

Contribuții la studiul fizico-chimic al unor soluții de neelectroliti

Doctorand
Chim. Maria Magdalena Budeanu

Conducător doctorat
Prof. dr. chim. Octav Pântea

Studiile fizico-chimice ale amestecurilor lichide binare și multicomponente prezintă o importanță deosebită din punct de vedere teoretic și oferă informații importante pentru înțelegerea structurii moleculare a lichidelor, precum și a proprietăților termodinamice ale sistemelor analizate. Cunoașterea unor proprietăți fizice precum densitatea, indicele de refracție, viscozitatea, este esențială pentru înțelegerea și caracterizarea stării componentilor puri și în soluție, a naturii interacțiunilor și mișcării moleculare.

Proiectarea instalațiilor chimice necesită date foarte exacte ale proprietăților luate în calcul și modele fiabile de corelare sau, în absența datelor experimentale, metode predictive exacte. Aceste metode reprezintă cele mai atractive și puternice abordări dintre metodele teoretice, deoarece ele sunt simple și eficiente.

În această lucrare s-au studiat unele proprietăți fizico-chimice ale unor sisteme binare și ternare cu scopul de a obține noi date cu privire la natura acestor soluții. Studiul se referă la determinări experimentale de densitate, viscozitate și indice de refracție ale sistemelor binare de metil-terț butil eter (MTBE) și *n*-heptan, *n*-heptan – alcool (etanol, *n*-propanol, *iso*-propanol) și MTBE – alcool (etanol, *n*-propanol, *iso*-propanol) și ale sistemelor ternare MTBE- *n*-heptan – alcool în intervalul de temperatură 288,15 - 308,15 K, precum și la calculul și interpretarea unor mărimi derivate din aceste proprietăți: volum de exces, coeficient de dilatare izobară, viscozitate de exces, deviația indicelui de refracție, mărimi de activare caracteristice procesului de curgere. S-au aplicat diferite modele de corelare și predicție ale proprietăților și mărimilor derivate ale sistemelor binare și ternare. Pentru calculul entalpiei de exces și volumului molar de exces ale sistemelor prezentate mai sus s-au aplicat teoria statistică Flory a sistemelor precum și modelul Prigogine-Flory-Patterson.

Datele experimentale ale proprietăților pentru sistemele binare au fost folosite pentru testarea ecuațiilor de corelare tip proprietate – compoziție și proprietate – compoziție – temperatură, valabile pe întreg domeniul de compoziție și temperatură. Au fost de asemenea testate patru modele pentru calculul predictiv al densității sistemelor binare și ternare. Cele mai bune concordanțe cu valorile experimentale se obțin prin aplicarea modelului Mchaweh–Nasrifar–Mashfeghian, atât în cazul sistemelor binare, cât și pentru cele ternare și poate fi folosit pentru calculul estimativ al densității. Pentru a reprezenta dependența viscozității funcție de concentrația componentilor din amestecurile binare lichide, au fost testate mai multe relații

din literatură bazate pe unul, doi, trei sau patru parametri ajustabili. Pentru predicția indicilor de refracție ai sistemelor binare și ternare au fost aplicate diferite reguli de amestecare.

Valorile mărimilor de exces ale sistemelor binare și ternare au fost corelate cu ecuații polinomiale de tip Redlich-Kister, Hwang și Legendre, determinându-se coeficienții ecuațiilor prin metoda regresiei. Pentru estimarea mărimilor de exces ale sistemelor ternare au fost testate două modele care folosesc parametrii Redlich-Kister ai sistemelor binare corespunzătoare: modelul Kohler și modelul general geometric.

Pentru calculul volumelor molare de exces ale soluțiilor au fost aplicate teoria statistică a soluțiilor Flory și teoria Prigogine-Flory-Patterson. Calculul viscozității de exces și cel al entalpiei de exces pentru sistemele formate din eter – alcan și alcan – alcool au fost realizate prin aplicarea teoriei Flory și a relației propuse de Bloomfield și Dewan.

Contribuții originale

1. Caracterizarea fizico-chimică a unor sisteme binare lichide mai puțin studiate în literatura de specialitate concretizată în obținerea de noi date care se pot adăuga bazelor de date existente și care sunt utile în proiectarea și simularea proceselor.

2. Studiul experimental pentru sistemele ternare care nu au mai fost caracterizate până în prezent.

3. Realizarea unui studiu de modelare a proprietăților (densitate, volum de exces, viscozitate, viscozitate de exces, indice de refracție, deviația indicelui de refracție) pentru sistemele binare cu ecuații de predicție și corelare existente în literatura de specialitate.

4. Aplicarea în premieră a modelelor (Mchaweh-Nasrifar-Mashfeghian, Hankinson-Thomson, Reid ș.a., Yamada și Gunn) pentru predicția densității sistemelor ternare, modele care au fost folosite doar pentru sistemele binare.

5. Utilizarea teoriilor statistice (Flory și Prigogine – Flory – Patterson) pentru predicția unor proprietăți termodinamice (volum molar de exces, viscozități de exces, entalpii de exces) pentru sistemele binare și ternare.

Cuvinte cheie:

sisteme binare și ternare, proprietăți fizico-chimice, mărimi de exces, modele de corelare și predicție, teorii statistice, metil-terț butil eter, *n*-heptan, etanol, *n*-propanol, *iso*-propanol.

CUPRINS

INTRODUCERE	6
PARTEA I. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI MODELE ALE STĂRII LICHIDE.....	10
Capitolul 1. Proprietăți fizice ale componentilor puri și ale soluțiilor lichide.....	10
1.1. Densitatea lichidelor.....	10
1.2. Viscositatea lichidelor.....	12
1.3. Indicele de refracție.....	14
Capitolul 2. Modele ale stării lichide.....	17
2.1. Tratarea statistică Flory a soluțiilor.....	18
2.2. Teoria moleculară Sanchez și Lacombe.....	24
2.3. Modelul UNIFAC.....	31
2.4. Modelul SERAS.....	34
PARTEA a II-a. CONTRIBUȚII EXPERIMENTALE LA CARACTERIZAREA UNOR SISTEME BINARE ȘI TERNARE.....	38
Capitolul 3. Densitățile sistemelor binare și ternare.....	38
3.1. Proprietățile substanțelor utilizate.....	38
3.2. Metoda experimentală de determinare a densității.....	39
3.3. Rezultatele experimentale ale măsurătorilor de densitate pentru sistemele binare.....	41
3.4. Modelarea datelor de densitate.....	49
3.4.1. Corelarea datelor de densitate.....	49
3.4.2. Predicția datelor de densitate.....	63
3.5. Rezultatele experimentale ale măsurătorilor de densitate pentru sistemele ternare.....	68
3.6. Modelarea datelor de densitate.....	71
Capitolul 4. Volumele molare de exces ale sistemelor binare și ternare.....	76
4.1. Volumele molare de exces ale sistemelor binare	77
4.2. Coeficienții de dilatare izobară și coeficientul de interacțiune din ecuația volumului de exces.....	92
4.3. Corelarea volumelor molare de exces cu ecuații polinomiale.....	93
4.4. Volumele molare de exces ale sistemelor ternare.....	101
4.5. Corelarea volumelor molare de exces ternare cu ecuații polinomiale	111
4.6. Corelarea volumelor molare de exces cu modelul geometric.....	114

Capitolul 5. Viscositatea sistemelor binare și ternare.....	119
5.1. Valorile experimentale ale viscozității substanțelor pure.....	119
5.2. Metoda experimentală de determinare a viscozității	120
5.3. Rezultatele experimentale ale măsurătorilor de viscozitate pentru sistemele binare.....	121
5.4. Modelarea datelor de viscozitate.....	127
5.5. Aplicarea unor ecuații propuse în literatură pentru calculul viscozității sistemelor binare.....	139
5.6. Rezultatele experimentale ale măsurătorilor de viscozitate pentru sistemele ternare.....	149
5.7. Corelarea datelor de viscozitate ale sistemelor ternare.....	151
Capitolul 6. Viscositățile de exces ale sistemelor binare și ternare.....	157
6.1. Viscositățile de exces pentru sistemele binare.....	157
6.2. Corelarea viscozităților de exces cu ecuații polinomiale	162
6.3. Viscositățile de exces pentru sistemele ternare.....	170
6.4. Corelarea viscozităților de exces cu ecuații polinomiale.....	174
6.5. Corelarea viscozității de exces cu modelul geometric.....	177
Capitolul 7. Mărimile de activare specifice procesului de curgere.....	181
7.1. Determinarea energiei de activare a curgerii și a factorului preexponențial.....	181
7.2. Aplicarea teoriei Eyring pentru determinarea mărimilor de activare caracteristice procesului de curgere.....	186
Capitolul 8. Indicele de refracție și deviația indicelui de refracție.....	198
8.1. Valorile experimentale ale indicilor de refracție ai componentelor puri.....	198
8.2. Metoda experimentală de determinare a indicelui de refracție.....	198
8.3. Rezultatele experimentale ale determinărilor de indici de refracție pentru sistemele studiate.....	199
8.4. Modelarea datelor de indici de refracție	207
8.4.1. Corelarea datelor de indici de refracție ai sistemelor binare.....	207
8.4.2. Predicția datelor de indici de refracție	212
8.5. Deviația indicelui de refracție.....	217
8.6. Corelarea deviației indicelui de refracție cu ecuații polinomiale.....	220
8.7. Corelarea deviației indicelui de refracție cu modelul geometric.....	225

Capitolul 9. Aplicarea teoriilor Flory și Prigogine - Flory- Patterson.....	227
9.1. Determinarea volumelor molare de exces pe baza teoriilor Flory și Prigogine - Flory- Patterson pentru sistemele binare.....	227
9.2. Determinarea volumelor molare de exces pe baza teoriilor Flory și Prigogine - Flory- Patterson pentru sistemele ternare.....	233
9.3. Calculul viscozității de exces teoretice prin aplicarea teoriei Flory și a relației Bloomfield și Dewan.....	238
CONCLUZII.....	241
CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	246
PERSPECTIVE ULTERIOARE DE CERCETARE.....	247
BIBLIOGRAFIE.....	248

Contributions to the physicochemical study of some solutions of non-electrolytes

PhD Candidate
Chem. Maria Magdalena Budeanu

PhD Coordinator
Prof. dr. chem. Octav Pântea

Physicochemical studies of binary and multicomponent liquid mixtures are of particular importance from a theoretical point of view and provide important information for understanding the molecular structure of liquids as well as the thermodynamic properties of the analyzed systems. Knowledge of the physical properties such as density, refractive index, viscosity, is essential to understand and characterize the state of the pure components and in solution, the nature of the interactions and molecular movement.

The design of chemical units requires highly accurate data of the properties taken into consideration and correlation reliable models or, in the absence of experimental data, accurate predictive methods. These methods are the most attractive and powerful approaches of theoretical methods because they are simple and effective.

The present paper studied the physicochemical properties of some binary and ternary systems, in order to obtain new data about the nature of these solutions. The study aims at the experimental determination of density, viscosity and refractive index of the binary systems of methyl tertiary butyl ether (MTBE) and *n*-heptane, *n*-heptane - alcohol (ethanol, *n*-propanol, *iso*-propanol) and MTBE - alcohol (ethanol, *n*-propanol, *iso*-propanol) and ternary systems MTBE - *n*-heptane - alcohol in the temperature range from 288.15 to 308.15 K; it also aims at the calculation and interpretation of the values derived from these properties: excess volume, isobaric expansion coefficient, excess viscosity, refractive index deviation, activation quantities characteristic of the flow process. We applied different models of correlation and prediction of the properties and derived quantities of binary and ternary systems. To calculate the excess enthalpy and excess molar volume of the systems described above statistical theory Flory of systems and Prigogine-Flory-Patterson model were applied.

The experimental data of the properties of the binary systems were used for testing the correlation equations of the type property - composition and property - composition - temperature, available throughout the composition and temperature domain. Four models for predictive calculation of density of binary and ternary systems were also tested. The best concordance with experimental values are obtained by applying Mchaweh– Nasrifar– Mashfeghian model for both binary systems and ternary ones and it can be used for the estimative calculation of density. To represent the dependence of viscosity in relation to the

concentration of components in binary liquid mixtures, many relations in the specialized literature were tested, based on one, two, three or four adjustable parameters. For the prediction of the refractive indices of binary and ternary systems different mixing rules were applied.

Excess values for binary and ternary systems were correlated with polynomial equations of Redlich-Kister type, Hwang and Legendre determining the equation coefficients by means of the regression method. To estimate the excess quantities of ternary systems two models using Redlich-Kister parameters of the corresponding binary systems were tested: the Kohler and general geometric model.

To calculate excess molar volumes of the solutions the statistical Flory theory of solutions and Prigogine-Flory-Patterson theory were applied. The calculation of excess viscosity and excess enthalpy of the systems consisting of ether - alkane and alkane - alcohol was done by applying the Flory theory and the relation proposed by Bloomfield and Dewan.

Original contributions

6. Physicochemical characterization of binary liquid systems less studied in the specialized literature, which led to obtaining new data that can be added to existing databases which are useful in the design and simulation processes.

7. Experimental study of ternary systems which have not been characterized so far.

8. Development of a modeling study of the properties (density, excess volume, viscosity, excess viscosity, refractive index, refractive index deviation) binary for systems with prediction and correlation equations existing in the specialized literature.

9. Application for the first time of models (Mchaweh-Nasrifar-Mashfeghian, Hankinson-Thomson, Reid etc., Yamada and Gunn) to predict density of ternary systems, models that have been used only for binary systems.

10. Using statistical theories (Flory and Prigogine - Flory - Patterson) for the prediction of thermodynamic properties (excess molar volume, excess viscosity, excess enthalpies) of binary and ternary systems.

Keywords:

binary and ternary systems, physicochemical properties, excess quantities, correlation and prediction models, statistical theories, methyl tertiary butyl ether, *n*-heptane, ethanol, *n*-propanol, *iso*-propanol.

CONTENTS

INTRODUCTION.....	6
PART I. PHYSICAL PROPERTIES AND MODELS OF THE LIQUID STATE.....	10
Chapter 1.Physical properties of pure components and liquid solutions.....	10
1.4.The density of liquids.....	10
1.5.The viscosity of liquids.....	12
1.6.Refraction index.....	14
Chapter 2. Models of the liquid state.....	17
2.1. The statistical Flory treatment of solutions.....	18
2.2. The molecular theory Sanchez and Lacombe.....	24
2.3. UNIFAC model.....	31
2.4. SERAS model.....	34
PART II.EXPERIMENTAL CONTRIBUTIONS TO THE CHARACTERIZATION OF SOME BINARY AND TERNARY SYSTEMS	38
Chapter 3.The densities of binary and ternary systems.....	38
3.1. The properties of the used substances.....	38
3.2. The experimental method for calculating density.....	39
3.3. The experimental results of the density measurements for binary systems.....	41
3.4. Modeling of density data.....	49
3.4.1. Correlation of density data	49
3.4.2. Prediction of density data.....	63
3.5.Experimental data of density measurements of ternary systems.....	68
3.6. Modeling of density data	71
Chapter 4.Excess molar volumes of binary and ternary systems.....	76
4.1. Excess molar volumes of binary systems.....	77
4.2. Isobar dilatation coefficients and interaction coefficient in the excess volume equation	92
4.3.Correlation of excess molar volumes with polynomial equations.....	93
4.4. Excess molar volumes of ternary systems.....	101
4.5.Correlation of ternary excess molar volumes with polynomial equations.....	111

4.6. Correlation of excess molar volumes with the geometric model.....	114
Chapter 5. Viscosity of binary and ternary systems	119
5.1. Experimental values of pure substances viscosity	119
5.2. Experimental method for calculating the viscosity	120
5.3. Experimental results of viscosity measurements of binary systems.....	121
5.4. Modeling of viscosity data	127
5.5. Applying some equations from literature for calculating the viscosity of binary systems	139
5.6. Experimental results of viscosity measurements of ternary systems.....	149
5.7. Correlation of viscosity data of ternary systems	151
Chapter 6. Excess viscosities of binary and ternary systems	157
6.1. Excess viscosities of binary systems.....	157
6.2. Correlation of excess viscosities with polynomial equations	162
6.3. Excess viscosities of ternary systems.....	170
6.4. Correlation of excess viscosities with polynomial equations.....	174
6.5. Correlation of excess viscosities with the geometric model.....	177
Chapter 7. Activation quantities specific to the flow process	181
7.1. Calculation of flow activation energy and pre-exponential factor	181
7.2. Applying Eyring theory for calculating the activation quantities characteristic to the flow process	186
Chapter 8. Refraction index and its deviation	198
8.1. Experimental values of refractions indexes of pure components.....	198
8.2. Experimental method of calculating the refraction index.....	198
8.3. Experimental results of the refraction indexes of the studied systems.....	199
8.4. Modeling of refraction indexes data	207
8.4.1. Correlation of refraction indexes data of binary systems	207
8.4.2. Prediction of refraction indexes data	212
8.5. Refraction index deviation	217
8.6. Correlation of refraction index deviation with polynomial equations	220
8.7. Correlation of refraction index deviation with geometric model.....	225

Chapter 9. Application of Flory and Prigogine - Flory- Patterson theories.....	227
9.1. Calculation of excess molar volumes based on Flory and Prigogine - Flory- Patterson theories for binary systems	227
9.2. Calculation of excess molar volumes based on Flory and Prigogine - Flory- Patterson theories for ternary systems.....	233
9.3. Calculation of excess theoretical viscosity by applying Flory theory and Bloomfield and Dewan relation	238
CONCLUSIONS.....	241
ORIGINAL CONTRIBUTIONS.....	246
FURTHER RESEARCH PERSPECTIVES.....	247
BIBLIOGRAPHY.....	248