

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ 1-ЭТИЛЦИКЛОПЕНТЕН—*n*-ГЕПТАН, -ТОЛУОЛ, -ДИМЕТИЛ- СУЛЬФОКСИД

(Представил Ю. Канн)

Настоящая работа является продолжением предпринятого нами изучения термодинамических свойств систем, содержащих алкилцикланы [1].

Здесь приведены результаты экспериментального исследования изобарического равновесия между жидкостью и паром в системах *n*-гептан—1-этилциклопентен, 1-этилциклопентен—толуол и 1-этилциклопентен—диметилсульфоксид. Полученные равновесные данные скоррелированы широко распространенными уравнениями Редлиха—Кистера и Вильсона.

Использованный в экспериментах 1-этилциклопентен получали дегидратацией 1-этилциклопентанола [2] с последующей двухкратной перегонкой на высокоэффективной роторной ректификационной колонке [3]. Его хранили в запаянных ампулах в атмосфере аргона. Диметилсульфоксид также очищали многократной ректификацией. *n*-Гептан и толуол квалификации «хч» (для хроматографии) применяли без дополнительной очистки.

Чистота веществ проверена методом капиллярной газовой хроматографии на приборе «Хром-5». Для анализа *n*-гептана и толуола применяли 50-метровые колонки со скваланом, а для 1-этилциклопентена и диметилсульфоксида с полиэтиленгликолем 20 М. Содержание основного компонента в толуоле и диметилсульфоксиде составляло не менее 99,9% мас., в *n*-гептане — 99,8% мас., в 1-этилциклопентене — 99,7% мас.

Температуры кипения чистых веществ и смесей заданного состава определены эбуллиометрическим методом [4]. Установлена концентрационная зависимость температур кипения бинарных смесей 1-этилциклопентена с *n*-гептаном и толуолом в интервале давлений 200—760 мм рт. ст. и с диметилсульфоксидом в интервале давлений 100—200 мм рт. ст. (табл. 1).

Для аппроксимации зависимости температуры кипения (T , К) чистых веществ от давления (P , мм рт. ст.) использовано уравнение Антуана

$$T = \frac{B}{A - \ln P} - C, \quad (1)$$

значения констант которого (A , B , C) определены методом наименьших квадратов (табл. 2).

Математическая обработка данных о зависимости коэффициентов активности компонентов (γ_i) от состава раствора осуществлена для всех исследованных систем с помощью трехпараметрического уравнения Редлиха—Кистера [5]

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= (1 - x_1)^2 [b - c(1 - 4x_1) + d(12x_1^2 - 8x_1 + 1)], \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 [b + c(4x_1 - 3) + d(12x_1^2 - 16x_1 + 5)], \end{aligned} \quad (2)$$

параметры которого (табл. 3) определены методом наименьших квадратов.

Углеводородные системы описаны также с помощью уравнения Вильсона [6]

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right], \quad (3)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right],$$

где

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right),$$

$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ — энергетические параметры уравнения (3), Λ_{ij} — приведенные значения параметров, V_i — мольный объем i -го компонента.

Таблица 1

Зависимость температур кипения (T , К) от состава раствора (x_1) в бинарных системах при давлении P

x_1 , мол. доля	P , мм рт. ст.					
	100	150	200	400	600	760
<i>n</i> -Гептан (1)—1-этилциклопентен (2)						
0,000			339,01	358,61	371,34	379,34
0,092			—	—	—	378,35
0,098			—	—	370,45	—
0,104			—	357,70	—	—
0,109			338,10	—	—	—
0,299			336,45	356,00	368,73	376,65
0,478			335,07	354,50	367,20	375,05
0,501			334,86	354,29	366,95	374,82
0,567			334,56	353,99	366,68	374,57
0,698			333,64	353,01	365,62	373,50
0,894			—	—	—	372,12
0,896			—	—	364,31	—
0,897			—	351,74	—	—
0,898			332,43	—	—	—
1,000			331,93	351,19	363,74	371,55
1-Этилциклопентен (1)—толуол (2)						
0,000			342,78	362,69	375,62	383,69
0,155			341,52	361,41	374,33	382,34
0,309			340,61	360,42	373,31	381,34
0,503			339,71	359,46	372,32	380,31
0,683			339,27	358,97	371,78	379,75
0,850			339,01	358,67	371,45	379,41
0,897			339,03	358,67	371,45	379,41
1,000			339,01	358,61	371,34	379,34
1-Этилциклопентен (1)—диметилсульфоксид (2)						
0,000	398,29	409,65	418,39			
0,107	321,82	333,33	342,88			
0,115	321,90	332,06	341,81			
0,143	321,81	331,57	339,06			
0,301	321,76	331,48	338,92			
0,509	321,72	331,50	338,97			
0,680	321,72	331,46	338,91			
0,877	321,73	331,51	338,95			
1,000	321,83	331,59	339,01			

Энергетические параметры уравнения Вильсона рассчитаны для указанных в табл. 4 температур по экспериментальным $T - x$ данным по методике [7].

Точность описания равновесных данных с помощью использованных уравнений характеризует величина среднеквадратичной погрешности (табл. 2, 5).

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (P_{\text{эксп}} - P_{\text{расч}})^2}{N - m}}$$

где N — число экспериментальных точек, m — число параметров корреляционного уравнения ($m=1$ принято для уравнения (1)).

Константы уравнения Антуана и ошибка аппроксимации

Таблица 2

Вещество	P , мм рт. ст.	A	B	C	S
1-Этилциклопентен	100—760	15,8866	2960,032	—59,445	0,27
<i>n</i> -Гептан	200—760	16,0771	3021,135	—51,643	0,02
Толуол	200—760	16,1723	3178,437	—50,484	0,13
Диметилсульфоксид	100—200	13,5349	2132,747	—159,455	0

Константы уравнения Редлиха—Кистера

Таблица 3

Бинарная система	P , мм рт. ст.	b	c	d
<i>n</i> -Гептан (1)—1-этилциклопентен (2)	200	0,0460	0,0196	—0,0194
	400	0,0385	0,0199	—0,0186
	600	0,0325	0,0143	0,0024
	760	0,0318	0,0041	0,0221
1-Этилциклопентен (1)—толуол (2)	200	0,1615	0,0031	—0,0116
	400	0,1410	0,0022	—0,0243
	600	0,1312	0,0043	—0,0162
	760	0,1268	0,0042	—0,0074
1-Этилциклопентен (1)—диметилсульфоксид (2)	100	2,6301	0,1377	0,7799
	150	2,6090	0,1484	0,6781
	200	2,5666	0,1762	0,5293

Энергетические параметры уравнения Вильсона

Таблица 4

Бинарная система	P , мм рт. ст.	$\Delta\lambda_{ij} = \lambda_{ij} - \lambda_{ii}$, кДж/моль		T , К
		$\Delta\lambda_{12}$	$\Delta\lambda_{21}$	
<i>n</i> -Гептан (1)—1-этилциклопентен (2)	200	—1,688	2,149	335,12
	400	—1,854	2,342	354,56
	600	—1,824	2,246	367,22
	760	—1,240	1,420	375,11
1-Этилциклопентен (1)—толуол (2)	200	—0,263	0,731	340,12
	400	—0,175	0,591	359,86
	600	—0,322	0,728	372,70
	760	—0,378	0,786	380,70

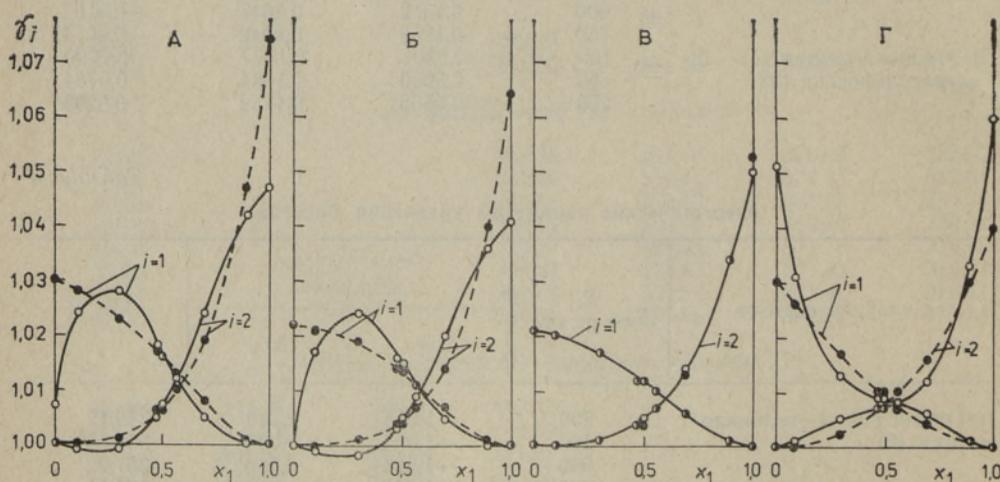
Оценка точности корреляции
по уравнениям Редлиха—Кистера (I) и Вильсона (II)

Бинарная система	P, мм рт. ст.	S	
		I	II
n-Гептан (1)—1-этилциклопентен (2)	200	0,4	0,4
	400	0,8	0,8
	600	1,3	1,2
	760	2,0	2,0
1-Этилциклопентен (1)—толуол (2)	200	0,4	0,2
	400	0,3	0,4
	600	0,4	0,5
	760	0,6	0,6
1-Этилциклопентен (1)—диметил- сульфоксид (2)	100	1,7	—
	150	2,7	—
	200	5,4	—

Уравнения Редлиха—Кистера и Вильсона практически с одинаковой точностью описывают парожидкостное равновесие в системах *n*-гептан—1-этилциклопентен и 1-этилциклопентен—толуол (табл. 5). В бинарной системе 1-этилциклопентен—диметилсульфоксид, в которой равновесие описано только уравнением Редлиха—Кистера, наблюдается большее расхождение между расчетом и экспериментом.

Точность корреляции повышается при понижении давления. Указанной закономерности не подчиняются только результаты расчета по уравнению (2) в системе с толуолом при 200 мм рт. ст. (табл. 5).

В описании концентрационной зависимости коэффициентов активности компонентов с помощью обоих уравнений наблюдается некоторое различие, в системе с *n*-гептаном при 200 и 400 мм рт. ст. не только количественное, но и качественное (рисунок). Здесь расчет по уравнению Редлиха—Кистера выявляет экстремальные точки на кривых $\gamma_i = f(x_i)$, тогда как расчет по уравнению Вильсона не дает экстремальных точек.



Концентрационная зависимость коэффициентов активности компонентов в системе *n*-гептан(1)—1-этилциклопентен(2), рассчитанная по уравнениям Редлиха—Кистера (○) и Вильсона (●) при давлениях 200 (А), 400 (Б), 600 (В) и 760 мм рт. ст. (Г).

Все исследованные в настоящей работе бинарные системы характеризуются положительным отклонением от законов идеальных растворов, наибольшим в системе 1-этилциклопентен—диметилсульфоксид. В условиях опыта жидкая фаза в этой системе расслаивается. Гетероазетроп названной системы характеризуется следующими параметрами:

P , мм рт. ст.	100	150	200
T , К	321,7	331,5	338,9
x_1 , мол. доли	0,986	0,980	0,975

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирсс Х., Винк И. Равновесие жидкость—пар в бинарных системах 1-бутилциклопентен—*n*-нонан. —1-бутанол, —изопропилбензол // Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 2, 118—121.
2. Винк И. О синтезе 1-алкилциклопентенов // Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 1, 44—46.
3. Михельсон В., Кыбу А., Эйзен О. Исследование работы колонки с щеточным ротором // Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 2, 109—112.
4. Mihkelson, V., Kirss, H., Kudrjavzeva, L., Eisen, O. Vapor-liquid equilibrium $T-x$ measurements by a new semi-micro method // Fluid Phase Equil., 1977/1978, 201—209.
5. Redlich, O., Kister, A. K. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions // Ind. Eng. Chem., 1948, 40, N 2, 345—348.
6. Wilson, G. M. Vapor-liquid equilibrium. A new expression for the excess free energy of mixing // J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 2, 127—130.
7. Сиймер Э. Х., Гринчак М. Б., Кирсс Х. Х., Куус М. Э., Кудрявцева Л. С. Определенные параметров уравнения Вильсона по равновесию жидкость—пар бинарных систем // Деп. в ЭстНИИТИ, 8. 09. 87, № 13-Эс.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
7/III 1989

Helle KIRSS, I. VINK

VEDELIKU JA AURU TASAKAAL BINAARSETES SÜSTEEMIDES 1-ETÜÜLTSÜKLOPENTEEN—*n*-HEPTAAN, —TOLUEEN, —DIMETÜÜLSULFOKSIID

Ebulliomeetrilisel meetodil on määratud keemistemperatuuri sõltuvus lahuse kontsentratsioonist süsteemides *n*-heptaan—1-etuülsüklopenteen ja 1-etuülsüklopenteen—tolueen rõhkudel 200, 400, 600 ja 760 mm Hg ning süsteemis 1-etuülsüklopenteen—dimetuülsulfoksiid rõhkudel 100, 150 ja 200 mm Hg. Kõikide uuritud süsteemide vedelik—aur tasakaalu andmeid on korreleeritud Redlichi-Kisteri võrrandiga, süsivesiniksüsteemide korral ka Wilsoni võrrandiga. Uuritud süsteeme iseloomustab positiivne kõrvalekalle ideaalsete lahuste käitumisest. Katse tingimustes on süsteemi 1-etuülsüklopenteen—dimetuülsulfoksiid vedel faas kihistuv. On uuritud heteroaseotroobi parameetrite sõltuvust rõhust.

Helle KIRSS, I. VINK

VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM IN THE BINARY SYSTEMS OF 1-ETHYLCYCLOPENTENE WITH *n*-HEPTANE, TOLUENE AND DIMETHYLSULPHOXIDE

The boiling temperatures have been measured as a function of liquid composition using an ebulliometric method for the binary systems *n*-heptane—1-ethylcyclopentene and 1-ethylcyclopentene—toluene at pressures 200, 400, 600 and 760 mm Hg, but for the binary system 1-ethylcyclopentene—dimethylsulphoxide at 100, 150 and 200 mm Hg. The $T-x$ data for the two binary hydrocarbon systems have been correlated using the Redlich-Kister and Wilson equations. For the binary system 1-ethylcyclopentene—dimethylsulphoxide only the Redlich-Kister equation was used. All the binary systems show a positive deviation from ideal behaviour. The liquid phase of the system 1-ethylcyclopentene—dimethylsulphoxide has an immiscibility gap. For the latter system the pressure dependence of heteroazeotropic parameters has been presented.