

FYZIKÁLNE VLASTNOSTI ETYLÉNGLYKOLU A JEHO DERIVÁTOV (III) ROVNOVÁHY KVAPALINA — PARA BINÁRNYCH ZMESÍ

J. DYKYJ, J. PAULECH, P. KLÚČOVSKÝ

Výskumný ústav acetylénovej chémie v Novákoch

Z početných rovnováh medzi kvapalnou a parnou fázou binárnych zmesí, obsahujúcich ako jednu zložku étery alebo estery etylénglykolu, je publikovaná iba rovnováha etanol — monoetyléter etylénglykolu (cellosolve) [1]. V našom laboratóriu bol stanovený rad ďalších rovnováh, uvedených v tab. 2 až 12.

Experimentálna časť

Použité preparáty sa čistili rektifikáciou. Indexy lomu, hustoty a body varu alkoholov a kyseliny soľnej súhlasili s bežnými údajmi v literatúre. Indexy lomu a hustoty derivátov etylénglykolu sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Fyzikálne konštanty použitých preparátov

Preparát		n_D pri 20 °C	Hustota pri 20 °C g. cm ⁻³
monometyléter EG* (HO · C ₂ H ₄ O · CH ₃)	náš preparát	1,40183	0,9665
	údaje literat.	1,4021 [2]	0,9663 [2]
		1,4028 [3]	0,9648 [3]
monoetyléter EG (HO · C ₂ H ₄ O · C ₂ H ₅)	náš preparát	1,40748	0,9315
	údaje literat.	1,4076 [2]	0,9311 [2]
			0,9318 [3]
monoizopropyléter EG (HO · C ₂ H ₄ O · C ₃ H ₇)	náš preparát	1,40974	0,9060
mono- <i>n</i> -butyléter EG (HO · C ₂ H ₄ O · C ₄ H ₉)	náš preparát	1,41915	0,9027
	údaje literat.	1,4185 [4]	0,9019 [4]
monoizobutyléter EG (HO · C ₂ H ₄ O · C ₄ H ₉)	náš preparát	1,41552	0,8928
monometyléter DiEG* (HO · C ₂ H ₄ O · C ₂ H ₄ O · CH ₃)	náš preparát	1,42628	1,0287
	údaje literat.	1,4263 [2]	1,0211 [2]
monoetyléter DiEG (HO · C ₂ H ₄ O · C ₂ H ₄ O · C ₂ H ₅)	náš preparát	1,42706	0,9904
	údaje literat.	1,4273 [2]	0,9902 [3]
mono- <i>n</i> -butyléter DiEG (HO · C ₂ H ₄ O · C ₂ H ₄ O · C ₄ H ₉)	náš preparát	1,43197	0,9632
	údaje literat.	—	0,9536 [4]
metyléter etylénglykolacetátu (CH ₃ CO OC ₂ H ₄ O CH ₃)	náš preparát	1,40196	1,0077
	údaje literat.	1,4019 [2]	1,0067 [4]

*EG = etylénglykol, DiEG = dietylénglykol

Na stanovenie rovnováh sa použil prístroj, ktorý vyvinuli O. Vilím, E. Hála, V. Fried a J. Pick [5].

Zloženie vzoriek kvapalnej a plynnej fázy okrem zmesi kyseliny octovej s metyléterom etylénglykolacetátu (zmes č. 10) sme stanovili refraktometricky Zeissovým ponorným refraktometrom. Pre úsporu miesta neuvádzame indexy lomu roztokov. Obsah kyseliny octovej v zmesi č. 10 sme stanovili titračne, obsah metylglykolacetátu v zmesi s metylglykoléterom (zmes č. 11) zmydelnením esteru a titráciou.

Experimentálne výsledky (x_1 a y_1) sú uvedené v tab. 2 až 12.

Tabuľka 2

Zmes č. 1: metanol (1) — monometyléter EG (2), 740 mm Hg

x_1	y_1	Δy_1 N.—T.*	Δy_1 Há 2*	Δy_1 Há 3*
0,0160	0,0828	—0,0218	—0,0078	—0,0160
0,0798	0,3936	—0,0021	+0,0173	+0,0094
0,2190	0,6902	—0,0006	+0,0011	+0,0021
0,3369	0,8072	—0,0013	—0,0016	—0,0002
0,4505	0,8754	+0,0006	—0,0002	+0,0005
0,6133	0,9330	—0,0002	—0,0004	—0,0003
0,7506	0,9645	+0,0001	+0,0001	0,0000
0,8334	0,9785	+0,0001	+0,0001	0,0000
0,9735	0,9997	+0,0022	+0,0027	+0,0026
		= $\pm 0,0032$	$\pm 0,0035$	$\pm 0,0035$

*N.—T. = Norrish—Twiggova rovnica; Há 2 = Hálova dvojkonštantová rovnica; Há 3 = Hálova trojkonštantová rovnica.

Tabuľka 3

Zmes č. 2: izopropanol (1) — monoizopropyléter EG (2), 740 mm Hg

x_1	y_1	Δy_1 N.—T.	Δy_1 Há 2	Δy_1 Há 3
0,067	0,317	+0,030	+0,082	—0,002
0,074	0,360	+0,049	+0,099	+0,017
0,082	0,396	+0,059	+0,106	+0,027
0,133	0,458	—0,016	+0,004	—0,049
0,154	0,534	+0,006	+0,023	—0,017
0,278	0,733	+0,004	—0,004	—0,001
0,294	0,739	—0,008	—0,017	—0,012
0,440	0,863	—0,003	—0,010	+0,001
0,650	0,948	—0,001	—0,001	—0,002
0,664	0,955	+0,002	+0,003	+0,001
0,858	0,993	+0,006	+0,008	+0,002
		$\delta = \pm 0,0167$	$\pm 0,0325$	$\pm 0,0119$

Tabuľka 4

Zmes č. 3: *n*-butanol (1) — mono-*n*-butyléter EG (2), 80 mm Hg

	y_1	Δy_1 N.—T.	Δy_1 Há 2	Δy_1 Há 3
0,089	0,224	—0,012	+0,009	—0,007
0,141	0,351	—0,009	—0,006	—0,010
0,160	0,402	—0,001	—0,002	—0,003
0,216	0,522	+0,004	—0,009	—0,001
0,312	0,690	+0,013	—0,003	+0,008
0,459	0,836	+0,001	—0,002	0,000
0,471	0,843	+0,001	—0,004	—0,002
0,567	0,898	—0,006	—0,002	—0,004
0,640	0,936	0,000	+0,012	+0,003
0,660	0,944	+0,002	+0,009	+0,004
0,723	0,967	+0,005	+0,014	+0,003
0,775	0,967	—0,006	+0,002	—0,003
0,875	0,979	—0,009	—0,005	—0,008
0,887	0,976	—0,009	—0,009	—0,012
0,902	0,990	—0,002	+0,002	0,000
		$\delta = \pm 0,0053$	$\pm 0,0060$	$\pm 0,0045$

Tabuľka 5

Zmes č. 4: izobutanol (1) — monoizobutyléter EG (2), 740 mm Hg

x_1	y_1	Δy_1 N.—T.	Δy_1 Há 2	Δy_1 Há 3
0,114	0,305	—0,009	0,000	—0,008
0,116	0,314	—0,005	+0,003	—0,004
0,166	0,442	+0,008	+0,005	+0,008
0,235	0,567	0,000	—0,013	—0,003
0,307	0,684	+0,004	—0,006	0,000
0,337	0,719	+0,001	—0,008	—0,008
0,376	0,762	0,000	—0,006	—0,007
0,460	0,834	—0,003	—0,002	—0,012
0,471	0,848	+0,002	+0,004	—0,006
0,497	0,868	+0,004	+0,008	—0,004
0,531	0,901	+0,017	+0,023	+0,008
0,663	0,934	—0,008	+0,002	—0,017
0,867	0,986	—0,001	+0,005	—0,005
0,877	0,988	—0,002	+0,006	—0,004
0,910	0,994	+0,002	+0,006	—0,001
0,939	0,995	0,000	+0,003	—0,002
		$\delta = \pm 0,0041$	$\pm 0,0063$	$\pm 0,0061$

Tabulka 6

Zmes č. 5: metanol (1) — monometyléter DiEG (2), 740 mm Hg

x_1	y_1	$\frac{\Delta y_1}{N.-T.}$	$\frac{\Delta y_1}{\text{Há 2}}$
0,0162	0,4752	+0,0235	+0,0863
0,0263	0,5809	-0,0400	-0,0015
0,0512	0,7913	+0,0018	-0,0122
0,0706	0,8602	+0,0016	-0,0114
0,1005	0,9219	+0,0071	+0,0003
0,1053	0,9269	+0,0062	+0,0003
0,1238	0,9394	+0,0024	-0,0024
0,2160	0,9750	-0,0001	+0,0008
0,5427	0,9974	-0,0007	+0,0025
0,5551	0,9984	+0,0002	+0,0032
0,5555	0,9979	-0,0003	+0,0027
0,5873	0,9986	0,0000	+0,0028
0,5914	0,9988	+0,0001	+0,0029
0,6554	0,9990	-0,0001	+0,0021
0,7358	0,9997	+0,0002	+0,0018
0,8375	0,9976	-0,0022	-0,0013
0,9095	0,9968	-0,0031	-0,0026
0,9495	0,9960	-0,0040	-0,0037
0,9762	0,9975	-0,0025	-0,0024
		$\delta = \pm 0,0051$	$\pm 0,0075$

Tabulka 7

Zmes č. 6: etanol (1) — monoetyléter DiEG (2), 740 mm Hg

x_1	y_1	$\frac{\Delta y_1}{N.-T.}$	$\frac{\Delta y_1}{\text{Há 2}}$
0,0609	0,3928	+0,0020	-0,0078
0,0832	0,5032	-0,0015	-0,0294
0,1123	0,6421	+0,0151	-0,0168
0,1518	0,7784	+0,0283	+0,0098
0,1676	0,8021	+0,0145	+0,0031
0,2332	0,8712	-0,0207	-0,0090
0,2467	0,8925	-0,0133	+0,0014
0,2649	0,9088	-0,0129	+0,0051
0,3473	0,9595	-0,0059	+0,0181
0,3931	0,9847	+0,0069	+0,0305
0,4501	0,9867	-0,0003	+0,0210
0,7055	0,9929	-0,0059	+0,0028
0,8083	0,9091	-0,0005	+0,0045
0,8829	0,9985	-0,0014	+0,0014
		$= \pm 0,0092$	$\pm 0,0115$

Tabuľka 8

Zmes č. 7: monometyléter EG (1) — monometyléter DiEG (2), 740 mm Hg

x_1	y_1	Δy_1 N.—T.	Δy_1 Há 2	Δy_1 Há 3
0,0651	0,2103	+0,0180	+0,0115	—0,0035
0,1102	0,3295	+0,0250	+0,0124	+0,0005
0,1742	0,4599	+0,0214	+0,0042	—0,0003
0,3539	0,6993	+0,0015	—0,0074	—0,0057
0,3878	0,7380	+0,0058	—0,0006	0,0000
0,4208	0,7488	—0,0135	—0,0175	—0,0184
0,6273	0,9001	+0,0045	+0,0107	—0,0015
0,7565	0,9555	+0,0109	+0,0172	+0,0009
0,8905	0,9900	+0,0101	+0,0139	+0,0007
		= $\pm 0,0123$	$\pm 0,0106$	$\pm 0,0035$

T a b u ľ k a 9

Zmes č. 8: monoetyléter EG (1) — monoetyléter DiEG (2), 740 mm Hg

x_1	y_1	Δy_1 N.—T.	Δy_1 Há 2
0,0640	0,287	—0,023	+0,005
0,0680	0,282	—0,043	—0,015
0,0950	0,3884	—0,0264	—0,0053
0,1495	0,5470	—0,0072	+0,0026
0,2482	0,713	—0,002	—0,004
0,2993	0,7820	+0,0114	+0,0084
0,3490	0,8126	—0,0003	—0,0032
0,3640	0,831	+0,005	+0,004
0,4865	0,889	—0,003	—0,004
0,5000	0,899	+0,001	0,000
0,5880	0,934	+0,005	—0,005
0,6580	0,938	—0,010	—0,009
0,7192	0,960	—0,001	0,000
0,7744	0,970	—0,001	0,000
0,8880	0,994	+0,006	+0,007
0,9146	0,9975	+0,0065	+0,0070
0,9330	1,0000	+0,0069	+0,0063
		$\delta = \pm 0,0093$	$\pm 0,0050$

Korelácia pokusných údajov

Experimentálne výsledky boli korelované dvojakým spôsobom:

- a) pomocou Norrish—Twiggovej rovnice [6],
- b) pomocou rovníc, ktoré vyplývajú z Hálovho rozvoja [7].

Pri uvedených rovniciach na rozdiel od rovníc, ktoré vyplývajú z Wohlovho rozvoja [9], nie je potrebné poznať bod varu zmesi.

Norrish—Twiggova rovnica, prispôbená našim potrebám, má tvar

$$\ln \frac{y_1 \cdot x_2^K}{y_2^K \cdot x_1} = Mx_1 + C \quad (1)$$

alebo

$$Mx_1 + C = \mu[(\log y_1 - \log x_1) + K(\log x_2 - \log y_2)] \quad (1a)$$

T a b u l k a 10

Zmes č. 9: mono-*n*-butyléter EG (1) — mono-*n*-butyléter DiEG (2), 80 mm Hg

x_1	y_1	Δy_1 Há 2	Δy_1 Há 3
0,042	0,341	—0,009	+0,023
0,065	0,450	+0,020	+0,032
0,099	0,510	0,000	—0,010
0,102	0,518	+0,002	—0,009
0,226	0,690	+0,011	—0,019
0,400	0,816	+0,011	0,000
0,426	0,818	—0,001	—0,009
0,607	0,884	—0,013	—0,004
0,668	0,904	—0,014	—0,001
0,810	0,941	—0,017	—0,003
0,848	0,961	—0,006	+0,007
		$\delta = \pm 0,0095$	$\pm 0,0106$

T a b u l k a 11

Zmes č. 10: kyselina octová (1) — metyléter etylénglykolacetátu (2), 740 mm Hg

x_1	y_1	Δy_1 Há 2	Δy_1 Há 4
0,080	0,116	—0,002	—0,003
0,1365	0,202	+0,002	+0,005
0,176	0,254	—0,002	+0,004
0,227	0,316	—0,010	0,000
0,3455	0,4645	—0,0117	—0,0008
0,433	0,5705	—0,0049	—0,0017
0,435	0,5704	—0,0071	—0,0042
0,5145	0,6685	+0,0099	+0,0011
0,715	0,8627	+0,0345	+0,0001
0,7175	0,8645	+0,0345	—0,0001
0,858	0,9515	+0,0284	—0,0005
0,937	0,9815	+0,0137	—0,0016
		$\delta = \pm 0,0134$	$\pm 0,0018$

Tabuľka 12

Zmes č. 11: monometyléter EG (1) — metyléter monoetylénglykolacetátu (2),
30 mm Hg

x_1	y_1	Δy_1 N. — T.	Δy_1 Há 2	Δy_1 Há 3
0,024	0,091	+0,022	+0,010	+0,021
0,030	0,103	+0,019	+0,005	+0,017
0,042	0,116	+0,002	-0,014	+0,001
0,073	0,1856	+0,0015	-0,0149	-0,0001
0,1082	0,2455	-0,0068	-0,0188	-0,0078
0,131	0,292	0,0000	-0,0007	0,0000
0,360	0,5604	+0,0026	+0,0311	+0,0029
0,399	0,588	-0,002	+0,029	-0,002
0,6745	0,779	0,000	+0,028	-0,008
0,718	0,8145	+0,0085	+0,0328	-0,0004
		$\delta = \pm 0,0064$	$\pm 0,0184$	$\pm 0,0060$

Pomer výparného tepla prchavejšej zložky k výparnému teplu menej prchavej zložky K sme počítali zo závislosti tlaku pár čistých komponentov od teploty. Ak závislosť tlaku pár od teploty je daná Calingaert—Davisovou rovnicou

$$\log P^{\circ} = A - \frac{B}{T - 43,2}, \quad (2)$$

výparné teplo vypočítame z rovnice

$$\Delta H_{\text{výp}} = \mu RB \left(\frac{T}{T - 43,2} \right)^2$$

Pomer výparných tepiel sa rovná:

$$K = \frac{\Delta H_{1, \text{výp}}}{\Delta H_{2, \text{výp}}} = \frac{\mu RB_1 \left(\frac{T}{T - 43,2} \right)^2}{\mu RB_2 \left(\frac{T}{T - 43,2} \right)^2} = \frac{B_1}{B_2} \quad (3)$$

Ako vidíme, výpočet K sa redukuje na výpočet pomeru konštánt B Calingaert—Davisovej rovnice. Číselná hodnota K nezávisí od teploty v tom intervale teplôt, v ktorom platia príslušné Calingaert—Davisove rovnice. Calingaert—Davisovou rovnicou možno závislosť tlaku pár od teploty vyjadriť len v určitom relatívne úzkom teplotnom intervale. Pre každé rozmedzie teplôt treba voliť v rovnici iné konštanty. Pretože väčšina rovnováh sa merala pri atmosferickom tlaku, bolo potrebné poznať hodnoty konštanty B v okolí normálneho bodu varu. Číselné hodnoty konštant B pre deriváty etylénglykolu sme prevzali jednak z predchádzajúcej práce [11], jednak z práce [12], číselné hodnoty B pre alkoholy a kyselinu octovú sme počítali z tlaku pár príslušných látok v okolí 760 mm Hg. Hodnoty konštant B a K sú zhrnuté v tab. 13.

Tabuľka 13

Hodnoty konštant B a K

Č. zmesi	1. zložka			2. zložka			
	Názov	B	Literatúra	Názov	B	Literatúra	K
1	metanol	1489,6	[13]	monometyléter EG	1711,2	[12]	0,8705
2	izopropanol	1696,4	[14]	monoizopropyléter EG	1817,1	[11]	0,9336
3	<i>n</i> -butanol	1899,3	[15]	mono- <i>n</i> -butyléter EG	1988,9	[11]	0,9549
4	izobutanol	1829,2	[16]	monoizobutyléter EG	1945,5	[11]	0,9402
5	metanol	1489,6	[13]	monometyléter DiEG	2155,4	[11]	0,6911
6	etanol	1627,9	[13]	monoetyléter DiEG	2253,6	[12]	0,7224
7	monometyléter EG	1711,2	[12]	monometyléter DiEG	2155,4	[11]	0,7939
8	monoetyléter EG	1801,9	[12]	monoetyléter DiEG	2253,6	[12]	0,7956
10	kyselina octová	1641,7	[17]	metyléter etylénglykolacetátu	1789,3	[11]	0,9175
11	monometyléter EG	1711,2	[12]	metyléter etylénglykolacetátu	1789,3	[11]	0,9564
12	etanol	1627,9	[13]	monoetyléter EG	1801,9	[12]	0,9034

Ak namiesto výrazu na ľavej strane rovnice (1) dosadíme novú premennú Z , dostaneme lineárnu rovnicu

$$Z = Mx_1 + C, \quad (4)$$

z ktorej sa číselné hodnoty konštant M a C vypočítali metódou najmenších štvorcov.

Číselné hodnoty konštant M a C , ako aj hodnoty konštant Hálových rovníc sú zhrnuté v tab. 14. Pre úplnosť uvádzame v tejto tabuľke aj konštanty rovníc pre zmes etanolu s monoetyléterom etylénglykolu (zmes č. 12), počítané z experimentálnych údajov, uverejnených v práci [1].

Zmes č. 9 (mono-*n*-butyléter etylénglykolu + mono-*n*-butyléter dietylénglykolu) nebola korelovaná podľa Norrish—Twiggovej rovnice, pretože nie je známy tlak pár éteru dietylénglykolu.

Výpočet zloženia parnej fázy pre dané x_1 podľa Norrish—Twiggovej rovnice je veľmi obťažný. Rovnica (1) je transcendentnou rovnicou a nedá sa previesť na explicitný tvar

$y_1 = f(x_1)$. Pri výpočte y_1 treba postupovať skusmo, napr. tak, že za y_1 dosadzujeme do rovnice

$$Mx_1 + C = \mu\{\log y_1 - \log x_1\} + K[\log(1 - x_1) - \log(1 - y_1)] \quad (5)$$

rozmanité číselné hodnoty tak dlho, kým pravá strana rovnice sa nerovná ľavej.

Aby bolo možné posúdiť, s akou presnosťou opisuje Norrish—Twiggova rovnica zloženie parnej fázy y_1 , uvádzame v 3. stĺpci tab. 3 až 14 rozdiely medzi experimentálnymi hodnotami $y_{1,\text{exp}}$ a hodnotami vypočítanými z rovnice (5):

$$\Delta y_1 = y_{1,\text{exp}} - y_{1,\text{vyp}} \quad (6)$$

Priemerná hodnota odchýlok Δy_1 počítaná zo vzťahu

$$\delta = \pm \frac{1}{n} \sum |\Delta y_1| \quad (7)$$

je uvedená v poslednom riadku tabuliek.

Tabuľka 14
Hodnoty konštánt korelačných rovníc

Č. zmesi	Norrish — Twigg		Hála, 2 konštanty		Hála, 3 konštanty		
	M	C	a_{11}	a_{21}	a_{11}	a'_{20}	a'_{21}
1	-0,01827	1,9593	8,1617	0,82880	3,55017	0,15119	0,34100
2	+0,8231	1,6489	10,3366	-0,64850	-0,68139	0,15679	-0,15679
3	+1,60625	0,99377	8,0924	-0,42362	2,20441	0,40173	-0,14569
4	1,37071	1,09928	7,1359	-0,52870	0,78151	0,33964	-0,27986
5	1,24936	3,7118	174,601	-0,91575	—	—	—
6	3,39448	1,9651	45,878	-0,67277	—	—	—
7	0,28567	1,1809	4,0632	-0,68996	-0,742749	0,26048	-0,25880
8	0,077888	1,81503	8,84559	-0,77624	—	—	—
9	—	—	4,1948	-0,94402	-0,48268	0,08846	0,08211
10	—	—	1,0429	-0,32105	—	—	—
11	-0,88950	1,1118	0,1593	-0,73604	-0,066152	0,32035	0,32073
12	-0,11231	1,9253	6,1969	-0,88738	0,19732	0,13946	0,018235

Hálova rovnica

Najnovšie navrhol E. Hála [7] nový spôsob vyjadrovania vzťahu medzi zložením kvapalnej a parnej fázy dvojzložkového systému, používajúc ako premennú separačný faktor

$$\alpha_{12} = \frac{y_1 \cdot x_2}{x_1 \cdot y_2} = \frac{1 + \sum_{k=1}^m a_{1k} x_1^k}{\sum_{k=0}^n a_{2k} x_2^k} \quad (8)$$

Na rozdiel od Norrish—Twiggovej rovnice sú rovnice získané Hálovým rozvojom rovnice racionálne, separačný faktor je funkciou zlomku, kde v čitateli a menovateli je polynóm v x_1 , resp. v x_2 . Spotreba času pre výpočet zloženia parnej fázy pre dané x_1 je preto nepomerne menšia. Hoci Norrish—Twiggova rovnica vystihuje mnohé rovnováhy veľmi dobre, jej platnosť je obmedzená na zmesi, ktoré neprejavujú príliš veľké odchýlky od ideálnych zmesí. Už sami autori upozorňujú, že rovnica (I) sa nedá aplikovať na zmesi, kde jednou zložkou je voda. Pomocou Norrish—Twiggovej rovnice nebolo možné napr. korelovať zmes č. 10 (kyselina octová + metyléter etylénglykolacetátu), kde plynná fáza nie je ideálna. Naproti tomu rovnicami (8) sa dajú vyjadriť ľubovoľné zložité rovnováhy, avšak čím viac sa zmes odchyľuje od ideálnej, tým viac členov treba voliť v čitateli a menovateli. So vzrastajúcim počtom členov rastú výpočtové ťažkosti ako s výpočtom konštant, tak s výpočtom y_1 pre dané x_1 . Preto z praktického hľadiska sú obzvlášť zaujímavé rovnice s minimálnym počtom konštant, najmä Hálova rovnica s dvoma konštantami:

$$\alpha_{12} = \frac{1 + a_{11}x_1}{1 + a_{21}x_2} = \frac{1 + a_{11}x_1}{1 + a_{21}(1 - x_1)} \quad (9)$$

a rovnica s tromi konštantami:

$$\alpha_{12} = \frac{1 + a_{11}x_1}{a_{20} + a_{21}x_2} = \frac{1 + a_{11}x_1}{a'_{20} + a'_{21}x_1}, \quad (10)$$

kde

$$a'_{20} = a_{20} + a_{21}$$

$$a'_{21} = -a_{21}$$

Rovnica (9) sa dá upraviť:

$$\frac{\alpha_{12} - 1}{x_1} = a_{11} - a_{21} \frac{\alpha_{12}x_2}{x_1} \quad (11)$$

Zavedením nových premenných

$$Y = \frac{\alpha_{12} - 1}{x_1}, \quad X = \frac{\alpha_{12}x_2}{x_1}$$

prechádza rovnica (11) v rovnicu priamky

$$Y = a_{11} - a_{21}X \quad (12)$$

Koeficienty a_{11} a a_{21} sa počítali metódou najmenších štvorcov.

Rovnica (10) zavedením novej premennej

$$Y' = \frac{x_1 - x_1^0}{\alpha_{12} - \alpha_{12}^0}$$

sa dá upraviť tak isto na lineárny tvar [17]:

$$Y' = A' + B'x_1, \quad (13)$$

kde

$$A' = \frac{a'_{20}(a'_{20} + a'_{21}x_1^0)}{a_{11}a'_{20} - a'_{21}}, \quad B' = \frac{a'_{21}(a'_{20} + a'_{21}x_1^0)}{a_{11}a'_{20} - a'_{21}}$$

a x_1° a α_{12}° sú súradnice ľubovoľného experimentálne stanoveného bodu na krivke $x_1 = f(\alpha_{12})$ (referenčný bod). Ak referenčný bod je zatažený experimentálnou chybou, priemietne sa chyba do celej rovnice. Preto sme ako referenčný bod volili hodnoty, o ktorých sa dalo predpokladať, že sú namerané čo najpresnejšie. Konštanty A' a B' v rovnici (13) sa počítali opäť metódou najmenších štvorcov. Konštanty rovnice (10) sa vypočítajú zo vzťahov:

$$a_{11} = \frac{B'\alpha_{12}^\circ + 1}{A'\alpha_{12}^\circ - x_1^\circ}$$

$$a'_{20} = \frac{A'}{A'\alpha_{12}^\circ - x_1^\circ}$$

$$a'_{21} = \frac{B'}{A'\alpha_{12}^\circ - x_1^\circ}$$

Hodnoty konštant rovníc (9) a (10) sú v tab. 15. V tab. 3 až 14 sú okrem toho uvedené odchýlky medzi experimentálnymi hodnotami y_1 a hodnotami vypočítanými z rovnice (9), resp. (10) (Δy_1 — y_1 , exp — y_1 , výp). V poslednom riadku tabuliek sú uvedené priemerné odchýlky δ .

Zmes kyseliny octovej s metyléterom etylénglykolacetátu nebolo možné korelovať ani pomocou Norrish—Twiggovej rovnice ani pomocou dvojkonštantovej alebo trojkonštantovej Hálovej rovnice. Pre vyjadrenie závislosti separačného faktora α_{12} od zloženia kvapalnej fázy x_1 bolo v tomto prípade potrebné použiť v Hálovom rozvoji štyri konštanty:

$$\alpha_{12} = \frac{1 + a_{11}x_1 + a_{12}x_1^2}{a'_{20} + a'_{21}x_1} \quad (14)$$

Rovnica (14) sa nedá linearizovať, preto konštanty rovnice sa počítali skusmo. Do rovnice (14) sme postupne dosadzovali hodnoty štyroch experimentálne stanovených bodov. Dostali sme tak štyri rovnice, z ktorých bolo možné vypočítať konštanty a_{11} , a_{12} , a'_{20} a a'_{21} . Číselné hodnoty konštant závisia od voľby bodov. Každá štvorica zvolených bodov dá iné hodnoty konštant rovnice (14). Preto sa empiricky hľadala taká štvorica bodov, resp. také hodnoty konštant, aby hodnoty Δy_1 boli čo najmenšie. Metóda je síce obťažná, ale menej než napr. rozvoj rovnice (14) a výpočet konštant metódou najmenších štvorcov. Tak sme zistili, že rovnováha zmesi č. 10 sa dá pomerne dobre opísať rovnicou

$$\alpha_{12} = \frac{1 + 0,85220 x_1 + 1,002625 x_1^2}{0,63141 - 0,37837 x_1} \quad (15)$$

Z tab. 11 vyplýva, že odchýlky medzi experimentálnymi hodnotami y_1 a hodnotami vypočítanými z rovnice (15) nepresahujú 0,005 a priemerná odchýlka je $\pm 0,0018$, t. j. asi $\pm 0,2$ ‰ mol.

Záver

Z tab. 2 až 12 vidíme, že rovnováhy kvapalina — para binárnych zmesí, ktoré obsahujú deriváty etylénglykolu, možno s malými výnimkami opísať Norrish—Twiggovou i Hálovou dvojkonštantovou, resp. trojkonštantovou

Tabulka 15

Č. zmesi	1		2		3		4		6		8		9		10		11		12	
	N.—T.		Há 3		Há 3		N.—T.		N.—T.		Há 3		Há 2		Há 4		Há 3		N.—T.	
x_1 mol. %	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1	y_1
1	0,0673	0,0607	0,0251	0,0299	0,3197	0,0705	0,0374	0,0453	0,1386	0,0157	0,0303	0,0157	0,1386	0,0157	0,0303	0,0157	0,0303	0,0651	0,0651	0,0651
2	0,1281	0,1158	0,0507	0,0594	0,5157	0,1391	0,0730	0,0912	0,2281	0,0312	0,0587	0,0312	0,2281	0,0312	0,0587	0,0312	0,0587	0,1237	0,1237	0,1237
3	0,1832	0,1661	0,0766	0,0885	0,6411	0,2052	0,1069	0,1367	0,2923	0,0464	0,0855	0,0464	0,2923	0,0464	0,0855	0,0464	0,0855	0,1768	0,1768	0,1768
4	0,2332	0,2122	0,1028	0,1172	0,7251	0,2686	0,1391	0,1813	0,3417	0,0614	0,1109	0,0614	0,3417	0,0614	0,1109	0,0614	0,1109	0,2250	0,2250	0,2250
5	0,2788	0,2545	0,1290	0,1455	0,7834	0,3289	0,1699	0,2243	0,3816	0,0762	0,1349	0,0762	0,3816	0,0762	0,1349	0,0762	0,1349	0,2691	0,2691	0,2691
7	0,3588	0,3296	0,1816	0,2010	0,8570	0,4391	0,2275	0,3047	0,4437	0,1052	0,1794	0,1052	0,4437	0,1052	0,1794	0,1052	0,1794	0,3463	0,3463	0,3463
10	0,4565	0,4232	0,2594	0,2794	0,9147	0,5790	0,3048	0,4100	0,5119	0,1476	0,2385	0,1476	0,5119	0,1476	0,2385	0,1476	0,2385	0,4410	0,4410	0,4410
15	0,5775	0,5431	0,3820	0,3992	0,9560	0,7454	0,4143	0,5469	0,5927	0,2155	0,3217	0,2155	0,5927	0,2155	0,3217	0,2155	0,3217	0,5590	0,5590	0,5590
20	0,6641	0,6326	0,4916	0,5040	0,9744	0,8480	0,5049	0,6462	0,6525	0,2812	0,3908	0,2812	0,6525	0,2812	0,3908	0,2812	0,3908	0,6445	0,6445	0,6445
30	0,7783	0,7565	0,6654	0,6700	0,9894	0,9449	0,6456	0,7742	0,7405	0,4085	0,5021	0,4085	0,7405	0,4085	0,5021	0,4085	0,5021	0,7586	0,7586	0,7586
40	0,8488	0,8375	0,7851	0,7868	0,9949	0,9792	0,7491	0,8499	0,8046	0,5323	0,5913	0,5323	0,8046	0,5323	0,5913	0,5323	0,5913	0,8317	0,8317	0,8317
50	0,8960	0,8937	0,8647	0,8657	0,9974	0,9919	0,8275	0,8986	0,8544	0,6503	0,6679	0,6503	0,8544	0,6503	0,6679	0,6503	0,6679	0,8817	0,8817	0,8817
60	0,9295	0,9339	0,9172	0,9186	0,9987	0,9968	0,8877	0,9321	0,8945	0,7591	0,7375	0,7591	0,8945	0,7591	0,7375	0,7591	0,7375	0,9179	0,9179	0,9179
70	0,9542	0,9629	0,9519	0,9534	0,99934	0,9988	0,9339	0,9563	0,9276	0,8506	0,8033	0,8506	0,9276	0,8506	0,8033	0,8506	0,8033	0,9458	0,9458	0,9458
80	0,9732	0,9831	0,9738	0,9760	0,99970	0,9996	0,9681	0,9745	0,9555	0,9211	0,8678	0,9211	0,9555	0,9211	0,8678	0,9211	0,8678	0,9676	0,9676	0,9676
90	0,9881	0,9955	0,9900	0,9907	0,99989	0,9999	0,9908	0,9887	0,9794	0,9700	0,9329	0,9700	0,9794	0,9700	0,9329	0,9700	0,9329	0,9851	0,9851	0,9851
95	0,9943	0,9988	0,9955	0,9959	0,99995	0,99996	0,9974	0,9946	0,9900	0,9871	0,9661	0,9871	0,9900	0,9871	0,9661	0,9871	0,9661	0,9932	0,9932	0,9932
98	0,9978	0,9998	0,9983	0,9984	0,99998	0,99999	0,9995	0,9979	0,9961	0,9953	0,9863	0,9953	0,9961	0,9953	0,9863	0,9953	0,9863	0,9972	0,9972	0,9972

rovnícou. Ako kritérium presnosti opisu sa zvolila priemerná odchýlka medzi experimentálne stanovenou hodnotou y_1 a vypočítanou hodnotou, definovaná rovnicou (7). Norrish—Twiggova rovnica, ako aj Hállove rovnice opisujú experimentálne výsledky približne rovnako presne, takže z hľadiska odchýlok nemožno ani jednej z uvedených rovníc dať prednosť.

Zmes č. 10 (kyselina octová + metyléter etylénglykolacetátu) sa nedá korelovať ani Norris—Twiggovou rovnicou ani Hállovými rovnicami s dvoma, resp. tromi konštantami. Na vyjadrenie experimentálnych údajov je potrebné použiť Hálovu rovnicu so štyrmi konštantami.

Hoci obidve rovnice vyjadrujú experimentálne údaje približne rovnako presne, z výpočtových dôvodov treba dať prednosť Hálovým rovnicam. Výpočet zloženia parnej fázy pre dané x_1 je podľa Hálových rovníc nepomerne jednoduchší ako podľa transcendentnej Norris—Twiggovej rovnice.

Pre praktické účely sú v tab. 15 uvedené interpolované údaje meraných rovnováh, doplnené rovnováhou zmesi č. 12. Pre výpočet interpolovaných hodnôt sa použila rovnica, ktorá dávala minimálnu hodnotu δ .

Použité symboly

- $a_{1k}, a_{2k}, a'_{20}, a'_{21}$ — konštanty Hálových rovníc
 A — konštantá Calingaert—Davisovej rovnice
 B — konštantá Calingaert—Davisovej rovnice
 C — konštantá Norrish—Twiggovej rovnice
 K — pomer výparného tepla prchavejšej zložky k výparnému teplu menej prchavej zložky
 M — konštantá Norrish—Twiggovej rovnice
 P° — tlak pár čistej zložky
 R — plynová konštantá
 T — absolútna teplota
 V_g, V_l — molárny objem zložky v plynnom, resp. v kvapalnom stave
 x — molárny zlomok zložky v kvapalnej fáze
 y — molárny zlomok zložky v plynnej (parnej) fáze
 α_{12} — separačný faktor = y_1x_2/x_1y_2
 $\Delta H_{\text{výp}}$ — výparné teplo
 μ — modul pre prepočet prirodzených logaritmov na dekadické. Index 1 prislúcha prchavejšej zložke, index 2 menej prchavej zložke

Súhrn

Namerali sa rovnováhy kvapalina — para 11 binárnych zmesí obsahujúcich ako jednu zložku étery alebo estery etylénglykolu.

Rovnovážne údaje boli korelované podľa Norrish—Twiggovej rovnice [6] a podľa Hálových rovníc s dvoma, tromi, resp. štyrmi konštantami [7]. Okrem dvojice kyselina octová + metyléter etylénglykolacetátu možno všetky rovnováhy dostatočne presne opísať Norrish—Twiggovou rovnicou, ako aj

dvojkonštantovou, resp. trojkonštantovou Hálovou rovnicou. Tými istými rovnicami sa dá vyjadriť rovnováha zmesi etanol — monoetyléter etylénglykolu, ktorú nameral E. M. Backer [1]. Rovnováha kyselina octová — metyléter etylénglykolacetátu sa nedá korelovať ani Norrish—Twiggovou rovnicou ani dvojkonštantovou alebo trojkonštantovou Hálovou rovnicou. Pre koreláciu je potrebné voliť Hálovu rovnicu so štyrmi konštantami.

Priemerné odchýlky medzi experimentálne stanovenými hodnotami y_1 (molárny zlomok prchavejšej zložky v parnej fáze) a vypočítanými hodnotami sú približne rovnaké pri Norrish—Twiggovej, ako aj Hálovej rovnici s tromi konštantami. Hálova rovnica je jednoduchšia, je vhodnejšia pre výpočet, preto jej treba dať prednosť.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЕГО ПРОИЗВОДИ- МЫХ (III) РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ ЖИДКОСТЬЮ И ПАРОМ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

И. ДИКИЙ, И. ПАУЛЕХ, И. КЛЮЧОВСКИЙ

Исследовательский институт ацетиленовой химии в Новаках

Выводы

Были проведены определения равновесия жидкость — пар у 11 бинарных смесей, содержащих как одну составную часть простые эфиры или же сложные эфиры этиленгликоля.

Данные равновесия были коррелированы по уравнению Норрис—Твига [6] а также по уравнению Галя [7] с двумя, тремя или же четырьмя константами. С исключением двойной системы уксусная кислота + метилэфир этиленгликоляцетата возможно описать сравнительно точно все равновесие при помощи уравнения Норрис—Твига или при помощи уравнений Галя с двумя или тремя константами. Теми же уравнениями можно выразить равновесие смеси этанол—моноэтилизфир этиленгликоля, которое определил Бейкер [1]. Равновесие уксусная кислота—метилэфир этиленгликоляцетата нельзя коррелировать при помощи уравнения Норрис—Твига или при помощи уравнения Галя с двумя и тремя константами. К корреляции необходимо брать уравнение Галя с четырьмя константами.

Среднее отклонение между экспериментальными данными y_1 (молярная доля более летучей составной части в паробразной фазе) а высчитанными данными являются приблизительно одинаковыми, как у уравнения Норрис—Твига так и у уравнения Галя с тремя константами. Уравнение Галя является более простым и более удобным для расчета, поэтому ему можно отдать предпочтение перед другими.

Поступило в редакцию 30. 7. 1957 г.

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DES ÄTHYLENGLYKOLS UND
SEINER DERIVATE (III)
DAMPF — FLÜSSIGKEITSGLEICHGEWICHTE VON ZWEISTOFF-
GEMISCHEN

J. DYKYJ, J. PAULECH, P. KLÚČOVSKÝ

Forschungsinstitut für Acetylenchemie in Nováky

Zusammenfassung

Es wurden Dampf — Flüssigkeitsgleichgewichte von 11 binären Gemischen gemessen, deren ein Bestandteil Äther oder Ester des Äthylenglykols war.

Die Korrelation dieser Gleichgewichtsdaten wurde gemäss der Norrish—Twigg-schen [6] und der Hála-Gleichungen mit zwei, drei bzw. vier Konstanten [7] durchgeführt. Mit Ausnahme des Systems Essigsäure + Methyläther des Äthylenglykolacetats lassen sich alle Gleichgewichte mit ausreichender Genauigkeit sowohl mit der Norrish-Twigg-schen Gleichung, als auch mit der zwei- bzw. drei-konstantigen Hála-Gleichung ausdrücken. Mit denselben Gleichungen lässt sich auch das Gleichgewicht des Gemisches Äthanol—Monoäthyläther des Äthylenglykols, gemessen von E. M. Backer [1] ausdrücken. Das Gleichgewicht des Gemisches Essigsäure — Methyläther des Äthylenglykolacetats lässt sich nicht in eine Korrelation bringen, weder durch die Norrish—Twigg-sche Gleichung, noch durch die zwei- oder dreikonstantige Hála-Gleichung. Zur Korrelation ist es erforderlich, die Hála-Gleichung mit vier Konstanten heranzuziehen.

Die durchschnittlichen Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten Werten y_1 (Mol-Bruchteil des flüchtigeren Bestandteils in der Dampfphase) und den berechneten Werten sind sowohl bei der Norrish-Twigg-schen, als auch bei der Hála-Gleichung mit drei Konstanten annähernd gleich. Die Hála-Gleichung ist einfacher und für die Berechnung eher geeignet, weshalb man ihr notwendigerweise den Vorzug gibt.

In die Redaktion eingelangt den 30. 7. 1957

LITERATÚRA

1. Backer E. M., *Ind. Eng. Chem.* 10, 1260 (1939). — 2. Curme G. O., *Glycols*, New York 1953. — 3. Mellan J., *Industrial Solvents*, New York 1950. — 4. Marsden C., *Solvents and Allied Substances Manual*, London 1954. — 5. Vilím O., Hála E., Fried V., Pick J., *Chem. listy* 47, 1663 (1953). — 6. Norrish R. S., Twigg G. H., *Ind. Eng. Chem.* 46, 201 (1954). — 7. Hála E., *Chem. listy* 51, 406 (1957). — 8. Wohl K., *Trans. Am. Inst. Chem. Engineers* 42, 215 (1946). — 9. Calingaert G., Davis D. S., *Ind. Eng. Chem.* 17, 1287 (1925). — 10. Dykyj J., Šepráková M., Paulech J., *Chem. zvesti* 11, 461 (1957).

11. Hála E., Vilím O., *Chem. listy* 49, 1720 (1955). — 12. Fiock E. F., Ginnings D. C., Holton W. B., *Bur. Stand. J. Res.* 6, 895 (1931). — 13. Parks G., Barton B., *J. Am. Chem. Soc.* 50, 24 (1928). — 14. Kahlbaum G. W. A., *Z. physik. Chem.* 26, 603 (1898). — 15. *International Critical Tables*, Vol. III, New York 1928. — 16. Ramsay W., Young S., *J. Chem. Soc.* 59, 903 (1891). — 17. Batuner L. M., Pozin M. E., *Matematické metody v chémii*, Bratislava 1956, 348, vzorec VIII.

Došlo do redakcie 30. 7. 1957