

А. ИГНАТ, Л. МЕЛЬДЕР

ПРЕДЕЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ И ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ГЕКСАДЕКАНЕ

(Представил О. Эйзен)

Во многих случаях термодинамическое поведение раствора можно прогнозировать по температурной зависимости предельных (при бесконечном разбавлении) коэффициентов активности (γ^∞) компонентов смеси. Концентрационную зависимость γ при этом рассчитывают через γ^∞ , используя различные интегральные формы уравнения Гиббса—Дюгема.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального определения предельных коэффициентов активности ряда полярных (гидроксилсодержащих) соединений в гексадекане. Выбор таких объектов исследования обусловлен необходимостью моделирования систем, встречающихся в технологии основного органического и нефтехимического синтеза.

Из различных способов определения коэффициентов активности (см. напр. [1]) был выбран метод ГЖХ [2–4], как наиболее быстрый, удобный и достаточно точный.

Экспериментальная часть

Для газохроматографических измерений использовали методику, изложенную в [5, 6]. Измерения проводили на хроматографе ЛХМ-80 с усовершенствованными системами термостатирования колонки и измерения давления газа-носителя на входе в колонку.

В опытах в качестве неподвижной жидкой фазы использовали гексадекан, нанесенный на хроматон AW-HMDS зернистостью 0,250–0,315 мм. Количество гексадекана составляло 15–25% от массы носителя. Специальными опытами было установлено, что при таком соотношении неподвижной жидкой и твердой фаз (m_L/m_S) удельный удерживаемый объем (V_R) растворенных соединений не зависит от m_L/m_S . Это свидетельствует о том, что в указанной области m_L/m_S процессом адсорбции растворенного соединения на поверхности жидкой фазы и/или твердого носителя можно пренебречь.

Измерения проводили в области температур 30–55 °C. Использовали колонки из нержавеющей стали 1200×2,0 мм, температуру колонки поддерживали с точностью $\pm 0,05$ К. Как правило, сопротивление рабочей колонки при объемной скорости газа-носителя (гелия) 1,15–1,65 см³/с составляло $0,135 \pm 0,160$ МПа. Отсчет исправленного времени удерживания (t_r) начинали с пика неадсорбирующегося воздуха. Детектирование осуществляли катарометром. В испаритель вводили 0,1–0,2 мкл пробы. В этих условиях пики исследованных веществ были практически симметричными, и полуширина пика, измеренная в единицах времени, не превышала $0,3 t_r$. Существенной зависимости t_r от величины пробы не наблюдалось. Как правило, измеренные значения t_r сходились с точностью не хуже 1%.

Результаты опытов и их обработка

Сопоставление измеренных значений V_g с $1/T$ показало, что температурная зависимость $\ln V_g$ хорошо поддается описанию (коэффициент корреляции выше 0,999) уравнением типа

$$\ln V_g = a + b \cdot \frac{1}{T}, \quad (1)$$

что можно считать косвенным доказательством того, что результаты измерений, полученные при различных температурах, согласуются между собой.

Рассчитанные из экспериментальных данных значения V_g при 298,15 К, а также коэффициенты a и b уравнения (1) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения V_g при 298 К и коэффициенты уравнения (1)
для исследованных соединений в гексадекане

Растворенное соединение	V_g , см ³ /г	$-1000 a$	b
1-Пропанол	140,9±4,8	4287±2	2754±5
2-Метил-1-пропанол	321±14	4675±2	3115±7
1-Бутанол	470±26	4991±3	3322±9
2-Бутанол	286±13	5065±2	3197±6
3-Метил-1-бутанол	1073±60	5121±1	3608±1
1-Пентанол	1587±119	5911±6	3960±20
1-Гексанол	4896±242	6055±2	4339±8
Циклогексанол	5651±485	6757±6	4610±20
2-Хлор-1-этанол	317,5±6,3	4505±1	3061±2
1,3-Дихлор-2-пропанол	4329±161	5227±1	4055±4
3-Хлор-1,2-эпоксипропан	749±12	4883±1	3427±1

Приняв газовую фазу идеальной, из экспериментальных значений удельных удерживаемых объемов рассчитали предельные коэффициенты активности растворенных соединений (табл. 2). Необходимые в расчетах данные о давлениях насыщенных паров взяли из [7, 8].

Оказывается, что температурная зависимость $\ln \gamma^\infty$ также хорошо описывается уравнением прямой

Таблица 2

Предельные коэффициенты активности растворенных веществ
при различных температурах

Растворенное соединение	Температура, К					
	303	308	313	318	323	328
1-Пропанол	24,02	20,84	18,23	16,01	14,15	12,62
2-Метил-1-пропанол	18,19	17,78	15,33	13,36	11,70	10,40
1-Бутанол	24,02	20,55	17,74	15,46	13,54	12,03
2-Бутанол	13,74	12,10	10,74	9,59	8,61	7,82
3-Метил-1-бутанол	21,01	17,90	15,38	13,34	11,67	10,35
1-Пентанол	18,77	16,20	14,14	12,45	11,05	9,93
1-Гексанол	20,66	18,58	14,78	13,78	11,48	10,00
Циклогексанол	11,18	10,22	9,36	8,62	7,95	7,42
2-Хлор-1-этанол	31,72	28,50	25,69	23,43	21,01	19,16
1,3-Дихлор-2-пропанол	20,99	18,88	17,01	15,36	13,90	12,68
3-Хлор-1,2-эпоксипропан	6,36	5,95	5,58	5,27	4,98	4,75

Таблица 3

Коэффициенты уравнения (2) и избыточные термодинамические функции смешения с гексадеканом

Растворенное соединение	$-1000 a'$	b'	Коэффициент корреляции	Стандартное отклонение 1000 s	\bar{G}^E (298), кДж/моль	\bar{H}^E , кДж/моль	\bar{S}^E , Дж/ моль·К
1-Пропанол	5289±54	2566±17	0,9999	3,6	8,22±0,01	21,3±0,1	44,0±0,5
2-Метил-1-пропанол	4878±606	2375±191	0,9873	40,2	7,65±0,09	19,7±1,6	40,6±5,0
1-Бутанол	5928±101	2759±32	0,9997	6,7	8,24±0,02	22,9±0,3	49,3±0,8
2-Бутанол	4795±83	2246±26	0,9997	5,5	6,79±0,01	18,7±0,2	39,9±0,2
3-Метил-1-бутанол	6283±122	2825±38	0,9996	8,1	7,92±0,02	23,5±0,3	52,2±1,0
1-Пентанол	5441±129	2536±41	0,9995	8,6	7,59±0,02	21,1±0,3	45,2±1,1
1-Гексанол	6591±506	2920±160	0,9941	33,6	7,94±0,08	24,3±1,3	54,8±4,2
Циклогексанол	3002±56	1641±18	0,9998	3,7	6,20±0,01	13,6±0,2	25,0±0,5
2-Хлор-1-этанол	3156±67	2005±21	0,9998	4,4	8,10±0,01	16,7±0,2	26,2±0,6
1,3-Дихлор-2-пропанол	3595±21	2013±7	0,9999	1,4	7,82±0,01	16,7±0,1	29,9±0,2
3-Хлор-1,2-эпоксипропан	2005±59	1168±19	0,9995	3,9	4,74±0,01	9,7±0,2	16,7±0,5

$$\ln \gamma^\infty = a' + b' \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

Это значит, что парциальная избыточная энтальпия смешения (\bar{H}^E) практически не зависит от температуры, и коэффициенты уравнения (2) можно использовать для расчета избыточной энергии Гиббса (\bar{G}^E) и энтропии (\bar{S}^E). Действительно, учитывая известные термодинамические соотношения $\bar{G}^E = RT \ln \gamma^\infty$, $\frac{d \ln \gamma^\infty}{dT} = -\frac{\bar{H}^E}{RT}$, $\bar{G}^E = \bar{H}^E - T\bar{S}^E$,

легко убедиться, что $\bar{H}^E = Rb'$ и $\bar{S}^E = -Ra'$.

Полученные коэффициенты уравнения (2) и избыточные термодинамические функции приведены в табл. 3.

Парциальную избыточную энтальпию параллельно рассчитали и другим методом — как разность энтальпии испарения чистого соединения (ΔH^V) и энтальпии испарения его из раствора при бесконечном разбавлении (численно равной дифференциальной энтальпии растворения \bar{H}^S , но противоположной по знаку):

$$\bar{H}^E = \Delta H^V + \bar{H}^S, \quad (3)$$

где

$$-\bar{H}^E = R \cdot \frac{d \ln (V_g/T)}{d(1/T)}.$$

Необходимые для расчета значения ΔH^V заимствовали из [7, 8] и приводили к 298,15 К с помощью корреляции Ватсона. Величины $d \ln (V_g/T)/d(1/T)$ рассчитывали по экспериментальным данным V_g . Во всей области температур они оказались постоянными (коэффициент корреляции между $\ln(V_g/T)$ и $1/T$ выше 0,999).

При данном методе расчета \bar{H}^E рассчитывается как разность двух больших величин. Вследствие этого уже относительно небольшие неточности в определении ΔH^V и $d \ln (V_g/T)/d(1/T)$ сильно сказываются на \bar{H}^E . Тем не менее полученные обоими методами значения \bar{H}^E удовлет-

\bar{H}_{ik}^E , \bar{S}_j^E и константы π_i уравнения (4) для алифатических спиртов
в гексадекане

Показатель	Численное значение
\bar{H}_{ik}^E , кДж/моль	$21,65 \pm 0,39$
\bar{S}_j^E , Дж/моль·К	$47,04 \pm 1,25$
π_i , Дж/моль·К	
1-Пропанол	$-2,07 \pm 0,13$
2-Метил-1-пропанол	$-0,44 \pm 0,13$
1-Бутанол	$-1,83 \pm 0,13$
2-Бутанол	$2,26 \pm 0,13$
3-Метил-1-бутанол	$-0,64 \pm 0,13$
1-Пентанол	0
1-Гексанол	$-0,59 \pm 0,13$
Коэффициент корреляции	0,9956
Стандартное отклонение \bar{G}_i^E , кДж/моль	0,069

ворительно сходились между собой (средняя разность, как правило, менее 10%). Естественно, этот факт не следует считать свидетельством консистентности экспериментальных данных, он лишь показывает согласованность литературных данных о теплотах испарения и давлениях насыщенных паров исследованных веществ.

Можно заметить, что экспериментальные значения для алифатических спиртов почти равны. Это значит, что различия в величинах \bar{G}^E обусловлены главным образом энтропийным членом, и для любого соединения справедливо

$$\bar{G}_i^E = \bar{H}_{ik}^E - T(\bar{S}_j^E + \pi_i), \quad (4)$$

где \bar{H}_{ik}^E — избыточная энтальпия, общая для данного набора из k соединений i , \bar{S}_j^E — избыточная энтропия «стандартного» соединения j , π_i — величина, характеризующая вклад энтропии в величину \bar{G}_i^E i -го соединения по сравнению с вкладом «стандартного» j ($\pi_i = \bar{S}_i^E - \bar{S}_j^E$).

Приняв в качестве «стандартного» соединения j 1-пентанол (задав $\pi_i = 0$), на ЭВМ рассчитали \bar{H}_{ik}^E , \bar{S}_j^E и константы π_i для растворенных спиртов. Результаты расчета (табл. 4) показали, что экспериментальные данные действительно хорошо (коэффициент корреляции выше 0,995) поддаются описанию уравнением (4).

Очень близкие к приведенным в табл. 4 данным численные величины \bar{H}_{ik}^E и \bar{S}_j^E дали также расчеты с исключением поочередно одного или нескольких соединений (2-бутанола, 1-гексанола, 3-метил-1-бутанола), у которых определенные из экспериментальных данных \bar{H}^E наиболее отличны от \bar{H}_{ik}^E .

Таким образом, различия в \bar{G}^E алифатических спиртов в гексадекане обусловлены в первую очередь энтропийным фактором. Тем не менее величины π_i относительно малы и не могут быть непосредственно связаны с характеристиками соединений, обычно используемыми для корреляции термодинамических свойств их растворов (напр., мольный объем, параметр растворимости, индукционные и пространственные константы заместителей и др.).

Выводы

1. Экспериментально определены предельные коэффициенты активности 10 спиртов (из них 2 хлорированных) и 3-хлор-1,2-эпоксипропана при различных температурах в гексадекане. Рассчитаны избыточные термодинамические функции смешения.
2. Найдено, что различия в избыточных энергиях Гиббса алифатических спиртов обусловлены в первую очередь энтропийным фактором, и определены константы, характеризующие эти различия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Балашова И. М., Пукинский И. Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л., 1982.
2. Turek, E. A., Arnold, D. W., Greenkorn, R. A., Chao Kwang-Chu. A gas-liquid partition chromatograph for the accurate determination of infinite dilution activity coefficients. — *Ind. and Eng. Chem. Fundam.*, 1979, 18, N 4, 426—429.
3. Квантес А., Рейндерс Г. Определение коэффициентов активности при бесконечном разбавлении посредством газожидкостной хроматографии. Газовая хроматография. — В кн.: Сборник докладов на II Международном симпозиуме в Амстердаме и конференции по анализу смесей летучих веществ в Нью Йорке. М., 1961, 120—133.
4. Адлард Э., Кан М., Ултхем Б. Определение и использование удельных объемов удерживания бензола и циклогексана в динонилфталате. Газовая хроматография. — В кн.: Труды III Международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге. М., 1964, 334—361.
5. Мельдер Л. И., Эббер А. В. Коэффициенты активности сложных эфиров в гексадекане и воде. — *Тр. Таллин. политехн. ин-та*, 1978, № 449, 3—11.
6. Мельдер Л. И., Метлицкая О. Ф. Определение коэффициентов активности органических растворителей в одноатомных фенолах. — *Тр. Таллин. политехн. ин-та*, 1983, № 543, 3—11.
7. Handbook of Chemistry and Physics. 57th ed. Cleveland, Ohio, 1976—1977.
8. Lange's Handbook of Chemistry. 12th ed. New York, St. Louis, etc., 1979.

Таллинский политехнический институт

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
10/X 1984

A. IGNAT, L. MÖLDER

MÖNINGATE POLAARSETE ÜHENDITE AKTIIVSUSTEGURID LÕPMATUL LAHJENDUSEL JA TERMODÜNAAMILISED LIIGFUNKTSIOONID HEKSADEKAANIS

Gaasikromatograafia meetodil on määratud 10 alkoholi (sealhulgas 2 halogeenitud) ja 3-kloro-1,2-epoksüpropani aktiivsustegurid heksadekaanis lõpmatul lahjendusel mitmesugustel temperatuuridel. Aktiivsustegurite temperatuurisõltuvusest on arvutatud lahustunud ainete termodünaamilised liigifunktsioonid. On leitud, et erinevused alifaatsete alkoholide Gibbsi energia väärtustes on põhjustatud peamiselt entroopiafaktorist, ning määratud neid erinevusi iseloomustavad konstandid.

A. IGNAT, L. MÖLDER

ACTIVITY COEFFICIENTS AT INFINITE DILUTION AND EXCESS THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF SOME POLAR COMPOUNDS IN HEXADECANE

Activity coefficients at infinite dilution of 10 alcohols (including 2 halogenalcohols) and 3-chloro-1,2-epoxypropane in hexadecane at various temperatures have been measured using the GLC. Excess thermodynamic functions of polar compounds have been calculated using experimental data. The differences in Gibbs free energy of aliphatic alcohols have been found to be mainly due to entropy factor. The constants characterizing these differences have been calculated.