

УДК 541.123.2

В. ТАЛВЕС, Я. АРРО

**ПРЕДЕЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ И
ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ
НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В
1-МЕТИЛНАФТИЛКЕТОНЕ**

*V. TALVES, J. ARRO. MÕNINGATE ORGAANILISTE OHENDITE AKTIIVSUSTEGURID LÕPMATUL
LAHJENDUSEL JA TERMODÜNAAMILISED LIIGFUNKTSIOONID 1-METÜÜLNAFTÜÜL-
KETOONIS*

*V. TALVES, J. ARRO. ACTIVITY COEFFICIENTS AT INFINITE DILUTION AND EXCESS THERMO-
DYNAMIC FUNCTIONS OF SOME ORGANIC COMPOUNDS IN 1-METHYL NAPHTHYL
KETONE*

(Представил О. Киррет)

В настоящей статье приводятся результаты экспериментального определения коэффициентов активности при бесконечном разбавлении (γ^∞) 22 органических соединений в 1-метилнафтилкетоне. Выбор объектов исследования обусловлен необходимостью моделировать системы, встречающиеся в технологии сланцевой смолы и нефти.

Пределные коэффициенты активности определяли методом обращенной ГЖХ. Для измерений использовали методику, изложенную в [1-3]. Измерения проводили на хроматографе «Вырухром» с усовершенствованными системами термостатирования колонки и измерения давления газа-носителя (гелия) на входе в колонку. Неподвижную жидкую фазу (1-метилнафтилкетон ч.) очищали методами вакуумной дистилляции и препаративной газовой хроматографии. После очистки содержание основного вещества составляло 91% (остальная часть — 2-метилнафтилкетон). 1-Метилнафтилкетон наносили на Инертон AW-HMDS 0,16—0,20 мм в количестве 15%. Измерения проводили в интервале температур 297—341 К, температуру колонки (нержавеющая сталь, 1000×4 мм) поддерживали с точностью $\pm 0,05$ К.

Необходимые в расчетах данные о давлении насыщенных паров и энтальпии испарения сорбатов определяли по данным [4, 5], используя уравнение Антуана с тремя константами.

Найдено, что во всех исследованных системах зависимость логарифма абсолютного объема удерживания ($\ln V_g^0$) от обратной температуры хорошо ($r \geq 0,99$) описывается уравнением прямой

$$\ln V_g^0 = a + b/T. \quad (1)$$

Таблица 1

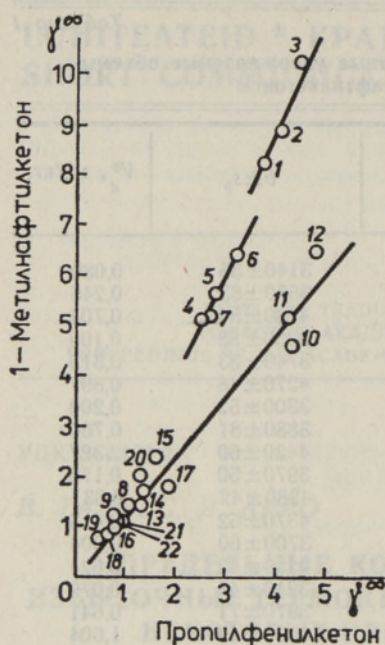
Коэффициенты a и b уравнения (1) и абсолютные удерживаемые объемы при 298 К для систем с 1-метилнафтилкетонем

Номер	Соединение	Число точек	$-a \pm s_a$	$b \pm s_b$	$V_g^0, \text{ м}^3/\text{кг}$
1	Гексан	25	$6,15 \pm 0,11$	3140 ± 35	0,080
2	Гептан	6	$6,80 \pm 0,26$	3670 ± 83	0,246
3	Октан	13	$7,46 \pm 0,17$	4180 ± 54	0,704
4	1-Гексен	7	$6,24 \pm 0,18$	3250 ± 58	0,106
5	1-Гептен	6	$6,79 \pm 0,25$	3740 ± 83	0,315
6	1-Октен	12	$7,52 \pm 0,15$	4270 ± 48	0,897
7	Циклогексан	7	$5,77 \pm 0,16$	3300 ± 52	0,200
8	Бензол	6	$6,37 \pm 0,25$	3880 ± 81	0,766
9	Толуол	10	$7,07 \pm 0,19$	4420 ± 60	2,327
10	Метилловый спирт	8	$8,15 \pm 0,16$	3970 ± 50	0,175
11	Этиловый спирт	19	$8,55 \pm 0,13$	4280 ± 42	0,331
12	Изопропиловый спирт	12	$8,63 \pm 0,16$	4370 ± 52	0,413
13	Ацетон	7	$6,69 \pm 0,19$	3700 ± 60	0,304
14	Этилацетат	13	$7,48 \pm 0,13$	4150 ± 42	0,624
15	Этиловый эфир	17	$6,40 \pm 0,15$	3210 ± 48	0,079
16	Тетрагидрофуран	6	$6,85 \pm 0,22$	3970 ± 71	0,641
17	Нитрометан	7	$7,14 \pm 0,15$	4330 ± 49	1,604
18	Метилен хлористый	7	$6,32 \pm 0,20$	3560 ± 64	0,275
19	Хлороформ	16	$6,78 \pm 0,15$	3970 ± 49	0,688
20	Четыреххлористый углерод	6	$6,28 \pm 0,27$	3690 ± 87	0,443
21	Тиофен	11	$6,79 \pm 0,21$	4130 ± 67	1,164
22	Пиридин	8	$7,02 \pm 0,19$	4610 ± 61	4,626

Таблица 2

Энтальпия растворения, избыточные термодинамические функции смешения и коэффициенты активности органических соединений при бесконечном разбавлении в 1-метилнафтилкетоне при 298 К

Соединение	ΔH_s	\bar{G}^E	\bar{H}^E	\bar{S}^E	γ^∞
	кДж/моль			Дж/моль · К	
Гексан	26,09	5,23	5,89	2,21	8,26
Гептан	30,50	5,42	6,32	3,02	8,90
Октан	34,74	5,75	7,10	4,53	10,19
1-Гексен	27,01	4,03	4,12	3,02	5,08
1-Гептен	31,08	4,28	4,73	1,51	5,63
1-Октен	35,48	4,60	5,11	1,71	6,41
Циклогексан	27,42	4,05	5,86	6,07	5,13
Бензол	32,24	0,79	1,81	3,42	1,38
Толуол	36,73	0,40	1,45	3,52	1,18
Метилловый спирт	32,99	3,77	5,78	6,74	4,58
Этиловый спирт	35,57	4,02	6,78	9,26	5,06
Изопропиловый спирт	36,31	4,62	8,52	13,1	6,46
Ацетон	30,75	0,88	0,96	0,27	1,43
Этилацетат	34,49	1,31	1,32	0,03	1,69
Этиловый эфир	26,68	2,18	1,38	-2,68	2,41
Тетрагидрофуран	32,99	-0,10	-0,64	-1,81	0,96
Нитрометан	35,98	1,39	2,54	3,86	1,75
Метилен хлористый	29,58	-0,41	-0,35	0,20	0,85
Хлороформ	32,99	-0,71	-0,68	0,10	0,75
Четыреххлористый углерод	30,66	1,69	1,91	0,74	1,98
Тиофен	34,32	0,19	0,52	1,11	1,08
Пиридин	38,31	0,21	1,10	2,98	1,09



Сравнение коэффициентов активности сорбатов в пропилфенилкетоне и в 1-метилнафтилкетоне (номера соединений соответствуют приведенным в табл. 1).

1-метилнафтилкетоне без отклонения значений γ^∞ упомянутых углеводородов от общей зависимости. Следовательно, алкильная цепь в молекуле ароматического кетона способствует растворимости линейных углеводородов и циклогексана, а второе ароматическое кольцо заметно ее тормозит.

Значения коэффициентов a и b (табл. 1) использовали для интерполяции величин V_g^0 до 298 К, на основе которых рассчитывали γ^∞ сорбатов в 1-метилнафтилкетоне. Отсутствие заметного систематического отклонения экспериментальных величин V_g^0 от рассчитанных по уравнению (1) указывает на то, что энтальпию растворения сорбатов в жидкой фазе (ΔH_s) можно считать величиной постоянной и температурную зависимость V_g^0 можно использовать для расчета парциальных термодинамических величин (табл. 2).

При сопоставлении значений γ^∞ органических соединений в пропилфенилкетоне [6] с соответствующими значениями γ^∞ в 1-метилнафтилкетоне выясняется, что между этими величинами существует линейная зависимость (рисунок), за исключением γ^∞ для алканов, алкенов и циклогексана. Следует отметить, что значения γ^∞ органических соединений в бензофеноне [1] коррелируют с соответствующими значениями γ^∞ в

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельдер Л. И., Метлицкая О. Ф. Предельные коэффициенты активности органических соединений в некоторых фенолах, кетонах и эфирах. — Ж. прикл. хим., 1985, 58, № 8, 1928—1930.
2. Арпо Я. Применение обращенной газовой хроматографии в исследовании тяжелой смолы сланца-кукерсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 163—168.
3. Арпо М. А. Избыточные термодинамические функции смешения органических растворителей с 3,5-диметоксибензолом. — Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1981, № 509, 59—66.
4. Handbook of Chemistry and Physics. 57th ed. Cleveland (Ohio), 1976—1977.
5. Lange's Handbook of Chemistry. 12th ed. New York—St. Louis et al., 1979.
6. Арпо Я., Виск М., Талвес В. Предельные коэффициенты активности и избыточные термодинамические функции смешения некоторых органических соединений в пропилфенилкетоне. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1986, 35, № 3, 226—228.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/X 1987