

Хелле КИРСС, Л. КУДРЯВЦЕВА, О. ЭЙЗЕН

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ГЕКСЕН-1—ГЕКСАН—ОКТАН, БЕНЗОЛ—ГЕПТЕН-1—ГЕПТАН, ГЕПТЕН-1—ГЕПТАН—ТОЛУОЛ И В СООТВЕТСТВУЮЩИХ БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 55°С

Экспериментальное определение равновесия жидкость—пар в тройных системах является сложным и трудоемким процессом. Поэтому все большее значение приобретают методы расчета равновесий на основании ограниченного количества экспериментальных данных, среди которых большую группу составляют методы, основанные на предположении о характере зависимости избыточной свободной энергии Q (или химических потенциалов, коэффициентов активности) от состава тройных растворов. Задача состоит в нахождении указанной зависимости по известной зависимости Q от состава двойных растворов. Подобные расчеты часто приводят к хорошим результатам, но весьма сложны и требуют наличия ЭВМ.

Для тройных систем, два компонента которых образуют систему с небольшими по величине отклонениями от идеальных свойств, хорошие результаты дает простой с точки зрения расчета метод, предложенный М. П. Сусаревым и А. Н. Горбуновым [1], основанный на двух предположениях:

а) относительные изменения давления паров двух сходных между собой компонентов на линиях составов, отвечающих постоянству парциального давления третьего компонента (изопотенциалах третьего компонента), имеют ту же зависимость от их относительного содержания, что и в бинарной системе, образованной этими компонентами;

б) изопотенциалы третьего компонента можно отождествить с прямыми линиями в концентрационном треугольнике, соединяющими составы бинарных растворов, имеющих одинаковое давление паров этого компонента.

Метод Сусарева—Горбунова был использован нами для расчета равновесия жидкость—пар в тройных системах, содержащих в качестве одного из компонентов *n*-алкены-1 или тиофен [2-4].

Для расчета равновесия жидкость—пар в системах, взаимодействие компонентов в которых попарно характеризуется небольшими по величине отклонениями от закона Рауля, предлагаем простой метод, основанный на непосредственном использовании графика зависимости логарифмов коэффициентов активности компонентов от состава бинарных растворов, построенного по данным эксперимента. Изложение этого метода,

проверка его надежности на ряде экспериментально исследованных тройных систем, содержащих в качестве одного из компонентов *n*-алкены-1, сопоставление результатов, полученных этим методом, с результатами расчета по методу Сусарева—Горбунова составляют содержание настоящего сообщения.

При выводе основных соотношений рассмотрим в тройной системе кривые постоянства логарифма коэффициента активности компонента $\ln \gamma_i = \text{const}$, связывающие тройную точку с двумя сторонами треугольника Гиббса (или их продолжением).

Если в равновесной тройной системе (*ikj*) в качестве независимых переменных по составу принять x_j и $x_{i(ik)}$, то при постоянной температуре или постоянном давлении на указанных кривых будет справедливо

$$d \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_{i(ik)}} \right)_{x_j, P(T)} dx_{i(ik)} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{x_{i(ik)}, P(T)} dx_j = 0. \quad (1)$$

Уравнение (1) можно записать в форме

$$\frac{dx_{i(ik)}}{dx_j} = - \frac{\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{x_{i(ik)}, P(T)}}{\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_{i(ik)}} \right)_{x_j, P(T)}} \equiv C_{ih}. \quad (2)$$

Принимая C_{ih} постоянной и проинтегрировав (2)

$$\int_{x_{i(ik)}^{(i-h)}}^{x_{i(ik)}} dx_{i(ik)} = C_{ih} \int_{x_j=0}^{x_j} dx_j, \quad (3)$$

получим уравнение

$$x_{i(ik)} \equiv \frac{x_i}{1 - x_j} = x_i^{(i-h)} + C_{ih} x_j, \quad (4)$$

описывающее расположение кривых $\lg \gamma_i = \text{const}$ в треугольнике Гиббса. Константа C_{ih} может быть определена по данным о зависимости $\lg \gamma_i - x_i$ для бинарных систем, согласно

$$\begin{aligned} C_{ih} &\approx - \frac{\Delta \lg \gamma_i / \Delta x_j}{\left(\frac{\partial \lg \gamma_i}{\partial x_{i(ik)}} \right)_{x_j=0}} = - \frac{\lg \gamma_i^{(j)} - \lg \gamma_i^{(i-h)}}{\left(\frac{\partial \lg \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{x_j=0}} \approx \\ &\approx - \frac{\lg (\gamma_i^{(j)})_{x_h=0} - \lg \gamma_i^{(i-h)}}{\left(\frac{\partial \lg \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{x_j=0}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Верхний индекс *j* указывает на предельное значение $\lg \gamma_i$, отвечающее $x_j = 1$, определяемое путем экстраполяции из графиков зависимости $\lg \gamma_i - x_i^{(i-j)}$. Знаменатель определяют как тангенс угла наклона кривой $\lg \gamma_i - x_i$ к концентрационной оси.

Из (5) следует, что константа C_{ih} зависит через коэффициент активности γ_i от состава бинарной системы *i*—*k* и, в частности, если в каком-то концентрационном интервале логарифм коэффициента активно-

сти $\lg \gamma_i$ линейно зависит от состава бинарной системы $i-k$, то и константа C_{ik} в нем линейно зависит от состава.

С целью отыскания значения C_{ik} весь концентрационный интервал бинарной системы может быть разбит на ряд участков, в каждом из которых зависимость $C_{ik} = f(x_i^{(i-k)})$ будет близка к линейной

$$C_{ik} = a_{ik} + b_{ik} \cdot x_i^{(i-k)}. \quad (6)$$

Расчеты показывают, что чаще всего приходится пользоваться двумя уравнениями типа (6), одно из которых справедливо от 0 до 0,5, другое от 0,5 до 1,0. Для исследованных в настоящей работе бинарных систем во всем концентрационном интервале мы пользовались одним уравнением типа (6).

Дальнейшее определение значения $\lg \gamma_i$ исследуемой точки тройной системы сводится к определению состава бинарной системы $x_i^{(i-k)}$, имеющей то же значение γ_i , что и тройная точка. С этой целью, подставляя уравнение (6) в (4), решаем последнее относительно $x_i^{(i-k)}$ и по графику зависимости $\lg \gamma_i - x_i^{(i-k)}$ находим соответствующее ему значение $\lg \gamma_i$.

Аналогично рассчитывается значение $\lg \gamma_i$ по данным зависимости $\lg \gamma_i - x_i^{(j-i)}$. Расчеты показывают, что среднее арифметическое двух значений γ_i дает наилучшие результаты.

В предположении идеального поведения паровой фазы, пользуясь известными соотношениями, рассчитывали общее давление пара и состав паровой фазы

$$P = \sum_{i=1}^3 x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^0, \quad (7)$$

$$y_i = \frac{x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^0}{P}.$$

Экспериментальная часть

Использованные в работе вещества имели следующие характеристики:

	d_4^{20}	n_D^{20}
гексен-1	0,6731	1,3879
гептен-1	0,6973	1,3998
гексан	0,6596	1,3750
гептан	0,6840	1,3876
октан	0,7025	1,3976
бензол	0,8790	1,5011
толуол	—	1,4969

Чистота веществ проверялась газохроматографически на УХ-1, причем примеси не были обнаружены.

Зависимость общего давления пара от состава раствора измерена как в бинарных, так и в тройных системах предложенным ранее статическим методом [5].

В основу расчета равновесия между жидкостью и паром в бинарных

системах была положена зависимость общего давления пара от состава раствора. Состав равновесного пара рассчитывался методом численного интегрирования уравнения Дюгема—Маргулеса [6, 7]

$$dy_1 = \frac{y_1(1 - y_1)}{P(y_1 - x_1)} dP. \quad (8)$$

Таблица 2

Равновесие жидкость—пар в системе
гексен-1—гексан—октан при температуре 55° С

x ₁	x ₂	P _{эксп.} , мм рт. ст.	Результаты расчета					
			*			**		
			P, мм рт. ст.	y ₁	y ₂	P, мм рт. ст.	y ₁	y ₂
0,100	0,100	155,1	150,4	0,364	0,297	156,7	0,379	0,298
0,200	0,100	204,2	200,2	0,552	0,228	204,0	0,553	0,231
0,300	0,100	252,7	250,3	0,665	0,185	254,9	0,667	0,186
0,200	0,200	244,9	241,2	0,460	0,385	245,4	0,462	0,386
0,400	0,100	305,7	299,8	0,741	0,156	306,4	0,743	0,156
0,100	0,400	277,1	273,5	0,203	0,684	277,7	0,206	0,684
0,300	0,300	339,4	337,3	0,512	0,417	339,7	0,507	0,422
0,500	0,200	391,8	396,7	0,715	0,240	400,9	0,716	0,239
0,200	0,500	370,5	368,9	0,308	0,641	372,8	0,309	0,642
0,400	0,400	435,3	430,1	0,529	0,444	435,4	0,531	0,442
0,700	0,200	502,9	502,6	0,798	0,190	505,8	0,797	0,192
0,200	0,700	458,6	455,8	0,251	0,736	459,0	0,253	0,734

* Методом Сусарева—Горбунова.

** Предложенным методом.

Таблица 3

Равновесие жидкость—пар в системе
бензол—гептен-1—гептан при температуре 55° С

x ₁	x ₂	P _{эксп.} , мм рт. ст.	Результаты расчета					
			*			**		
			P, мм рт. ст.	y ₁	y ₂	P, мм рт. ст.	y ₁	y ₂
0,800	0,100	318,8	317,8	0,844	0,079	316,7	0,852	0,076
0,700	0,100	305,7	309,7	0,787	0,072	310,0	0,786	0,077
0,600	0,300	302,2	300,4	0,708	0,224	301,9	0,704	0,224
0,600	0,100	296,2	299,1	0,729	0,072	298,6	0,721	0,079
0,500	0,300	288,7	287,6	0,641	0,225	291,0	0,632	0,230
0,400	0,500	275,7	275,9	0,546	0,386	277,6	0,537	0,389
0,400	0,300	271,3	272,0	0,564	0,232	276,5	0,552	0,240
0,400	0,100	270,2	268,4	0,581	0,078	270,1	0,568	0,086
0,300	0,500	258,9	257,9	0,453	0,406	262,5	0,444	0,409
0,300	0,200	251,5	251,1	0,476	0,165	255,9	0,464	0,174
0,200	0,600	243,9	241,8	0,336	0,516	245,7	0,328	0,518
0,200	0,400	242,8	235,9	0,348	0,351	242,1	0,340	0,355
0,200	0,100	229,7	229,0	0,370	0,090	231,0	0,355	0,097
0,100	0,800	225,0	225,7	0,188	0,734	228,1	0,181	0,736
0,100	0,500	216,6	216,6	0,200	0,477	222,1	0,195	0,477
0,100	0,200	209,2	207,6	0,213	0,198	211,7	0,205	0,205

* Методом Сусарева—Горбунова.

** Предложенным методом.

Равновесие жидкость—пар в системе
гептен-1—гептан—толуол при температуре 55° С

Таблица 4

x_1	x_2	$P_{\text{эксп.}}$ мм рт. ст.	Результаты расчета					
			*			**		
			P , мм рт. ст.	y_1	y_2	P , мм рт. ст.	y_1	y_2
0,100	0,100	138,1	140,8	0,170	0,166	140,2	0,172	0,154
0,200	0,100	153,3	151,6	0,308	0,142	152,1	0,304	0,139
0,200	0,200	158,4	158,5	0,281	0,255	160,5	0,286	0,249
0,400	0,100	169,4	170,0	0,521	0,116	172,7	0,514	0,117
0,100	0,400	163,6	161,8	0,132	0,474	162,9	0,142	0,467
0,400	0,200	176,2	175,5	0,492	0,216	180,0	0,491	0,216
0,200	0,400	167,1	169,8	0,251	0,441	173,2	0,261	0,435
0,600	0,100	188,5	186,3	0,689	0,099	190,1	0,683	0,104
0,400	0,300	179,0	179,9	0,472	0,305	185,3	0,474	0,305
0,100	0,600	169,7	170,6	0,123	0,635	171,5	0,133	0,633
0,600	0,200	188,7	189,9	0,665	0,188	195,1	0,661	0,194
0,300	0,500	180,3	180,3	0,349	0,494	185,6	0,355	0,494
0,100	0,700	173,6	173,9	0,120	0,715	176,7	0,128	0,717
0,700	0,200	199,7	195,7	0,744	0,179	200,7	0,741	0,185
0,500	0,400	187,3	189,2	0,551	0,370	192,1	0,550	0,380
0,200	0,700	176,2	179,3	0,233	0,685	183,7	0,239	0,683

* Методом Сусарева—Горбунова.

** Предложенным методом.

Таблица 5

Сравнение результатов расчета равновесия жидкость—пар в тройных системах

Тройная система	n	$\overline{\Delta P}$, мм рт. ст.		$\overline{\Delta y_i} \cdot 1000$		
		*	**	$i=1$	$i=2$	$i=3$
Гексен-1(1)—гексан(2)— октан(3)	12	3,4	1,8	3	2	3
Бензол(1)—гептен-1(2)— гептан(3)	16	1,7	2,6	9	5	4
Гептен-1(1)—гептан(2)— толуол(3)	16	1,6	3,6	5	4	5

 n — число экспериментальных точек тройной системы.

* При расчете методом Сусарева—Горбунова.

** При расчете предложенным методом.

Результаты экспериментального измерения общего давления и расчета состава пара компонентов для бинарных систем гексен-1—гексан, гексен-1—октан, гексан—октан, бензол—гептен-1, бензол—гептан, гептен-1—толуол и гептан—толуол приведены в табл. 1. Полученные в настоящей работе данные о зависимости общего давления от состава раствора для системы бензол—гептан несколько отличаются от ранее определенных [8]. Данные о равновесии между жидкостью и паром для системы гептен-1—гептан опубликованы в [8].

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, все бинарные системы в условиях исследования неазеотропны. Системы, содержащие октан, характеризуются отрицательным, а все остальные положительным откло-

нением от закона Рауля. Системы гексен-1—гексан, гексен-1—октан, гексан—октан и гептен-1—гептан близки по свойствам к идеальным системам.

В табл. 2—4 сопоставлены результаты экспериментального определения общего давления ($P_{\text{экс.}}$) для тройных систем, результаты расчета их общего давления и составов равновесного пара по методу Сусарева—Горбунова и по методу, предложенному в настоящей работе.

Среднее отклонение расчетных данных о давлении от экспериментальных вычислено по формуле

$$\overline{\Delta P} = \frac{\sum_{i=1}^n |P_{\text{экс.}} - P_{\text{расч.}}|}{n}$$

и приведено в табл. 5. Здесь же приведено среднее расхождение в составах пара тройных систем, рассчитанное двумя методами.

Из данных, приведенных в табл. 5, следует, что для двух из трех исследованных в настоящей работе систем, среднее расхождение с результатом эксперимента несколько больше при расчете предложенным методом, чем при расчете методом Сусарева—Горбунова. Для системы гексен-1—гексан—октан наблюдается обратное. Среднее расхождение между результатами расчета двумя методами составов пара тройных систем не превышает 1 моль. %.

Обозначения

x — молярная доля в жидкой фазе,	P (мм рт. ст.) — давление пара,
y — то же в паровой фазе,	T (°C) — температура,
$x_{i(ih)} \equiv \frac{x_i}{x_i + x_h} = \frac{x_i}{1 - x_j}$ — молярная	γ — коэффициент активности в жидкой фазе,
доля компонента i в бинарном растворителе тройной системы,	p_i^0 — давление пара чистого компонента i ,
$x_i^{(i-h)}$ — молярная доля компонента i в бинарной системе,	a } константы в уравнении (6).
	b }

ЛИТЕРАТУРА

1. Сусарев М. П., Горбунов А. Н., Ж. физ. химии, **38**, 583 (1964).
2. Кудрявцева Л. С., Вийт Х. Х., Эйзен О. Г., Ж. физ. химии, **45**, 1859 (1971).
3. Кудрявцева Л. С., Вийт Х. Х., Эйзен О. Г., Ж. прикл. химии, **45**, 2590 (1972).
4. Кудрявцева Л., Кирсс Хелле, Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **21**, 19 (1972).
5. Жаров В., Витман Татьяна, Вийт Хелле, Кудрявцева Л., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **20**, 206 (1971).
6. Кричевский И., Казарновский Я., Ж. физ. химии, **5**, 1222 (1934).
7. Runge, Math. Ann., **46**, 167 (1895).
8. Кудрявцева Л., Вийт Хелле, Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **20**, 292 (1971).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/X 1973

Helle KIRSS, L. KUDRJAVTSEVA, O. EISEN

VEDELIKU-AURU TASAKAAL KOLMIKSÜSTEEMIDES HEKSEEN-I-HEKSAAN-OKTAAN, BENSEEN-HEPTEEN-I-HEPTAAN, HEPTEN-I-HEPTAAN-TOLUEEN JA VASTAVATES KAKSIKSÜSTEEMIDES TEMPERATUURIL 55° C

Esitatakse meetod kolmiksüsteemi vedeliku-auru tasakaalu arvutamiseks kaksiksüsteemide tasakaaluandmete alusel. Selle meetodi väljatöötamisel lähtuti kõverate $\ln \gamma_1 = \text{const}$ diferentsiaalvõrranditest. Nendest tuletati avaldised, mis seovad kõverate $\ln \gamma_1 = \text{const}$ kaksiksüsteemidele kuuluvaid piirpunkte kolmikpunktiga Gibbsi kolmnurgas. Kõnesoleva meetodi järgi arvutatud üldrõhkusid võrreldi eksperimentaalselt saadud ja Sussarevi—Gorbunovi meetodil arvutatud üldrõhkudega.

Helle KIRSS, L. KUDRIAWZÉWA, O. EISEN

DAS FLÜSSIGKEIT-DAMPF-GLEICHGEWICHT IN DEN TERNÄREN SYSTEMEN HEXEN-I-HEXAN-OCTAN, BENZEN-HEPTEN-I-HEPTAN, HEPTEN-I-HEPTAN-TOLUEN UND IN DEN ZUGEHÖRIGEN BINÄREN SYSTEMEN BEI 55° C

Es wird ein Verfahren beschrieben, das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht des ternären flüssigen Systems vorauszuberechnen, wenn lediglich die Gleichgewichtsdaten der binären Systeme bekannt sind. Das Verfahren geht aus von den Differentialgleichungen der Kurven $\ln \gamma_1 = \text{const}$. Aus diesen Differentialgleichungen werden Beziehungen entwickelt, die den binären Systemen zugehörigen Randpunkte der Kurven $\ln \gamma_1 = \text{const}$ mit dem ternären Punkt verknüpfen. Die vorgeschlagene Methode wurde am Beispiel von drei ternären Gemischen getestet und die experimentell ermittelten Drücke mit denen verglichen, die aus den für die entsprechenden binären Systeme ermittelten Parametern berechnet wurden.