

М. КУУС, Мерике ТООМЕ, Л. КУДРЯВЦЕВА, О. ЭЙЗЕН

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

### 2. Равновесие жидкость—пар

В бинарных смесях *n*-октана со всеми изомерами *n*-октана, за исключением *n*-1-октана, в полумикроэбуллиометре [1] была исследована концентрационная зависимость температур кипения при четырех давлениях: 101 325, 79 993, 53 329, 26 664 Па. Данные для системы *n*-1-октан—октан получены ранее [1]. Для двух давлений 101 325 и 26 664 Па зависимость  $T-x$  была выражена в форме полинома (табл. 1) и использована при расчете составов паров интегрированием уравнения Дюгема—Маргулеса методом Рунге—Кутты на ЭВМ по программе, изложенной в [2].

Для давления 26 664 Па значения избыточной свободной энергии Гиббса ( $G^E$ ) были рассчитаны из уравнения

$$\frac{G^E}{2,303RT} = (x_1 \lg \gamma_1 + x_2 \lg \gamma_2) \quad (1)$$

по данным о составах пара и по вычисленным на их основе коэффициентам активности компонентов ( $\gamma_i$ ) при предположении идеального поведения паровой фазы. Для корреляции концентрационной зависимости  $G^E$ , которая оказалась симметричной относительно  $x=0,5$ , было использовано уравнение

$$\frac{G^E}{2,303RT} = Bx_1x_2, \quad (2)$$

значения констант которого, определенные по данным о смесях, близких к эквимолярным, следующие:

Смесь <i>n</i> -октана с	$B$	$B'$	$\lg \gamma_1^\infty$	$\lg \gamma_2^\infty$
<i>n</i> -1-октеном	0,00931	0,00795	0,0064	0,0094
<i>n</i> -цис-2-октеном	0,00215*	0,00224*	0,00233*	0,00237*
<i>n</i> -транс-2-октеном	0,01055	0,01016	0,00973	0,01011
<i>n</i> -цис-3-октеном	0,01058	0,00961	0,00807	0,00962
<i>n</i> -транс-3-октеном	0,00631*	0,00657*	0,00571*	0,00662*
<i>n</i> -цис-4-октеном	0,01277	0,01171	0,01027	0,01288
<i>n</i> -транс-4-октеном	0,00965	0,01012	0,00823	0,01052

\* Для давления 101 325 Па.

Изобарическое равновесие жидкость—пар в бинарных системах

Таблица 1

Система	$x_1$	Температура (К) при давлении (Па):			Константы полинома $T=f(x)$ для:		
		101 325	79 993	53 329	26 664	101 325 Па	26 664 Па
<i>n</i> -1-Октен (1)— <i>n</i> -октан (2)	0,105	398,43	390,09	376,75	356,23		
	0,300	397,48	389,12	375,81	355,34	$a=0,6336$	$a=0,6194$
	0,496	396,61	388,28	374,98	354,55	$b=-4,998$	$b=-4,746$
	0,701	395,74	387,42	374,10	353,68	$c=398,93$	$c=356,72$
	0,900	394,96	386,63	373,35	352,97		
<i>n</i> -цис-2-Октен (1)— <i>n</i> -октан (2)	0,176	398,91	390,57	377,26	356,81	$a=0,1681$	$a=0,1419$
	0,493	398,83	390,52	377,20	356,77	$b=-0,3491$	$b=-0,2330$
	0,791	398,79	390,49	377,17	356,75	$c=398,96$	$c=356,84$
	0,257	398,64	390,34	377,03	356,59	$a=0,7158$	$a=0,6415$
<i>n</i> -транс-2-Октен (1)— <i>n</i> -октан (2)	0,500	398,43	390,14	376,83	356,41	$b=-1,416$	$b=-1,195$
	0,745	398,30	390,03	376,73	356,31	$c=398,95$	$c=356,84$
	0,126	398,54	390,20	376,89	356,46	$a=0,4646$	$a=0,7349$
	0,307	397,96	389,62	376,32	355,87	$b=-3,407$	$b=-3,403$
<i>n</i> -цис-3-Октен (1)— <i>n</i> -октан (2)	0,503	397,38	389,06	375,74	355,35	$c=398,95$	$c=356,85$
	0,702	397,79	388,51	375,22	354,83		
	0,899	396,25	388,01	374,74	354,37		
	0,154	398,48	390,14	376,84	356,42	$a=0,5787$	$a=0,3848$
<i>n</i> -транс-3-Октен (1)— <i>n</i> -октан (2)	0,308	398,05	389,73	376,44	356,00	$b=-3,086$	$b=-2,633$
	0,504	397,54	389,23	375,94	355,51	$c=398,94$	$c=356,81$
	0,699	397,08	388,76	375,51	355,10		
	0,886	396,67	388,35	375,12	354,77		
<i>n</i> -цис-4-Октен (1)— <i>n</i> -октан (2)	0,099	398,55	390,27	376,93	356,48	$a=0,7959$	$a=0,9139$
	0,274	397,90	389,65	376,33	355,83	$b=-3,918$	$b=-3,996$
	0,500	397,12	388,92	375,62	355,10	$c=398,94$	$c=356,85$
	0,700	396,61	388,31	374,99	354,50		
<i>n</i> -транс-4-Октен (1)— <i>n</i> -октан (2)	0,894	396,05	387,75	374,47	354,00		
	0,103	398,54	390,19	376,90	356,45	$a=0,6046$	$a=0,7713$
	0,303	397,77	389,45	376,15	355,71	$b=-4,049$	$b=-3,990$
	0,503	397,07	388,77	375,48	355,04	$c=398,95$	$c=356,85$
	0,705	396,40	388,11	374,83	354,42		
	0,899	395,80	387,52	374,26	353,89		

Значение константы  $B$  может быть рассчитано также из уравнения для эквимолярного регулярного раствора

$$B' = 4 \lg \frac{2P}{P_1^0 + P_2^0} \quad (3)$$

или из уравнения, приведенного в [3], для расчета предельных значений коэффициентов активности компонентов

$$\gamma_i^\infty = \left( \frac{P_k^0}{P_i^0} \right)_{T_k} \left[ 1 - \left( \frac{d \ln P_k^0}{dT} \right)_{T_k} \left\{ T_i - T_k + \left( \frac{\Delta T}{x_i x_k} \right)_{x_i=0} \right\} \right], \quad (4)$$

где  $\frac{d \ln P_k^0}{dT} = \frac{2,303B_k}{(T+C_k)^2}$  и  $\Delta T = T - x_i T_i - x_k T_k$ .

При расчете констант по уравнениям (3) и (4) должны быть известны лишь температурная зависимость давления паров компонентов и температура кипения одной из смесей.

Если концентрационная зависимость теплот смешения ( $H^E$ ) также описывается однопараметрическим уравнением, как это имело место для рассматриваемых систем [4], то связь между избыточными термодинамическими функциями  $G^E$  и  $H^E$  может быть установлена на основе известного соотношения

$$H^E = \left[ \frac{\partial \frac{G^E}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right]_{P,x} = 2,303R x_1 x_2 \left( \frac{\partial B}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{P,x} = a_0 x_1 x_2. \quad (5)$$

Представив константу  $a_0$  в форме линейной функции температуры  $a_0 = b_0 + b'T$  и проинтегрировав уравнение

$$\frac{\partial B}{\partial T} = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial B}{\partial \frac{1}{T}} \right) = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{b_0 + b'T}{2,303R} \right), \quad (6)$$

получим выражение для температурной зависимости константы  $B$  [5]:

$$B = \frac{b_0}{2,303RT} - \frac{b'}{2,303R} \ln T + B^*. \quad (7)$$

В настоящей работе константы интегрирования  $B^*$  (табл. 2) были определены по данным о константах  $b_0$  и  $b'$ , полученным из результатов калориметрических измерений [4], и по значениям констант  $B$ , приведенным выше.

Значения констант уравнения (7)

Таблица 2

Система	$b_0$	$b'$	$B^*$
<i>n</i> -1-Октен (1)— <i>n</i> -октан (2)	418,5	-0,80	-0,2976
<i>n</i> -цис-2-Октен (1)— <i>n</i> -октан (2)	573,9	-1,15	-0,4327*
<i>n</i> -транс-2-Октен (1)— <i>n</i> -октан (2)	395,4	-0,78	-0,2868
<i>n</i> -цис-3-Октен (1)— <i>n</i> -октан (2)	707,4	-1,60	-0,5842
<i>n</i> -транс-3-Октен (1)— <i>n</i> -октан (2)	548,0	-1,10	-0,4095*
<i>n</i> -цис-4-Октен (1)— <i>n</i> -октан (2)	767,3	-1,68	-0,6154
<i>n</i> -транс-4-Октен (1)— <i>n</i> -октан (2)	750,0	-1,70	-0,6220

\* Для давления 101 325 Па.

Таблица 3

Результаты расчета равновесия жидкость—пар по данным о зависимости  $T=f(x)$  в бинарных системах

$x_1$	101 325 Па					
	I			II		
	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
<i>n</i> -1-Октен (1) — <i>n</i> -октан (2)						
0,105	0,118	1,010	1,002	0,118	1,014	1,000
0,300	0,327	1,007	1,002	0,327	1,009	1,002
0,496	0,526	1,005	1,004	0,526	1,004	1,004
0,701	0,725	1,003	1,007	0,724	1,002	1,009
0,900	0,910	1,002	1,012	0,909	1,000	1,014
<i>n</i> -транс-2-Октен (1) — <i>n</i> -октан (2)						
0,257	0,263	1,013	1,001	0,263	1,012	1,001
0,500	0,505	1,005	1,005	0,505	1,005	1,005
0,745	0,747	1,002	1,014	0,747	1,001	1,012
<i>n</i> -цис-3-Октен (1) — <i>n</i> -октан (2)						
0,126	0,137	1,008	1,000	0,137	1,016	1,000
0,307	0,326	1,006	1,001	0,327	1,010	1,002
0,503	0,523	1,003	1,002	0,523	1,005	1,005
0,702	0,717	1,002	1,005	0,717	1,002	1,010
0,899	0,906	1,001	1,009	0,905	1,000	1,017
<i>n</i> -транс-3-Октен (1) — <i>n</i> -октан (2)*						
0,154	0,166	1,008	1,002	0,167	1,014	1,001
0,308	0,327	1,006	1,002	0,327	1,010	1,002
0,504	0,525	1,003	1,004	0,524	1,005	1,005
0,699	0,717	1,001	1,007	0,714	1,002	1,010
0,886	0,893	1,000	1,010	0,893	1,000	1,016
<i>n</i> -цис-4-Октен (1) — <i>n</i> -октан (2)						
0,099	0,109	1,015	1,000	0,109	1,020	1,000
0,274	0,293	1,010	1,002	0,294	1,013	1,002
0,500	0,522	1,005	1,005	0,521	1,006	1,006
0,700	0,717	1,002	1,010	0,717	1,002	1,012
0,894	0,901	1,000	1,016	0,900	1,000	1,020
<i>n</i> -транс-4-Октен (1) — <i>n</i> -октан (2)						
0,103	0,113	1,009	1,000	0,114	1,014	1,000
0,303	0,325	1,006	1,001	0,326	1,009	1,002
0,503	0,527	1,003	1,003	0,528	1,004	1,005
0,705	0,723	1,001	1,006	0,724	1,002	1,009
0,899	0,907	1,000	1,011	0,907	1,000	1,015

\* Данные для 26 664 Па.

Зависимости  $H^E$  и  $G^E$  исследуемых смесей от концентрации и температуры можно представить теперь в форме уравнений

$$H^E = (b_0 + b'T) x_1 x_2, \quad (8)$$

$$G^E = (b_0 - 2,303b'T \lg T + 2,303RTB^*) x_1 x_2. \quad (9)$$

По уравнению (7) константа  $B$  уравнения (2) может быть рассчитана для произвольной температуры, что в свою очередь позволяет рассчитать для этой температуры коэффициенты активности компонентов

$\lg \gamma_i = Bx_h^2$  и состав пара  $y_i = \frac{\gamma_i x_i P_i}{P}$  бинарного раствора при заданном давлении.

Результаты такого расчета (II) для температур кипения, отвечающих нормальному давлению (для системы *транс*-3-октен(1)—октан(2), отвечающей давлению 26 664 Па), сопоставлены с результатами прямого интегрирования уравнения Дюгема—Маргулеса (1) (табл. 3).\* Из сравнения этих данных следует, что расхождения в составах пара не превышают 0,3 мол. %.

\* Из-за близких значений температур кипения компонентов для смеси, содержащей *цис*-2-октен, нам не удалось провести прямого интегрирования при давлении 26 664 Па.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mihkelson, V., Kirss, H., Kudryavtseva, 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.
2. Отса Э., Кирьянен И., Кудрявцева Л. Исследование и расчет равновесия жидкость—пар в системах, содержащих *n*-алкины. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 2, с. 113—120.
3. Tochigi, K., Kojima, K. The determination of group Wilson parameters to activity coefficients by ebulliometer. — J. Chem. Eng. Japan, 1976, v. 9, N 4, p. 267—273.
4. Куус М., Кудрявцева Л., Эйзен О. Термодинамические свойства смесей *n*-октана с изомерами *n*-октана. I. Теплоты смешения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 1, с. 30—36.
5. Vijayaragavan, C. S., Krishnan, M. R. V., Laddha, S. Thermodynamics of liquid solutions — prediction of isothermal vapour—liquid equilibria, heat of mixing and viscosity in binary and ternary systems. — Indian J. Technology, 1976, v. 14, June, p. 282—287.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
22/V 1979

M. KUUS, Merike TOOME, L. KUDRJAVTSEVA, O. EISEN

## KAKSIKSEGUDE *n*-OKTAAN — *n*-OKTEENI ISOMEERID TERMODÜNAAMILISED OMADUSED

### 2. Vedeliku—auru tasakaal

On määratud kaksiksegude *n*-oktaan — *n*-okteeni isomeerid keemistemperatuuri sõltuvus kontsentratsioonist isobaarilistes tingimustes neljal etteantud rõhul. Aurufaasi koostis on arvatud Duhem-Margulese võrrandi abil, mida on integreeritud Runge-Kutta meetodil. Tasakaaluandmetest ja kalorimeetriliste mõõtmiste tulemustest on leitud konstandid võrranditele, mis näitavad vaba energia ja segunemissoojuse sõltuvust kaksiksegu koostisest ja temperatuurist.

M. KUUS, Merike TOOME, L. KUDRYAVTSEVA, O. EISEN

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

### 2. Vapour—liquid equilibria

Vapour—liquid equilibrium data were obtained for binary systems of *n*-octane with isomers of *n*-octene at four different pressures. The vapour phase composition was calculated by numerical integration of the Duhem-Margules equation by the Runge-Kutta method.

For all binary mixtures, the equation constants for molar excess Gibbs energy  $G^E$  and excess enthalpy  $H^E$  dependences on concentration and temperature were calculated.