

1986, 35, 3

<https://doi.org/10.3176/chem.1986.3.08>

УДК 541.123.2

Я. АРРО, Марии ВИКС, В. ТАЛВЕС

**ПРЕДЕЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ  
 И ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ  
 СМЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
 В ПРОПИЛФЕНИЛКЕТОНЕ**

J. ARRO, Marii VIKS, V. TALVES. MÕNINGATE ORGAANILISTE OHENDITE AKTIIVSUSTEGURID LÕPMATUL LAHJENDUSEL JA TERMODÜNAAMILISED LIIGFUNKTSIOONID PROPUULFENÜLKETOONIS

J. ARRO, Marii VIKS, V. TALVES. ACTIVITY COEFFICIENTS AT INFINITE DILUTION AND EXCESS THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF SOME ORGANIC COMPOUNDS IN PROPYLPHENYLKETONE

(Представил О. Эйзен)

В настоящем сообщении приводятся результаты экспериментального определения коэффициентов активности при бесконечном разбавлении ( $\gamma^\infty$ ) 24 органических соединений в пропилфенилкетоне. Выбор объектов исследования обусловлен моделированием систем, встречающихся в технологии сланцевой смолы и нефти.

Таблица 1

Коэффициенты  $a$  и  $b$  уравнения (1) и абсолютные удерживаемые объемы ( $V^0$ ) при 298 К для систем с пропилфенилкетонем

Соединение	Число точек	$-a \pm s_a$	$b \pm s_b$	$V^0$ , г, м <sup>3</sup> /кг
Гексан	14	5,68 ± 0,50	3280 ± 155	0,206
Гептан	13	5,81 ± 0,20	3650 ± 61	0,619
Октан	17	5,60 ± 0,23	3910 ± 75	1,852
1-Гексен	14	6,31 ± 0,45	3520 ± 141	0,242
1-Гептен	21	5,48 ± 0,17	3600 ± 55	0,734
1-Октен	12	5,27 ± 0,43	3840 ± 141	2,057
Циклогексан	16	5,19 ± 0,19	3360 ± 59	0,434
транс-1,4-Диметил- циклогексан	6	4,87 ± 0,21	3650 ± 66	1,625
цис-1,4-Диметил- циклогексан	6	4,95 ± 0,21	3750 ± 69	2,074
Бензол	19	5,45 ± 0,21	3730 ± 69	1,177
Толуол	6	6,13 ± 0,34	4290 ± 110	3,912
Метиловый спирт	39	6,92 ± 0,18	3660 ± 57	0,213
Этиловый спирт	27	7,05 ± 0,17	3920 ± 54	0,457
Изопропиловый спирт	11	8,16 ± 0,46	4350 ± 145	0,635
Ацетон	16	6,06 ± 0,30	3570 ± 9	0,372
Этилацетат	19	6,01 ± 0,30	3820 ± 10	0,900
Этиловый эфир	25	4,80 ± 0,25	2890 ± 80	0,135
Тetraгидрофуран	14	5,56 ± 0,17	3670 ± 56	0,871
Нитрометан	15	4,95 ± 0,66	3690 ± 211	1,678
Метилен хлористый	20	5,29 ± 0,13	3370 ± 46	0,409
Хлороформ	18	6,06 ± 0,19	3900 ± 59	1,179
Четыреххлористый углерод	13	5,70 ± 0,19	3680 ± 60	0,758
Тиофен	16	5,62 ± 0,36	3880 ± 115	1,619
Пиридин	6	6,85 ± 0,33	4650 ± 107	6,307

Предельные коэффициенты активности определяли газохроматографически по методике [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 (пропилфенилкетон ч.) наносили на Инертон AW-HMDS диаметром 0,16—0,20 мм в количестве 15—20%. Измерения проводили в области температур 293—340 К, температуру колонки (нержавеющая сталь, 1000×4 мм) поддерживали с точностью ±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  $\ln V_g^0$  от обратной температуры хорошо ( $r \geq 0,99$ , для нитрометана  $r = 0,98$ ) описывается уравнением прямой

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

Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  (табл. 1) использовали для интерполяции величин  $V_g^0$  до 298,2 К, на основе которых рассчитывали значения  $\gamma^\infty$  растворенных соединений (сорбатов) в пропилфенилкетоне. Отсутствие заметного систематического отклонения экспериментальных величин  $V_g^0$  от рассчитанных по уравнению (1) указывает на то, что энтальпия растворения сорбатов в жидкой фазе ( $\Delta H_s$ ) действительно

Таблица 2

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

Соединение	$\Delta H_s$	$\bar{G}^E$	$\bar{H}^E$	$\bar{S}^E$ , Дж/моль·К	$\gamma^\infty$
	кДж/моль				
Гексан	27,3	3,24	4,74	5,05	3,69
Гептан	30,4	3,48	6,52	10,20	4,06
Октан	32,5	3,70	9,42	19,19	4,45
1-Гексен	29,3	2,33	1,91	-1,41	2,56
1-Гептен	29,9	2,53	5,93	11,40	2,78
1-Октен	31,9	2,89	8,75	19,65	3,21
Циклогексан	27,9	2,48	5,37	9,72	2,71
транс-1,4-Диметил- циклогексан	30,4	2,82	7,82	16,76	3,12
цис-1,4-Диметил- циклогексан	31,2	2,80	8,20	18,10	3,10
Бензол	31,0	0,07	3,09	10,14	1,03
Толуол	35,7	-0,54	2,62	10,61	0,80
Метилловый спирт	30,5	3,63	8,41	16,01	4,32
Этиловый спирт	32,6	3,56	9,80	20,92	4,21
Изопропиловый спирт	36,2	3,91	8,78	16,34	4,83
Ацетон	29,7	0,72	2,08	4,54	1,34
Этилацетат	31,8	0,74	4,14	11,41	1,35
Этиловый эфир	24,0	1,20	4,43	10,83	1,62
Тетрагидрофуран	30,5	-0,51	1,87	8,00	0,81
Нитрометан	30,7	1,62	7,82	20,78	1,92
Метилен хлористый	28,0	-1,05	1,23	7,65	0,65
Хлороформ	32,5	-1,71	-0,08	5,46	0,50
Четыреххлористый углерод	30,6	0,70	2,04	4,50	1,33
Тиофен	32,3	-0,28	2,68	9,94	0,89
Пиридин	38,7	-0,22	2,26	8,31	0,92

является величиной постоянной и, следовательно, температурную зависимость  $V_g^0$  можно использовать для расчета парциальных термодинамических величин.

Сопоставление значений избыточной энтальпии ( $\bar{H}^E$ ) и избыточной энтропии смешения ( $\bar{S}^E$ ) (см. табл. 2) показывает, что между ними имеется существенная линейная корреляция ( $r=0,87$ ).

### 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. Арро Я. Применение обращенной газовой хроматографии в исследовании тяжелой смолы сланца-кукерсита. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 163—168.
3. Арро М. А. Избыточные термодинамические функции смешения органических растворителей с 3,5-диметоксibenзолом. — 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.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
25/XI 1985

Соединение	Энтальпия смешения $\bar{H}^E$ (ккал/моль)		Энтропия смешения $\bar{S}^E$ (кал/моль·град)	
	Экспериментально	Рассчитано	Экспериментально	Рассчитано
1-Октан	37,9	37,9	3,2	3,2
1-Гептан	30,1	30,1	2,5	2,5
1-Гексан	22,3	22,3	1,8	1,8
1-Пентан	14,5	14,5	1,1	1,1
1-Бутан	6,7	6,7	0,4	0,4
1-Пропан	—	—	—	—
1-Этан	—	—	—	—
1-Октан	37,9	37,9	3,2	3,2
1-Гептан	30,1	30,1	2,5	2,5
1-Гексан	22,3	22,3	1,8	1,8
1-Пентан	14,5	14,5	1,1	1,1
1-Бутан	6,7	6,7	0,4	0,4
1-Пропан	—	—	—	—
1-Этан	—	—	—	—
1-Октан	37,9	37,9	3,2	3,2
1-Гептан	30,1	30,1	2,5	2,5
1-Гексан	22,3	22,3	1,8	1,8
1-Пентан	14,5	14,5	1,1	1,1
1-Бутан	6,7	6,7	0,4	0,4
1-Пропан	—	—	—	—
1-Этан	—	—	—	—
1-Октан	37,9	37,9	3,2	3,2
1-Гептан	30,1	30,1	2,5	2,5
1-Гексан	22,3	22,3	1,8	1,8
1-Пентан	14,5	14,5	1,1	1,1
1-Бутан	6,7	6,7	0,4	0,4
1-Пропан	—	—	—	—
1-Этан	—	—	—	—