

ХЕЛЛЕ ВИЙТ, Л. КУДРЯВЦЕВА

## РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В СИСТЕМАХ ГЕКСЕН-1 — ВОДА, ГЕКСЕН-1 — УКСУСНАЯ КИСЛОТА, ГЕПТЕН-1 — ВОДА

Равновесие между жидкостью и паром в расслаивающихся бинарных системах гексен-1 — вода, гексен-1 — уксусная кислота, гептен-1 — вода исследовалось в изотермических условиях в микроприборе, сконструированном Вихтерле и Хала [1] (при температуре 55°С для систем, содержащих гексен-1, и при 75° для системы гептен-1 — вода). Цель работы — отработка методики определения составов расслаивающегося раствора и равновесного с ним пара, а также проверка возможности расчета давления трехфазного равновесия по полученным данным о составах сосуществующих фаз.

### Экспериментальная часть

Реактивы, использованные в работе, имели следующие характеристики:

	Т. кип., °С	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
гексен-1	63,5	1,3879	0,6731
гептен-1	93,6	1,3996	0,6973
вода	100,0	1,3330	—
уксусная кислота	118,1	1,3720	—

Анализ раствора и пара проводился в приборе УХ-1 при температуре 95° на трехметровой колонке с наполнителем из полиэтиленгликоля 4000 на тефлоне. Газ-носитель — водород, скорость потока газа 100 мл/мин.

Компоненты раствора вводились в микроприбор шприцем. После установления равновесия, отбора пара и его анализа в ячейку прибора добавлялся гомогенизатор; однородная смесь извлекалась шприцем и анализировалась. Для введения поправки приготавливался по весу контрольный раствор (с гомогенизатором). Погрешность определения составов  $\pm 0,5\%$ .

### Экспериментальные данные

Результаты определения составов сосуществующих фаз представлены в табл. 1—3. Для всех трех систем исследованная концентрационная область (0,1—0,9 мол.%) отвечает трехфазному равновесию жидкость—жидкость—пар. В таблицах наряду с брутто-составом жидкости ( $x_i^{(1)}$ ) и составом пара ( $x_i^{(2)}$ ) равно среднему значению из 8—9 опре-

Таблица 1

Равновесие жидкость — пар  
в системе гексен-1 (1) — вода (2) при 55°

$x_1^{(1)}$	$x_1^{(2)}$	$\alpha_{12}$	$\lg \frac{Y_1}{Y_2} \text{ эксп.}$	$\lg \frac{Y_1}{Y_2} \text{ расч.}$ $b=1,1055$ $c=0,0166$ $d=0,2922$	Расчетные значения давления, мм рт. ст.	
					$P_I$	$P_{II}$
0,100	0,837	46,218	0,9765	0,9423	640	685
0,200	"	20,540	0,6244	0,6135	666	677
0,300	"	11,980	0,3903	0,3670	655	672
0,400	"	7,699	0,1981	0,1746	650	667
0,500	"	5,135	0,0224	0,0083	660	663
0,600	"	3,423	-0,1539	-0,1600	663	667
0,700	"	2,201	-0,3457	-0,3584	662	672
0,800	"	1,284	-0,5797	-0,6149	659	673
0,900	"	0,571	-0,9318	-0,9575	658	679
					$\bar{P}_I=657$	$\bar{P}_{II}=673$

Таблица 2

Равновесие жидкость — пар  
в системе гептен-1(1) — вода (2) при 75°

$x_1^{(1)}$	$x_1^{(2)}$	$\alpha_{12}$	$\lg \frac{Y_1}{Y_2} \text{ эксп.}$	$\lg \frac{Y_1}{Y_2} \text{ расч.}$ $b=1,1064$ $c=0,0488$ $d=0,2843$	Расчетные значения давления, мм рт. ст.	
					$P_I$	$P_{II}$
0,100	0,618	14,563	0,9983	0,9264	646	698
0,200	"	6,472	0,6461	0,6140	674	692
0,300	"	3,772	0,4116	0,3780	673	688
0,400	"	2,426	0,2199	0,1905	674	684
0,500	"	1,618	0,0440	0,0244	677	679
0,600	"	1,079	-0,1319	-0,1475	677	679
0,700	"	0,694	-0,3236	-0,3526	678	686
0,800	"	0,405	-0,5575	-0,6180	686	679
0,900	"	0,180	-0,9098	-0,9712	686	695
					$\bar{P}_I=675$	$\bar{P}_{II}=686$

Таблица 3

Равновесие жидкость — пар  
в системе гексен-1 (1) — уксусная кислота (2) при 55°

$x_1^{(1)}$	$x_1^{(2)}$	$\alpha_{12}$	$\lg \frac{Y_1}{Y_2} \text{ эксп.}$	$\lg \frac{Y_1}{Y_2} \text{ расч.}$ $b=1,1056$ $c=-0,0045$ $d=0,2927$	Расчетные значения давления, мм рт. ст.	
					$P_I$	$P_{II}$
0,100	0,890	72,89	0,9490	0,9522	608	638
0,200	"	32,36	0,5964	0,6144	625	630
0,300	"	18,86	0,3619	0,3614	607	625
0,400	"	12,13	0,1703	0,1652	604	621
0,500	"	8,091	-0,0057	-0,0023	609	618
0,600	"	5,394	-0,1817	-0,1692	614	622
0,700	"	3,468	-0,3736	-0,3638	613	627
0,800	"	2,023	-0,6077	-0,6140	610	627
0,900	"	0,899	-0,9597	-0,9480	609	631
					$\bar{P}_I=611$	$\bar{P}_{II}=627$



делений) приводится величина относительной летучести ( $\alpha_{12}$ ), рассчитанная для валового состава жидкости, а также значения  $\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  эксп. =  $\lg \left[ \alpha_{12} \cdot \frac{p_2^0}{p_1^0} \right]^*$  (где  $\gamma_i$  — коэффициент активности компонента).

Корреляция экспериментальных данных проведена с помощью уравнения Редлиха—Кистера IV порядка [5], константы для которого определялись методом, описанным ранее [6, 7]. Расчетные значения логарифма отношения коэффициентов активности сравниваются в таблицах с величинами  $\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  эксп.

Величина общего давления ( $P$ ) рассчитывалась из соотношения

$$P = p_1^0 \cdot x_1^{(1)} \cdot \gamma_1 + p_2^0 \cdot x_2^{(1)} \cdot \gamma_2.$$

Значения коэффициентов активности определялись двояким способом:

1) по уравнению Редлиха—Кистера IV порядка (величина давления, рассчитанная на основе этих значений  $\gamma_i$ , обозначена в таблицах  $P_I$ );

2) из графика зависимости  $\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  эксп. =  $f(x_1^{(1)})$ , в котором значения  $\lg \gamma_i$  отвечают площадям, ограниченным кривой  $\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = f(x_1^{(1)})$  и соответственно ординатами  $x_i = 1$  и  $x_i = 0$  [8] (этим значениям  $\gamma_i$  отвечает величина  $P_{II}$ ). Величина площадей определялась методом Симпсона (методом парабол).

Для проверки соответствия результатов расчета, в основу которого положены лишь данные о равновесных составах, экспериментально определенному значению давления сравнивались расчетные и экспериментальные данные для систем вода (1) — бутилацетат (2) [9] и пропилацетат (1) — вода (2) [10]. Результаты сравнения приводятся в табл. 4

Таблица 4

Результаты расчета  
общего давления при 44,6° для системы вода (1) — бутилацетат (2)

$x_1^{(1)}$	$x_1^{(2)}$	$\alpha_{12}$	$\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ эксп.	$\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ расч. $b=1,1059$ $c=0,0150$ $d=0,2929$	Расчетные значения давления, мм рт. ст.	
					$P_I$	$P_{II}$
0,100	0,700	21,018	0,9748	0,9434	95	100
0,200	"	9,332	0,6222	0,6137	98	100
0,300	"	5,438	0,3878	0,3666	96	99
0,400	"	3,498	0,1962	0,1739	98	98
0,500	"	2,333	0,0203	0,0075	97	97
0,600	"	1,555	-0,1560	-0,1607	97	98
0,700	"	1,000	-0,3478	-0,3588	97	98
0,800	"	0,583	-0,5821	-0,6149	97	101
0,900	"	0,259	-0,9344	-0,9572	97	99

$P_{\text{экс.}} = 99,6$      $\overline{P_I} = 97$      $\overline{P_{II}} = 99$

\* Значения давлений паров компонентов ( $p_i^0$ ) заимствованы из [2-4].

Таблица 5

Результаты расчета общего давления  
при 80° для системы пропилацетат (1) — вода (2)

$x_1^{(1)}$	$x_1^{(2)}$	$\alpha_{12}$	$\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2}_{\text{эксп.}}$	$\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \text{ расч.}$ $b=1,0481$ $c=-0,0927$ $d=0,1765$	Расчетные значения давления, мм рт. ст.	
					$P_I$	$P_{II}$
0,100	0,486	8,523	0,9106	0,9206	658	694
0,200	"	3,784	0,5580	0,6029	678	692
0,300	"	2,205	0,3234	0,3471	670	686
0,400	"	1,418	0,1316	0,1363	665	684
0,500	"	0,946	-0,0441	-0,0464	665	682
0,600	"	0,631	-0,2200	-0,2179	664	686
0,700	"	0,405	-0,4125	-0,3953	660	689
0,817	"	0,212	-0,6935	-0,6331	644	690
$P_{\text{эксп.}}=686$					$\bar{P}_I=663$	$\bar{P}_{II}=688$

и 5, из которых видно, что экспериментально измеренная величина давления ( $P_{\text{эксп.}}$ ) ближе к той средней расчетной величине, в основу которой положены значения коэффициентов активности, определенные непосредственно из графика зависимости  $\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \text{ эксп.} = f(x_1^{(1)})$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wichterle I., Hala E., Ind. Engng Chem. Fund., 2, 155 (1963).
2. Физико-химические свойства индивидуальных углеводов, М., 1960.
3. Стэлл Д. Р., Таблицы давления паров индивидуальных веществ, М., 1949.
4. Краткий справочник химика, М., 1954.
5. Redlich O., Kister A. K., Ind. Engng Chem., 40, 345 (1948).
6. Кудрявцева Л., Вийт Х., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 346 (1969).
7. Кудрявцева Л., Вийт Х., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 19, 22 (1970).
8. Жаров В. Т., Морачевский А. Г., Ж. прикл. химии, 36, 2232 (1963).
9. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В., Равновесие между жидкостью и паром, М.-Л., 1966.
10. Смирнова Н. А., Морачевский А. Г., Ж. физ. химии, 34, 2546 (1960).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
28/X 1969

HELLE VIIT, L. KUDRIAVTSEVA

VEDELIKU-AURU TASAKAAL BINAARSETES SÜSTEEMIDES HEKSEEN-1—VESI,  
HEKSEEN-1—ÄÄDIKHAPE JA HEPTEN-1—VESI

Vedeliiku-auru tasakaalulised koostised neis heterogeensetes süsteemides määrati isothermilistes tingimustes. Saadud andmete alusel arvutati tasakaalurõhud.

HELLE VIIT, L. KUDRIAWZEWA

DAS DAMPF-FLÜSSIGKEIT-GLEICHGEWICHT IN DEN SYSTEMEN HEXEN-1—  
WASSER, HEXEN-1—ESSIGSÄURE, HEPTEN-1—WASSER

Es werden experimentelle Messwerte der isothermen Gleichgewichtszusammensetzung der Flüssigkeit und des Dampfes der genannten Systeme mit beschränkter gegenseitiger Löslichkeit mitgeteilt. Aus den ermittelten Daten werden Gleichgewichtstotaldrücke berechnet.