

М. КУУС, Л. КУДРЯВЦЕВА, О. ЭЙЗЕН

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ *n*-ОКТАНА С ИЗОМЕРАМИ *n*-ОКТЕНА

1. Теплоты смешения

Индивидуальные изомеры *n*-алкенов, получаемые путем селективного гидрирования соответствующих *n*-алкинов [1], могут быть очищены методом препаративной газовой хроматографии (ПГХ); производительность хроматографирования в большой степени зависит от предварительной очистки этих изомеров ректификацией. Для выявления оптимальных условий ректификации необходимы данные о равновесии жидкость—пар и теплотах смешения в системах, содержащих изомеры *n*-алкенов.

До настоящего времени парожидкостное равновесие исследовалось лишь в системах, содержащих *n*-1-алкены [2–4]. Данные о теплотах смешения *n*-алканов и четыреххлористого углерода с четырьмя изомерами *n*-гексена и *n*-гептена при температуре 298,15 К приводятся в [5, 6]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что степень отклонения от свойств идеальных растворов в исследованных смесях зависит от положения двойной связи в молекуле *n*-алкена и ее конфигурации [5, 6]. Значения теплот смешения указывают на то, что аппроксимация равновесия жидкость—пар в системах *n*-алкен—*n*-алкан с помощью модели идеальных растворов, которой иногда пользуются в расчетах, является лишь грубым приближением.

В первой части настоящей работы приведены изотермические данные о теплотах смешения в системах, образованных *n*-октаном с позиционными и конфигурационными изомерами *n*-октена, во второй части — результаты исследования равновесия между жидкостью и паром в этих системах при четырех заданных давлениях (760, 600, 400, 200 мм рт. ст.). В нашу задачу входило также увязать между собой эти данные и вывести уравнения зависимости избыточных термодинамических функций от концентрации исследованных смесей и температуры.

n-1-Октен был приготовлен гидрогенизацией 1-октина в присутствии сульфата аммония [7]. *транс*-Изомеры *n*-октенов получены восстановлением *n*-октинов в жидком аммиаке в присутствии металлического натрия [1], *цис*-изомеры — в присутствии водорода и катализатора Р-2 [8]. Исходные *n*-октины синтезированы алкилированием ацетиленов в жидком аммиаке [1].

Предварительная очистка *n*-алкенов проведена методом ректификации на колонке эффективностью 50 ТТ с тефлоновым ротирующим устройством.* Окончательная очистка осуществлена методом ПГХ на приборе ПГК-9 в колонках из нержавеющей стали (длина 3–6 м, внутренний диаметр 14 или 18 мм; твердый носитель хроматон N-AW 0,315–0,4 мм или хезасорб AW той же зернистости). В качестве жидкой фазы

* Колонка сконструирована в секторе физико-химических исследований Института химии АН Эстонской ССР В. Михкельсоном.

Таблица 1

Физико-химические характеристики веществ и константы уравнения Антуана

$$\log P_i \text{ (Па)} = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

Вещество	Чистота, %	n_D^{20}	n_D^{20}	Т. кип., °С	Константы уравнения Антуана		
					A	B	C
н-Октан	99,99	0,7026	1,39761	125,81	9,07152	1371,659	-61,591
н-1-Октен [9]	99,98	0,7154	1,40884	121,33	9,04386	1350,353	-60,225
н-2-цис-Октен	99,20	0,7246	1,41600	125,63	9,04771	1353,920	-63,817
н-2-транс-Октен	98,90	0,7195	1,41320	125,11	9,13206	1405,510	-57,638
н-3-цис-Октен	99,92	0,7214	1,41435	122,89	9,07629	1365,520	-60,576
н-3-транс-Октен	99,98	0,7160	1,41283	123,29	9,07680	1367,280	-60,586
н-4-цис-Октен	99,90	0,7219	1,41505	122,67	9,08203	1375,803	-58,308
н-4-транс-Октен	99,98	0,7150	1,41213	122,35	9,12078	1395,081	-56,482

использовались: для транс-изомеров — полиэтиленгликоль 4000 или апьезон L, для цис-изомеров — AgNO_3 + 1,6-гександиол, для 1-октена — 1,2,3-трис(2-цианэтоксипропан) (20% от веса твердого носителя). Октан был очищен ректификацией.

Чистота веществ проверена на хроматографе Chrom 41 (ЧССР) с использованием капиллярных колонок (длина 50 м, внутренний диаметр 0,25 мм) со скваланом и полиэтиленгликолем 6000. Чистота цис-изомеров проверялась в насадочной колонке с AgNO_3 + 1,6-гександиол (длина 3,7 м, внутренний диаметр 3 мм) и в капиллярной колонке со скваланом.

Степень чистоты и физико-химические показатели веществ приведены в табл. 1. Здесь же даны значения констант уравнения Антуана, рассчитанные по температурам кипения веществ, измеренным в полумикроэбуллиометре [9] при четырех заданных давлениях.

Теплоты смешения определены в дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1 (конструкция реакционного сосуда описана в [10]). Ошибка определения теплот смешения не превышала 2% для значений теплот смешения не выше 850 Дж/моль. Работа калориметра была проверена на системах бензол—толуол и бензол—четырёххлористый углерод для 298,15 К, которые близки к изучаемым системам по тепловым эффектам и для которых существуют надежные экспериментальные данные [11, 12]. Сопоставление результатов измерения дано на рис. 1 и 2.

Кроме указанного, был проведен ряд контрольных измерений для систем н-1-гексен—н-гексан и н-1-гептен—гептан при 298,15 К. Для первой системы полученные данные хорошо согласуются с результатами [5]. Для второй системы были получены следующие значения теплот смешения н-1-гептена с н-гептаном для 298,15 К: (H^E , Дж/моль):

x_1	0,112	0,120	0,274	0,396	0,410	0,422	0,429	0,464	0,482
H^E	26,6	27,2	39,5	46,4	47,4	47,2	49,1	51,2	50,1
x_1	0,516	0,602	0,615	0,639	0,725	0,751	0,881		
H^E	48,6	48,9	49,4	45,6	39,0	31,6	21,3		

Эти значения оказались ниже полученных в [5].

Результаты измерения теплот смешения н-октана с н-1-октеном, н-3-транс-октеном и н-4-транс-октеном во всем концентрационном интервале (табл. 2) скоррелированы однопараметрическим уравнением

$$H^E = a_0 x_1 x_2, \quad (1)$$

Таблица 2

Теплоты смешения H^E (Дж/моль) в системах *n*-алкен(1)—*n*-алкан(2)

298,15 K			308,15 K			318,15 K		
x_1	$H^E_{\text{эксп}}$	$H^E_{\text{расч}}$	x_1	$H^E_{\text{эксп}}$	$H^E_{\text{расч}}$	x_1	$H^E_{\text{эксп}}$	$H^E_{\text{расч}}$
n-1-октен(1)—октан(2)								
0,121	17,9	19,1	0,113	17,2	17,2	0,136	19,7	19,3
0,240	31,9	32,8	0,124	19,3	18,7	0,251	31,6	30,8
0,247	34,0	33,5	0,250	32,9	32,3	0,415	39,2	39,8
0,376	42,4	42,2	0,398	39,9	41,0	0,444	42,0	40,5
0,402	45,4	43,3	0,411	40,9	41,6	0,498	40,7	41,0
0,417	44,0	43,8	0,443	41,1	42,4	0,509	42,1	41,0
0,451	42,3	44,6	0,455	43,7	42,7	0,521	38,8	40,9
0,489	44,7	45,0	0,481	43,6	42,9	0,531	40,5	40,8
0,493	46,6	45,0	0,594	42,4	41,5	0,586	40,5	39,8
0,502	44,6	45,0	0,601	39,9	41,2	0,769	30,1	29,1
0,519	44,0	44,9	0,602	39,6	41,2	0,885	17,3	16,7
0,608	44,5	42,9	0,626	39,2	40,3	$a_0=164; \sigma=1,05$		
0,661	41,8	40,3	0,754	33,1	31,9			
0,734	34,8	35,1	$a_0=172; \sigma=1,25$					
0,765	30,8	32,4						
0,884	18,5	18,5						
$a_0=180; \sigma=1,11$								
транс-3-октен(1)—октан(2)								
0,140	26,7	26,4	0,136	23,6	24,6	0,125	20,2	21,7
0,264	45,3	42,7	0,252	40,6	39,4	0,249	38,5	37,0
0,420	54,6	53,6	0,260	41,3	40,2	0,427	47,8	48,5
0,504	54,9	55,0	0,414	49,4	50,7	0,439	48,5	48,8
0,507	55,1	55,0	0,417	49,4	50,8	0,506	49,7	49,5
0,610	52,1	52,3	0,462	52,5	52,0	0,515	49,0	49,5
0,758	41,7	40,3	0,481	51,9	52,0	0,562	47,3	48,5
0,877	24,4	23,7	0,487	51,9	52,2	0,569	48,5	48,5
$a_0=220; \sigma=1,22$			0,522	52,3	52,1	0,593	47,8	47,8
			0,537	50,6	52,0	0,769	36,1	35,2
			0,613	49,3	49,6	0,879	20,1	21,1
			0,712	40,6	42,9	$a_0=198; \sigma=0,93$		
			0,759	38,7	38,2			
			0,888	21,9	20,8			
			$a_0=209; \sigma=1,18$					
транс-4-октен(1)—октан(2)								
0,144	26,4	30,0	0,122	21,7	24,2	0,156	28,1	27,5
0,259	46,3	46,6	0,262	43,5	43,7	0,270	41,0	41,2
0,424	59,9	59,3	0,409	53,6	54,6	0,378	49,4	49,1
0,427	61,9	59,3	0,416	53,6	54,9	0,412	49,5	50,6
0,464	62,2	60,2	0,460	55,7	56,1	0,458	51,5	51,9
0,487	64,0	60,7	0,470	54,8	56,2	0,500	52,3	52,3
0,512	63,6	60,7	0,511	54,4	56,4	0,502	50,3	52,3
0,582	61,4	59,1	0,517	57,3	56,4	0,523	50,5	52,1
0,586	60,3	59,0	0,536	58,2	56,2	0,525	51,9	52,1
0,620	57,3	57,3	0,615	53,1	53,5	0,599	50,3	50,2
0,720	51,2	49,0	0,764	42,7	40,7	0,747	39,7	39,5
0,873	27,9	26,9	0,864	24,3	26,6	0,833	31,4	29,1
$a_0=243; \sigma=1,69$			$a_0=226; \sigma=1,7$			$a_0=209; \sigma=1,06$		

значение константы (табл. 2) в котором определено по теплоте смешения смеси, близкой к эквимольярной. Воспроизводимость экспериментальных данных с помощью результатов расчета по уравнению (1) оценивалась критерием (табл. 2)

Таблица 3

Теплоты смешения $x=0,5$ при температуре 298,15 К
в бинарных системах

Система	Теплоты смешения, Дж/моль			
	$i=1$	$i=2$		$i=3$
		цис	транс	транс
<i>n</i> -i-Гексен— <i>n</i> -гексан	61 [5]	75 [5]	54 [5]	63 [5]
<i>n</i> -i-Гептен— <i>n</i> -гептан	51	63 [5]	46 [5]	67 [5]
<i>n</i> -i-Октен— <i>n</i> -октан	45	58	41	55
<i>n</i> -i-Октен— <i>n</i> -гептан	40 [14]			
<i>n</i> -i-Октен— <i>n</i> -гексадекан	164 [14]			

$$\sigma_{H^E} = \sqrt{\sum_i (H_{\text{эксп}}^E - H_{\text{расч}}^E)^2 / n - 1},$$

где n — число экспериментальных точек.

Из-за ограниченного количества остальных изомеров *n*-октена теплоты смешения их с октаном были измерены лишь в смесях, близких к эквимольным. Результаты измерения H^E (Дж/моль) этих систем и рассчитанные на их основе значения констант уравнения (1) приведены ниже.

цис-3-Октен(1)—октан(2)

x_1	0,464	0,479	0,493	0,509	0,556	0,490	0,520
T/K	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15	318,15	318,15
$H_{\text{эксп}}^E$	56,5	57,3	56,5	57,6	57,1	49,6	48,1
	$(a_0=230)$				$(a_0=198)$		

цис-4-Октен(1)—октан(2)

x_1	0,450	0,522	0,618	0,449	0,490	0,577
T/K	298,15	298,15	298,15	318,15	318,15	318,15
$H_{\text{эксп}}^E$	65,4	66,3	63,2	57,3	58,1	57,3
	$(a_0=266)$			$(a_0=232)$		

цис-2-Октен(1)—октан(2)

x_1	0,463	0,504	0,376	0,497
T/K	298,15	298,15	318,15	318,15
$H_{\text{эксп}}^E$	56,9	57,7	43,9	52,1
	$(a_0=231)$		$(a_0=208)$	

транс-2-Октен(1)—октан(2)

x_1	0,514	0,488
T/K	298,15	318,15
$H_{\text{эксп}}^E$	40,7	36,8
	$(a_0=163) (a_0=147)$	

Из приведенных данных следует, что теплоты смешения *n*-октана с *цис*-изомерами *n*-октена выше, чем с *транс*-изомерами, при одинаковом положении двойной связи в молекуле изомера. Это различие, видимо, можно объяснить более сильным взаимодействием между менее экрани-

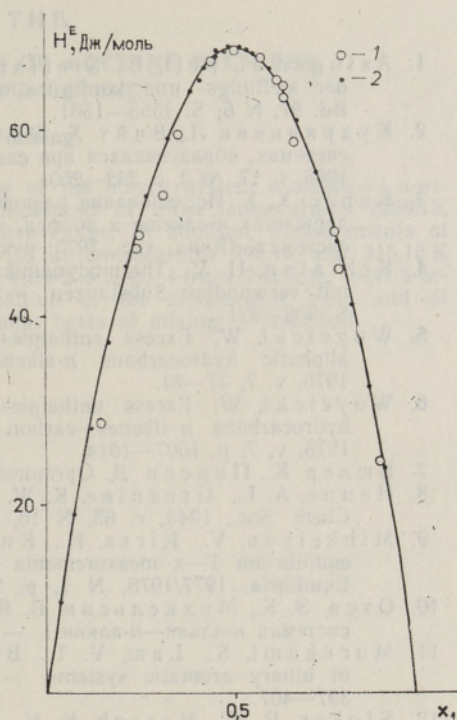
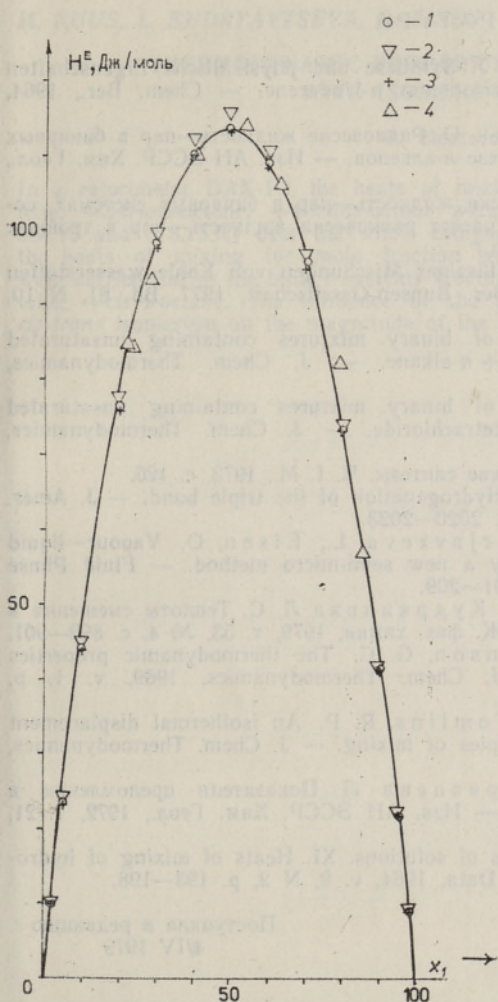


Рис. 2. Концентрационная зависимость молярных теплот смешения при температуре 298,15 К в системе бензол(1)—четырёххлористый углерод(2). (1 — данные настоящей работы, 2 — [1].)

Рис. 1. Концентрационная зависимость молярных теплот смешения при температуре 298,15 К в системе бензол(1)—толуол(2). (1 — [12], 2 — [12], 3 — [12], 4 — данные настоящей работы.)

рованными π -связями молекул *цис*-изомеров. Такая же закономерность характерна для плотностей и показателей преломления *цис*- и *транс*-октенов [13]. Однако, в отличие от изменений этих свойств в зависимости от положения двойной связи в молекуле изомера, теплота смешения *цис*-2-октена с октаном не является максимальной, а имеет некоторое промежуточное значение. Теплоты смешения октана с изомерами *n*-октена можно расположить в ряду: *цис*-4 > *транс*-4 > *цис*-3 > *цис*-2 > *транс*-3 > 1-октен > *транс*-2. Ясно, что с перемещением двойной связи к центру молекулы изомера теплота смешения его с *n*-октаном увеличивается.

В заключение сопоставим некоторые из полученных результатов для $x=0,5$ и 298,15 К с данными для других систем типа *n*-алкен—*n*-алкан (табл. 3) и отметим следующее. Из двух факторов, увеличивающих теплоту смешения изомеров *n*-алкенов с *n*-алканами (уменьшение числа атомов углерода в молекуле *n*-алкена и увеличение их в молекуле *n*-алкана), первый влияет на теплоту смешения в большей степени. Вследствие этого величина теплоты смешения в системах с одинаковым числом атомов углерода в молекулах обоих компонентов возрастает с его уменьшением. Поэтому значение теплоты смешения *транс*-3-гексена с *n*-гексаном [5] кажется заниженным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Asinger, F., Fell, B., Steffan, J. Synthese und physikalische Eigenschaften der stellungs- und konfigurationsisomeren *n*-Undecene. — Chem. Ber., 1964, Bd. 97, N 6, S. 1555—1561.
2. Кудрявцева Л., Вийт Х., Эйзен О. Равновесие жидкость—пар в бинарных системах, образующихся при синтезе *n*-алкенов. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1968, т. 17, № 3, с. 242—250.
3. Кирсс Х. Х. Исследование равновесия жидкость—пар в бинарных системах, содержащих *n*-алкены и тиофен, и расчет равновесия жидкость—пар в тройных системах. (Канд. дис., 1975; рукоп.)
4. Kehiaian, H. V. Thermodynamik flüssiger Mischungen von Kohlenwasserstoffen mit verwandten Substanzen. — Ber. Bunsen-Gesellschaft, 1977, Bd. 81, N 10, S. 908—921.
5. Woycicki, W. Excess enthalpies of binary mixtures containing unsaturated aliphatic hydrocarbons *n*-alkene + *n*-alkane. — J. Chem. Thermodynamics, 1975, v. 7, 77—81.
6. Woycicki, W. Excess enthalpies of binary mixtures containing unsaturated hydrocarbons *n*-alkenes—carbon tetrachloride. — J. Chem. Thermodynamics, 1975, v. 7, p. 1007—1014.
7. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. Ч. I. М., 1973, с. 126.
8. Henne, A. L., Greenlee, K. W. Hydrogenation of the triple bond. — J. Amer. Chem. Soc., 1943, v. 65, N 10, p. 2020—2023.
9. Mikkelsen, V., Kirss, H., Kudrjavtzeva, L., Eisen, O. Vapour—liquid equilibrium T—x measurements by a new semi-micro method. — Fluid Phase Equilibria, 1977/1978, N 1, p. 201—209.
10. Отса Э. К., Михкельсон В. Я., Кудрявцева Л. С. Теплоты смешения в системах *n*-алкан—*n*-алкин-1. — Ж. физ. химии, 1979, т. 53, № 4, с. 899—901.
11. Murakami, S., Lam, V. T., Benson, G. C. The thermodynamic properties of binary aromatic systems. — J. Chem. Thermodynamics, 1969, v. 1, p. 397—407.
12. Stokes, R. H., Marsch, K. N., Tomlins, R. P. An isothermal displacement calorimeter for endothermic enthalpies of mixing. — J. Chem. Thermodynamics, 1969, v. 1, 211—221.
13. Эйзен О., Эльвельт А., Кудрявцева Л. Показатели преломления и плотности изомерных *n*-октенов. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1972, т. 21, № 3, с. 220—223.
14. Lundberg, G. W. Thermodynamics of solutions. XI. Heats of mixing of hydrocarbons. — J. Chem. and Engng Data, 1964, v. 9, N 2, p. 193—198.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
4/IV 1979

M. KUUS, L. KUDRJA VTSEVA, O. EISEN

KAKSİKSEGUDE *n*-OKTAAN — *n*-OKTEENI ISOMEERID TERMODÜNAAMILISED OMADUSED

1. Segunemissoojused

Artiklis on toodud segunemissoojuste mõõtmise tulemused kalorimeetriga DAK-1-1 erinevatel temperatuuridel. Binaarse segu üheks komponendiks on *n*-oktaan, teiseks *n*-okteeni geomeetriline või asendiisomeer. Kõigi kaksiksegude puhul ilmneb endotermiline soojusefekt, mis on seda suurem, mida madalam on mõõtmistemperatuur ja mida lähemal on kaksikside *n*-okteeni molekulis ahela keskkohale. Katseandmed on korreleeritud üheparameetrilise võrrandiga.

M. KUUS, L. KUDRYAVTSEVA, O. EISEN

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF *n*-OCTANE MIXTURES
WITH ISOMERS OF *n*-OCTENE

1. Heats of mixing

In a calorimeter DAK-1-1 the heats of mixing of the binary system *n*-octane+1-*n*-octene, +3-*trans*-octene, +4-*trans*-octene were measured at three temperatures (298.15, 308.15 and 318.15 K) over the whole composition range. In addition, measurements of the heats of mixing for mole fraction $x \approx 0.5$ at temperatures 298.15 and 318.15 K were carried out in the binary systems *n*-octane+*cis*-2-octene, +*trans*-2-octene, +*cis*-3-octene, +*cis*-4-octene. The influence of the position of the unsaturated bond and of *cis-trans* isomerism on the magnitude of the molar heats of mixing is described.