science. The interaction energy of the molecules is defined as the work of their division into an infinite state. However, another possible solution to the problem — isolation of molecules from interacting with each other, while maintaining the distance between them. If the energies of the “isolated” and “separated” molecules are equal, off the intermolecular interactions in the two cases, require the same work. Contribution of intermolecular interactions in the thermodynamic function is determined by the difference between the values of this function for the standard and the actual systems. As a standard system without intermolecular interaction was taken ideal gas at the temperature and volume of liquid.

As objects of research are chosen substances of the homologous series of n-alkyl amines. The analysis determined that values of the thermodynamic functions of substances additively depend on the molar weight of n-alkyl amine in the homologous series. Similar dependence was observed for the flash point n-alkyl amines. Taking into account the general tendency in the change of flash point values and the Helmholtz energy of molar weight substances in the homologous series, it seems appropriate to establish their interrelation. The corresponding equations were obtained. Earlier similar dependence was observed for the homologous series of substances: n-alkyl etanoats, aliphatic ketones and alcohols. The established regularities and obtained based on these equations allow us to predict the properties of homologous series of substances with the necessary accuracy for practical purposes.

Keywords: saturated vapor pressure; molar volume; internal energy; entropy; Helmholtz energy; flash point; correlation equations.

REFERENCES

1. Alexeev S. G., Smirnov V. V., Barbin N. M. Flash point. Part II. Calculation via partial pressure. *Pozharovzryvobezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2012, vol. 21, no. 10, pp. 21–35 (in Russian).
2. Morachevskiy A. G. (ed.), Smirnova N. A., Piotrovskaya E. M. et al. *Termodinamika ravnovesiya zhidkost – par* [Thermodynamics of liquid — vapor equilibrium]. Leningrad, Khimiya Publ., 1989. 344 p. (in Russian).
3. Suntsov Yu. K., Sorokina Yu. N., Chuykov A. M., Goryunov V. A. Helmholtz energy interrelation with a flash point for compounds in homologous series of n-alkyl ethanoates, n-alcohols and ketones. *Pozharovzryvobezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2016, vol. 25, no. 3, pp. 27–33. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.03.27-33 (in Russian).
4. Stephenson R. M., Malanowski S. *Handbook of the thermodynamics of organic compounds*. New York, Elsevier, 1987. 552 p. DOI: 10.1007/978-94-009-3173-2.
5. Majer V., Svoboda V. *Enthalpies of vaporization of organic compounds: A critical review and data compilation*. Oxford, Blackwell Scientific Publications, 1985. 300 p.
6. Favier R., Rosso J.-C., Carbonnel L. Etude des systemes binaires eau-monoamines aliphatiques. Etablissement de onze diagrammes de phases. Mise en evidence d'hydrates nouveaax. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1981, vol. 5-6, pp. 225–235 (in French).
7. Antosik M., Gałka M., Malanowski S. K. Vapor-liquid equilibrium for acetonitrile + propanenitrile and 1-pentanamine + 1-methoxy-2-propanol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2004, vol. 49, no. 1, pp. 11–17. DOI: 10.1021/je025660t.

8. Belaribi B. F., Belaribi-Boukais G., Ait Kaci A., Jose J. Equilibres liquide-vapeur isothermes de melanges binaires, amine+amine. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, vol. 61, no. 3, pp. 787–803. DOI 10.1023/A:1010145130024.
9. Chickos J. S., Hosseini S., Hesse D. G. Determination of vaporization enthalpies of simple organic molecules by correlations of changes in gas chromatographic net retention times. *Thermochimica Acta*, 1995, vol. 249, pp. 41–62. DOI: 10.1016/0040-6031(95)90670-3.
10. Steele W. V., Chirico R. D., Knipmeyer S. E., Nguyen A., Smith N. K., Tasker I. R. Thermodynamic properties and ideal-gas enthalpies of formation for cyclohexene, phthalan (2,5-dihydrobenzo-3,4-furan), isoxazole, octylamine, dioctylamine, trioctylamine, phenyl isocyanate, and 1,4,5,6-tetrahydropyrimidine. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1996, vol. 41, no. 6, pp. 1269–1284. DOI: 10.1021/je960093t.
11. Wadso I. Enthalpies of vaporization of organic compounds III. Amines. *Acta Chemica Scandinavica*, 1969, vol. 23, pp. 2061–2064. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.23-2061.
12. *Catalog Handbook of Fine Chemicals*. Milwaukee, WI, Aldrich Chemical Company Inc., 1990. 2158 p.
13. Dykij J., Svoboda J., Wilhoit R. C., Frenkel M., Hall K. R. Vapor pressure of chemicals. Vapor pressure and antoine constants for nitrogen containing organic compounds. In: Hall K. R. (ed.). *Landolt-Börnstein — Group IV Physical Chemistry*. Publisher Springer, 2001, vol. 20C. 138 p. DOI: 10.1007/b88812.
14. Kinart C. M., Kinart W. J., Chęcińska-Majak D. Density, relative permittivity, and viscosity at various temperatures for 2-methoxyethanol + propylamine mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2002, vol. 47, no. 6, pp. 1537–1539. DOI: 10.1021/je0201065.
15. Oswal S. L., Oswal P., Gardas R. L., Patel S. G., Shinde R. G. Acoustic, volumetric, compressibility and refractivity properties and reduction parameters for the ERAS and Flory models of some homologous series of amines from 298.15 to 328.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, no. 216, issue 1, pp. 33–45. DOI: 10.1016/j.fluid.2003.09.007.
16. Suntsov Yu. Legitimacies change of properties of binary systems on an example of solutions formed by aliphatic alcohol and complex ethers of organic acids. In: *The report on XVIII International Conferences “Thermodynamics-2003”*. England, Cambridge, University of Cambridge, 2003, p. 99.
17. Suntsov Yu. K. New method of predicting the thermodynamic properties of solutions. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2014, vol. 8, no. 3, pp. 306–314. DOI: 10.17265/1934-7375/2014.03.013.
18. Suntsov Y. K., Goryunov V. A., Chuikov A. M., Meshcheryakov A. V. Liquid-vapor phase equilibria and the thermodynamic properties of 2-methylpropanol – *n*-alkyl propanoate solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, vol. 90, no. 8, pp. 1596–1601. DOI: 10.1134/S0036024416080288.
19. Walas S. M. *Phase equilibria in chemical engineering*. Boston, Butterworths Publishers, 1985. 671 p. DOI: 10.1016/c2013-0-04304-6.
20. Korolchenko A. Ya., Korolchenko D. A. *Pozharovzryvoopasnost veshchestv i materialov i sredstva ikh tusheniya: spravochnik. 2-e izd.* [Fire and explosion hazard of substances and materials and their means of fighting. Reference book. 2nd ed.]. Moscow, Pozhnauka Publ., 2004. Part I, 713 p.; Part II, 774 p. (in Russian).
21. Smirnov V. V., Alexeev S. G., Barbin N. M. Correlation of fire hazard characteristics with chemical structure. XIV. Alkylamines. *Pozharovzryvobezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2014, vol. 23, no. 9, pp. 27–37 (in Russian).
22. *Sigma-Aldrich database*. Available at: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog> (Accessed 1 March – 20 April 2016).
23. *ChemSpider database of chemicals*. Available at: <http://www.chemspider.com/> (Accessed 1 March – 20 April 2016).

For citation: Suntsov Yu. K., Sorokina Yu. N., Chuykov A. M. Helmholtz energy interrelation with a flash point for compounds in homologous series of *n*-alkyl amines. *Pozharovzryvobezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2017, vol. 26, no. 4, pp. 21–28 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2017.26.04.21-28.