

Э. ОТСА, Л. КУДРЯВЦЕВА, О. ЭЙЗЕН

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИЗОМЕРНЫЕ *n*-АЛКИНЫ

Среди систем, в которых исследуется равновесие жидкость—пар, большое место занимают углеводородные системы. Интерес к ним обусловлен отчасти тем, что данные, полученные для углеводородов, могут быть в ряде случаев использованы в технических расчетах для систем, содержащих их ближайшие гомологи и изомеры. Возможность такого

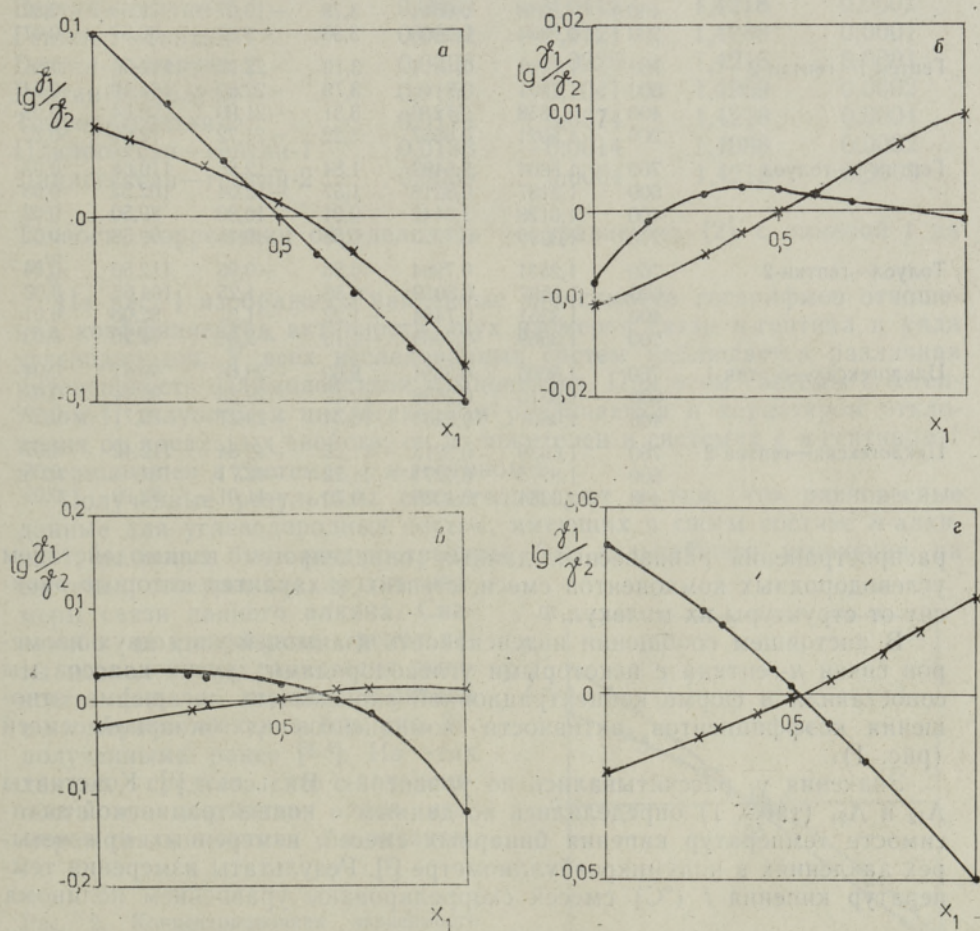


Рис. 1. Концентрационная зависимость логарифмов отношения коэффициентов активности компонентов в системах, содержащих *n*-гептин-1 (●), *n*-гептин-2 (×) и углеводороды: *n*-гептан (а), толуол (б), циклогексан (в) и *n*-гептен-1 (г).

Таблица 1

Константы уравнений, использованных для корреляции экспериментальных данных

Система	Давление, мм. рт. ст.	Константы уравнения Вильсона		Константы уравнения (1), °C			
		Λ_{12}	Λ_{21}	a	b	c	δ
Гептан—гептин-1	760	0,8875	0,8831	8,08	-9,46	99,82	0,02
	600	0,8440	0,9147	8,03	-9,50	92,02	0,03
	400	0,8824	0,8596	7,95	-9,62	79,60	0,02
	200	0,7828	0,9294	7,78	-9,70	60,61	0,05
Гептан—гептин-2	760	1,3652	0,5760	7,11	-21,02	112,39	0,06
	600	1,5270	0,4732	7,38	-21,37	104,56	0,05
	400	1,3882	0,5583	7,24	-21,23	91,98	0,06
	200	1,4198	0,5356	7,29	-21,12	72,61	0,06
Гептен-1—гептин-1	760	1,1791	0,7413	4,13	-10,40	99,83	0,03
	600	1,3200	0,6331	4,03	-10,32	92,06	0,01
	400	1,2918	0,6541	3,78	-10,07	79,63	0,02
	200	1,3924	0,5863	3,38	-9,84	60,67	0,01
Гептен-1—гептин-2	760	1,7499	0,4814	3,10	-22,10	112,50	0,04
	600	1,2281	0,8141	3,79	-22,60	104,60	0,04
	400	1,3858	0,7216	3,31	-21,99	92,04	0,02
	200	1,5021	0,6657	3,22	-21,72	72,69	0,02
Гептин-1—толуол	760	1,5804	0,5499	1,84	-12,65	110,64	0,03
	600	1,2167	0,8218	1,57	-12,04	102,52	0,03
	400	1,0128	1,0142	0,91	-10,80	89,50	0,02
	200	1,3299	0,7522	0,58	-9,45	69,53	0,02
Толуол—гептин-2	760	1,2531	0,7984	-0,85	-0,95	112,50	0,04
	600	1,2502	0,8019	-0,86	-1,25	104,65	0,02
	400	1,3351	0,7484	-1,22	-1,31	92,05	0,01
	200	1,3569	0,7369	-1,13	-2,01	72,70	0,03
Циклогексан—гептин-1	760	1,8005	0,3391	9,60	-28,68	99,87	0,04
	600	1,9516	0,2658	10,17	-29,23	92,14	0,07
	400	1,9991	0,2433	10,34	-29,27	79,71	0,07
Циклогексан—гептин-2	760	1,6639	0,5213	11,25	-42,84	112,42	0,07
	600	1,8776	0,4271	11,22	-42,71	104,64	0,05
	400	2,0384	0,4036	9,70	-41,01	92,09	0,05

распространения равновесных данных определяется взаимодействием углеводородных компонентов смеси, степень и характер которого зависят от структуры их молекул.

В настоящем сообщении интенсивность взаимодействия двух изомеров связи *n*-гептина с некоторыми углеводородами других классов мы сопоставили в форме концентрационной зависимости логарифма отношения коэффициентов активности компонентов γ_i бинарной смеси (рис. 1).

Значения γ_i рассчитывались по уравнению Вильсона [1]. Константы Λ_{12} и Λ_{21} (табл. 1) определялись по данным о концентрационной зависимости температур кипения бинарных смесей, измеренных при четырех давлениях в полумикробуллиометре [2]. Результаты измерения температур кипения t (°C) смесей скоррелированы уравнением полинома

$$t = ax_1^2 + bx_1 + c, \quad (1)$$

константы которого приведены в табл. 1. Результаты расчета по этому уравнению воспроизводят экспериментальные данные во всей концент-

рационной области со средней абсолютной ошибкой 0,04°. Точность корреляции характеризуется среднеквадратичной ошибкой

$$\delta = \left[\sum_{i=1}^n (t_{\text{расч}} - t_{\text{эксп}})^2 / (n - m) \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где n — число экспериментальных точек, m — число констант уравнения.

Постоянство составов исследуемых смесей проверялось по результатам измерения показателей преломления, концентрационная зависимость которых была выражена в форме полинома

$$n_0^{20} = n_1 x_1^2 + n_2 x_1 + n_3. \quad (3)$$

Его константы приведены ниже:

Система	n_1	n_2	n_3	δ
Гептан—гептин-1	0,0084	—0,0295	1,4087	0,0001
Гептан—гептин-2	0,0069	—0,0412	1,4218	0,0002
Гептен-1—гептин-1	0,0032	—0,0121	1,4088	0,0001
Гептен-1—гептин-2	0,0008	—0,0225	1,4216	0,0001
Гептин-1—толуол	0,0158	—0,1041	1,4969	0,0002
Толуол—гептин-2	0,0174	0,0574	1,4218	0,0004
Циклогексан—гептин-1	0,0188	—0,0014	1,4088	0,0002
Циклогексан—гептин-2	0,0039	0,0004	1,4218	0,0003

Точность корреляции определялась по уравнению (2) с заменой t на n_D^{20} .

На рис. 1 изображены найденные зависимости логарифмов отношения коэффициентов активности двух изомеров связи n -гептина и ряда углеводородов. У всех исследованных систем наблюдается различная интенсивность взаимодействия компонентов. При этом системы с n -гептеном-1, толуолом и циклогексаном различаются и характером отклонения от идеальных свойств; он положительный в системах с n -гептином-1 и отрицательный в системах с n -гептином-2.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что равновесные данные для углеводородных систем, имеющих в своём составе n -алкены-1, не могут быть распространены без дальнейшего уточнения на системы, содержащие другие изомеры связи данного алкина. Сказанное подтверждают результаты исследования равновесия жидкость—пар в смесях n -октана с изомерами n -октана (см. рис. 2), полученными ранее [3, 4]. Из этих данных следует, что интенсивность взаимодействия всех изомеров связи n -октана с n -октаном,

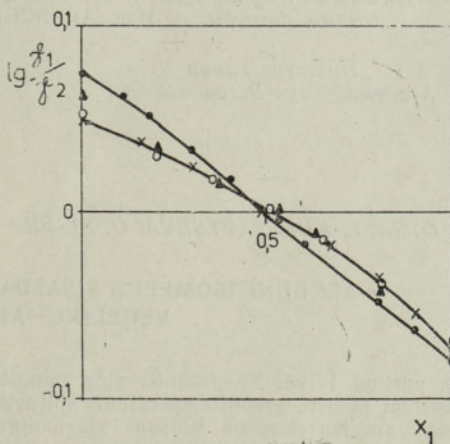


Рис. 2. Концентрационная зависимость логарифмов отношения коэффициентов активности компонентов в системах, образованных n -октаном с n -октином-1 (●), n -октином-2 (×), n -октином-3 (○) и n -октином-4 (▲).

Таблица 2

Физико-химические показатели веществ

Вещество	Т. кип., °C при 760 мм рт. ст.	n_D^{20}	Константы уравнения Антуана *		
			A	B	C
Гептан	98,43	1,38774	6,76509	1189,20	207,733
Гептин-1	99,84	1,40882	6,71424	1142,92	198,307
Гептин-2	112,47	1,42165	7,02407	1342,14	211,460
Гептен-1	93,55	1,39989	6,94641	1281,24	231,598
Толуол	110,64	1,49690	6,93438	1331,80	217,907
Циклогексан	80,78	1,42626	6,71424	1128,72	213,652

* Значения констант определены по экспериментальным данным о температурной зависимости давлений паров веществ.

за исключением *n*-октана-1, можно считать в пределах точности измерений одинаковой.

Все использованные в работе реактивы очищены ректификацией в колонке с щеточным ротором [5] и в препаративном газовом хроматографе «Вырухром П-2». Степень чистоты, определенная в капиллярном газовом хроматографе «Хром-4» (ЧССР), была не ниже 99,96%. Физико-химические показатели использованных веществ приведены в табл. 2.

Авторы благодарят Х. Кирса за синтез *n*-алкинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wilson, G. M. Vapor—liquid equilibrium. XI A new expression for the excess free energy of mixing. — J. Amer. Soc., 1964, v. 86, N 2, p. 127—130.
2. Михкельсон В. Я., Кирсс Х. Х., Тооме М. Ю., Кудрявцева Л. С. Эбуллиометрическая установка для определения температур кипения жидкостей. — Ж. физ. химии, 1979, т. 53, № 4, с. 1046—1048.
3. 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—121.
4. Otsa, E., Kudrjawzewa, L. S., Eisen, O., Piotrowskaja, E. Thermodynamische Untersuchungen an *n*-Alkan/*n*-Alkin-Systemen. 2. Isobare Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte. — Monatsh. Chem., 1980, B. 111, S. 607—617.
5. Михкельсон В., Кыбу А., Эйзен О. Исследование работы колонки с щеточным ротором. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 2, с. 109—112.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
18/VI 1980

E. OTSA, L. KUDRIJAVTSEVA, O. EISEN

***n*-ALKÜUNI ISOMEERE SISALDAVATE SÜSIVESINIKSÜSTEEMIDE
VEDELIKU—AURU TASAKAAL**

On uuritud 1- või 2-heptüünist ning mingit teist tüüpi süsivesinikest koosneva binaarse süsteemi lahuste keemistemperatuuri sõltuvust lahuse koostisest jääva rõhu korral. Tulemused on korreleeritud Wilsoni võrrandiga. Väidetakse, et *n*-heptüüni isomeeride ja teiste süsivesinike vahelise vastastikuse mõju intensiivsus ja iseloom on erinevad.

E. OTSA, L. KUDRJAWZEWA, O. EISEN

**DAS GLEICHGEWICHT FLÜSSIGKEIT—DAMPF
IN DEN ISOMERE *n*-ALKINE ENTHALTENDEN
KOHLENWASSERSTOFFSYSTEMEN**

Es wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Siedetemperaturen in binären Gemischen, die das *n*-*i*-Heptin ($i=1, 2$) sowie Kohlenwasserstoffe anderer Struktur enthalten, isobar bestimmt. Die Meßergebnisse lassen sich gut mit der Wilson-Gleichung beschreiben. Die das 1-Heptin und das 2-Heptin enthaltenden Systeme unterscheiden sich durch die Intensität der zwischenmolekularen Wechselwirkung und durch die Abweichung vom idealen Verhalten.