

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

V. RAGAINI, R. SANTI, S. CARRÀ

**Equilibrio liquido-vapore e calori di mescolamento  
per il sistema benzene-etilendiammina**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 45 (1968), n.6, p. 540–549.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1968\\_8\\_45\\_6\\_540\\_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_6_540_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

**Chimica fisica.** — *Equilibrio liquido-vapore e calori di mescolamento per il sistema benzene-etilendiammina.* Nota di V. RAGAINI, R. SANTI e S. CARRÀ, presentata (\*) dal Corrisp. M. SIMONETTA.

SUMMARY. — The experimental vapour-liquid equilibrium data and mixing heats of Ethylendiamine-Benzene system are given. An analysis of such results is performed taking into account both the non ideality of the system and the influence of the heat of solution on the thermodynamic consistency of the non isothermal vapour-liquid equilibrium.

#### I. - INTRODUZIONE.

Nella presente Nota vengono esposti alcuni risultati sperimentali e teorici sull'equilibrio liquido-vapore a pressione atmosferica e sui calori di mescolamento per il sistema benzene (componente 1)-etilendiammina (componente 2). I dati di equilibrio liquido-vapore vengono interpretati tenendo conto del comportamento non ideale sia della miscela liquida e gassosa che di quello dei componenti puri. Inoltre è stato esaminato in che misura il calore di mescolamento influisce sulla consistenza termodinamica dei dati sperimentali di equilibrio liquido-vapore.

Il sistema scelto è stato scarsamente studiato, se si eccettua un recente lavoro [1] in condizioni isoterme per il sistema ternario benzene-etilendiammina-*n*-esano a pressione però notevolmente più bassa dell'atmosferica.

#### 2. - PARTE SPERIMENTALE E RISULTATI.

*Apparecchiatura.* — Numerose sono le apparecchiature proposte per lo studio dell'equilibrio liquido-vapore [2]; tra di esse abbiamo scelto quello proposto da Smith e Bonner [3] poiché permette, come ci proponiamo, di ricavare dati sperimentali anche per sistemi con parziale miscibilità in fase liquida (per esempio quello benzene-etilendiammina-acqua).

*Materiali.* — Il benzene è il prodotto RS (C. Erba) e l'etilendiammina l'RP della stessa Ditta. Poiché quest'ultimo prodotto ha purezza del 97% (il rimanente essendo acqua) si è provveduto a purificarlo mediante eliminazione dell'acqua con sodio metallico e successiva rettifica. La purezza del prodotto è stata verificata mediante indice di rifrazione. Si è avuta particolare

(\*) Nella seduta del 14 dicembre 1968.

cura di mantenere l'etilendiammina in ambiente anidro e privo di anidride carbonica.

*Analisi delle frazioni all'equilibrio.* — La determinazione della etilendiammina nei campioni prelevati dalle due fasi in equilibrio è stata effettuata sia per mezzo dell'indice di rifrazione, che per analisi diretta. Quest'ultima determinazione è stata effettuata per titolazione volumetrica con acido solforico 0,1 N usando un indicatore misto (5 parti di soluzione metanolica allo 0,1 % di verde di bromocresolo ed una parte di soluzione metanolica allo 0,1 % di rosso di metile). I due metodi davano risultati pressoché coincidenti. I risultati sperimentali ottenuti (temperatura di equilibrio alla pressione di 750 mmHg, frazioni molari del benzene in fase liquida,  $x_1$ , e vapore,  $y_1$ ) sono riportati in Tabella I e fig. 1.

TABELLA I.

*Risultati sperimentali: temperatura di equilibrio a 750 mmHg; composizione della fase liquida ( $x_1$ ); composizione della fase vapore ( $y_1$ ).*

$t^{\circ}\text{C}$	$x_1$	$y_1$
80,6	0,859	0,928
81,2	0,810	0,906
82,0	0,743	0,874
82,6	0,698	0,857
83,2	0,637	0,850
84,0	0,599	0,832
85,0	0,570	0,819
85,8	0,510	0,802
86,4	0,485	0,781
88,4	0,416	0,743
89,4	0,391	0,725
91,4	0,334	0,692
94,0	0,293	0,653
97,2	0,239	0,580
105,4	0,120	0,384
110,0	0,065	0,244

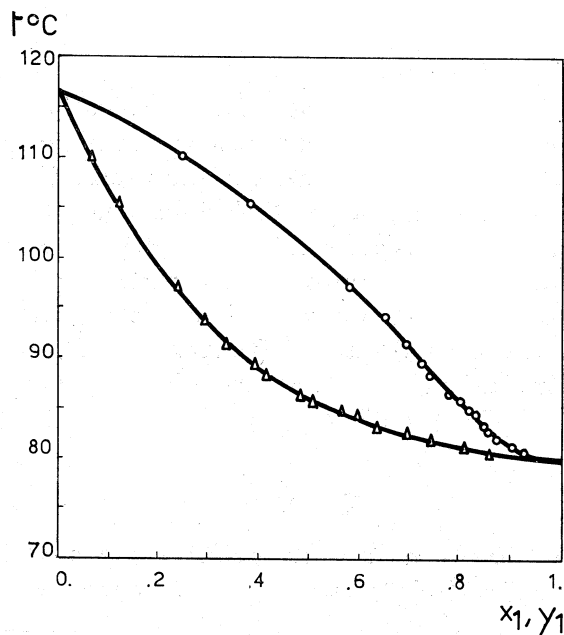


Fig. 1. - Diagramma dei risultati sperimentali isobari (750 mmHg)

$t^{\circ}\text{C}$ ,  $x_1$ ,  $y_1$ .  $\Delta$ :  $x_1$ ;  $\circ$ :  $y_1$ .

*Calori di mescolamento benzene-etilendiammina.* - Mediante un calorimetro di Tian-Calvet ed uno opportuno dispositivo sperimentale [4] è stato misurato il calore di mescolamento ( $q_m = -h_m$ ) per il sistema in esame a  $25^{\circ}\text{C}$ ; il fenomeno è risultato endotermico. I risultati ottenuti espressi come Joule per mole di miscela sono riportati in Tabella II e fig. 2. I sistemi di taratura usati sono riportati in [4].

TABELLA II.

*Calori di mescolamento benzene-etilendiammina a  $25^{\circ}\text{C}$ .*

$x_1$	Calore di mescolamento $q_m$ Joule/mole di miscela
0,920	- 661,6
0,810	-1253,7
0,711	-1519,2
0,477	-1639,6
0,305	-1385,1
0,0884	- 507,5

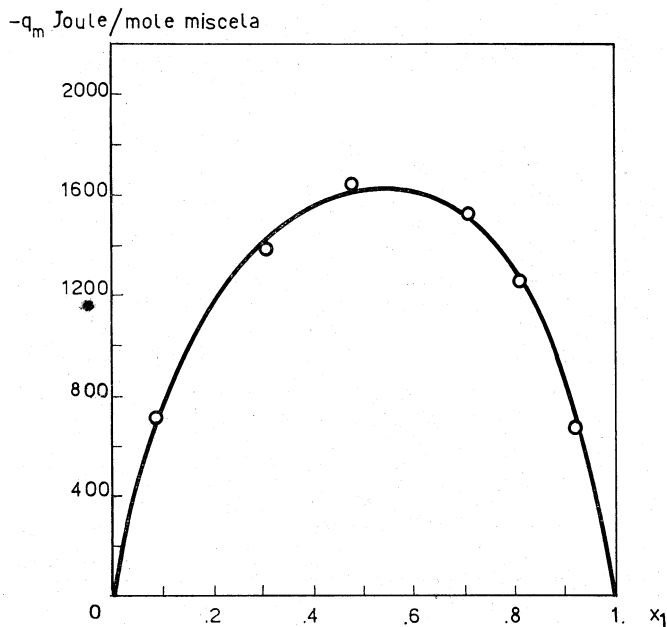


Fig. 2. - Calori di mescolamento  $-q_m$  (Joule/mole di miscela) in funzione di  $x_1$  a 25°C per il sistema benzene-etilendiammina.

### 3. - INTERPRETAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI.

L'equazione che lega la frazione molare  $y_i$  del componente  $i$  in fase vapore con quella  $x_i$  della fase liquida in equilibrio ha la forma [5]:

$$(1) \quad y_i = \frac{x_i \gamma_{il}(T, x_i, x_j, \dots) \dot{p}_i^0(T) \Phi_{iv}[\dot{p}_i^0(T), y_i = 1] \exp \int_{\dot{p}_i^0}^P \frac{v_{il}(T)}{RT} dP}{\Phi_{iv}(P, T, y_i, y_j, \dots) P}$$

Inoltre dalla precedente si può scrivere:

$$(2) \quad \sum_i y_i P = \sum_i \frac{x_i \gamma_{il}(T, x_i, x_j, \dots) \dot{p}_i^0(T) \Phi_{iv}[\dot{p}_i^0(T), y_i = 1] \exp \int_{\dot{p}_i^0}^P \frac{v_{il}(T)}{RT} dP}{\Phi_{iv}(P, T, y_i, y_j, \dots)}$$

I coefficienti di attività che compaiono nella (1) sono stati interpretati impiegando sia l'equazione di Wilson per sistemi binari:

$$(6) \quad \begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right] \end{aligned}$$

dove:

$$(7) \quad \begin{aligned} \Lambda_{12} &= \frac{v_{2l}}{v_{1l}} \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT] \\ \Lambda_{21} &= \frac{v_{1l}}{v_{2l}} \exp [-(\lambda_{21} - \lambda_{22})/RT] \end{aligned}$$

che quelle di van Laar:

$$(8) \quad \ln \gamma_1 = \frac{Ax_2^2}{\left[x_2 + \left(\frac{A}{B}\right)x_1\right]^2} \quad \ln \gamma_2 = \frac{Bx_1^2}{\left[x_1 + \left(\frac{B}{A}\right)x_2\right]^2}$$

mentre il coefficiente  $\Phi_{iv}$  è stato calcolato mediante la relazione:

$$(9) \quad \ln \Phi_{iv} = \left[ 2 \sum_j y_j B_{ij} - B_m \right] \frac{P}{RT}$$

essendo:

$$(10) \quad B_m = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}.$$

Per i componenti puri abbiamo approssimato la (9) nella seguente equazione:

$$(11) \quad \ln \Phi_{iv} = \frac{B_{ii} P}{RT}.$$

Il calcolo da noi effettuato consiste nell'ipotizzare alcuni valori di partenza dei potenziali di interazione  $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$  e  $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$  o dei coefficienti A e B e valutare per ogni composizione  $x_i$  del liquido cui sono note le corrispondenti temperature di equilibrio T, le grandezze  $\Phi_{iv}$  (equazione 9),  $\gamma_{il}$  (equazioni 6 oppure 8) e  $p_i^0(T)$  (vedi in seguito) e quindi calcolare la pressione totale P e le frazioni molari in fase vapore  $y_i$  tramite le (2) ed (1); dal confronto tra la pressione calcolata  $P_c$  e quella sperimentale  $P_s = 750$  mmHg, effettuato per tutte le  $n$  determinazioni sperimentali, si è quindi ricercato il valore ottimo dei parametri  $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ ,  $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$  oppure A e B minimizzando, col metodo della discendente più ripida e di Newton-Rapson, la funzione:

$$(12) \quad E = \sum_n \left[ \frac{(P_c)_n - P_s}{(P_c)_n \cdot P_s} \cdot 100 \right]^2$$

imponendo inoltre la condizione di normalizzazione  $\sum y_i = 1$ .

Noti i valori ottimi di tali parametri si sono calcolati per ogni prova i valori finali delle  $y_i$  tramite la (1) e il valore della pressione totale tramite la (2).

#### 4. - VALUTAZIONE DEI PARAMETRI CARATTERISTICI.

Per poter impiegare le equazioni (1), (6) e (9) si devono valutare i seguenti parametri:  $B_{ii}$ ,  $B_{ij}$ ,  $p_i^0(T)$ ,  $v_{il}(T)$ .

a) *Calcolo dei coefficienti del viriale  $B_{ii}$  e  $B_{ij}$ .* - Sono state usate le correlazioni proposte da Pitzer e Curl [6]. Nell'usare tale metodo si sono assunti come parametri critici e come fattore acentrico del benzene i dati noti

in letteratura [7]; mentre per quelli dell'etilendiammina in mancanza di tali dati, si è usato il metodo dei contributi atomici e di legame di Lydersen [8] ottenendo i seguenti valori:  $T_C = 593,3$  °K;  $P_C = 62$  atm;  $V_C = 206$  cm<sup>3</sup>/mole;  $\omega = 0,7749$  (calcolando la tensione di vapore secondo quanto specificato più sotto).

b) *Calcolo delle tensioni di vapore  $p_i^0$* . - Sia per il benzene che per l'etilendiammina sono state assunte le seguenti espressioni per la tensione di vapore  $p^0$  (atmosfere) in funzione della temperatura T (°K):

$$(13) \quad \ln p^0 = A + \frac{B}{C + T}$$

dove per il benzene:  $A = 9,26922$ ;  $B = -2789,0089$ ;  $C = -52,37$ , per l'etilendiammina:  $A = 10,116679$ ;  $B = -3210,3731$ ;  $C = -73,16$ . I parametri del benzene sono quelli forniti in letteratura [9] [10], quelli per l'etilendiammina sono stati ottenuti interpolando con l'espressione (13) i dati di letteratura [11] citati dal Landolt-Brönstein [10].

c) *Volumi dei componenti puri allo stato liquido  $v_{il}$* . - Tali volumi sono stati assunti funzione solo della temperatura, interpolando con la funzione:

$$(14) \quad v_{il} = a + bT + cT^2$$

i dati di letteratura [7]. Esprimendo  $v_{il}$  in cm<sup>3</sup>/mole e T in °K si ottengono i seguenti valori: il benzene  $a = 70,863$ ,  $b = 1,49076 \times 10^{-2}$ ,  $c = 1,588 \times 10^{-4}$ ; per l'etilendiammina  $a = 52,24$ ,  $b = 3,12476 \times 10^{-2}$ ,  $c = 6,66 \times 10^{-5}$ .

## 5. - RISULTATI E CONSISTENZA TERMODINAMICA.

Nella fig. 3 sono confrontati i valori sperimentali e calcolati della frazione molare in fase vapore del benzene ( $y_1$ ) usando l'equazione di Wilson. I dati analoghi impiegando l'equazione di van Laar non sono stati riportati poiché coincidono, con scarti medi intorno allo 0,5 %, con quelli precedenti. Come si può notare l'accordo tra dato sperimentale e calcolato è buono. I parametri ottimizzati per le due equazioni sono riportati in Tabella III.

TABELLA III.

*Parametri ottimizzati per le equazioni (6) ed (8).*

Wilson (6)	$(\lambda_{12} - \lambda_{11}) = -368,73$ ; $(\lambda_{12} - \lambda_{22}) = 1386,0$
van Laar (8)	$A = 0,562$ ; $B = 1,366$

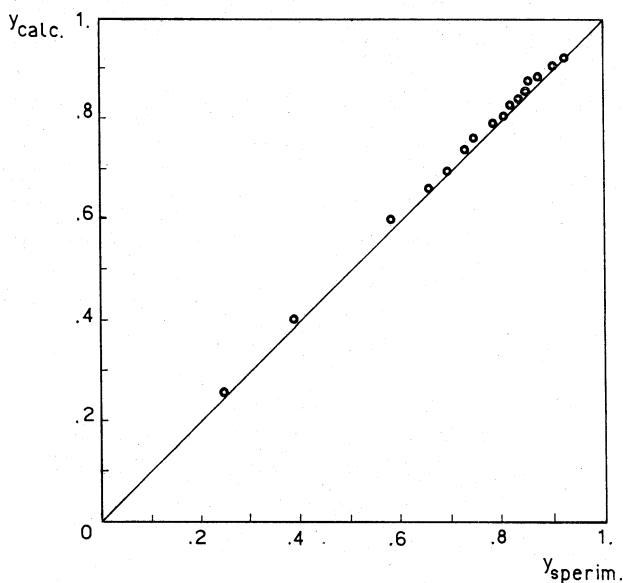


Fig. 3. - Confronto tra valori calcolati e sperimentali in fase vapore per il benzene.

Dai dati sperimentali  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $P$ ,  $T$  si sono calcolati tramite l'equazione (1) i valori di  $\gamma_{ii}$ ; un analogo calcolo è stato effettuato tramite l'equazione:

$$(15) \quad \gamma_{ii} = \frac{y_i P}{x_i p_i^0}$$

in cui si considerano ideali i componenti puri, gassosi e liquidi, ed ideale la fase vapore. I risultati dei calcoli sotto forma del rapporto  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  sono riportati in funzione di  $x_1$  in fig. 4.

Com'è noto l'integrale della curva interpolatrice tali dati, in condizioni isoterme e isobare, deve essere nullo, cioè:

$$(16) \quad \int_{x_1=0}^{x_1=1} \left[ \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right]_{T,P} dx_1 = 0.$$

In tal caso i dati sperimentali sono termodinamicamente consistenti. Nel caso di misure non isoterme la condizione da verificare è invece la seguente [5]:

$$(17) \quad \int_{x_1=0}^{x_1=1} \left[ \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) - \frac{h_m}{RT^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_P \right] dx_1 = 0.$$

Dai dati calorimetrici, precedentemente esposti, abbiamo effettuato la correzione espressa nella (17); i risultati dei calcoli sono riportati in Tabella IV e fig. 4. In tale figura abbiamo corretto solo i valori derivati dall'equazione (1)



ottenendo una curva interpolatrice che soddisfa bene alla condizione imposta dalla (17). Chiamando infatti  $A_s$  ed  $A_d$  le due aree sopra e sotto l'ascissa di base in fig. 4, si può valutare lo scarto relativo dal valore nullo dell'area della curva interpolatrice, mediante il rapporto:

$$(18) \quad R = \frac{|A_d - A_s|}{|A_d + A_s|} \times 100.$$

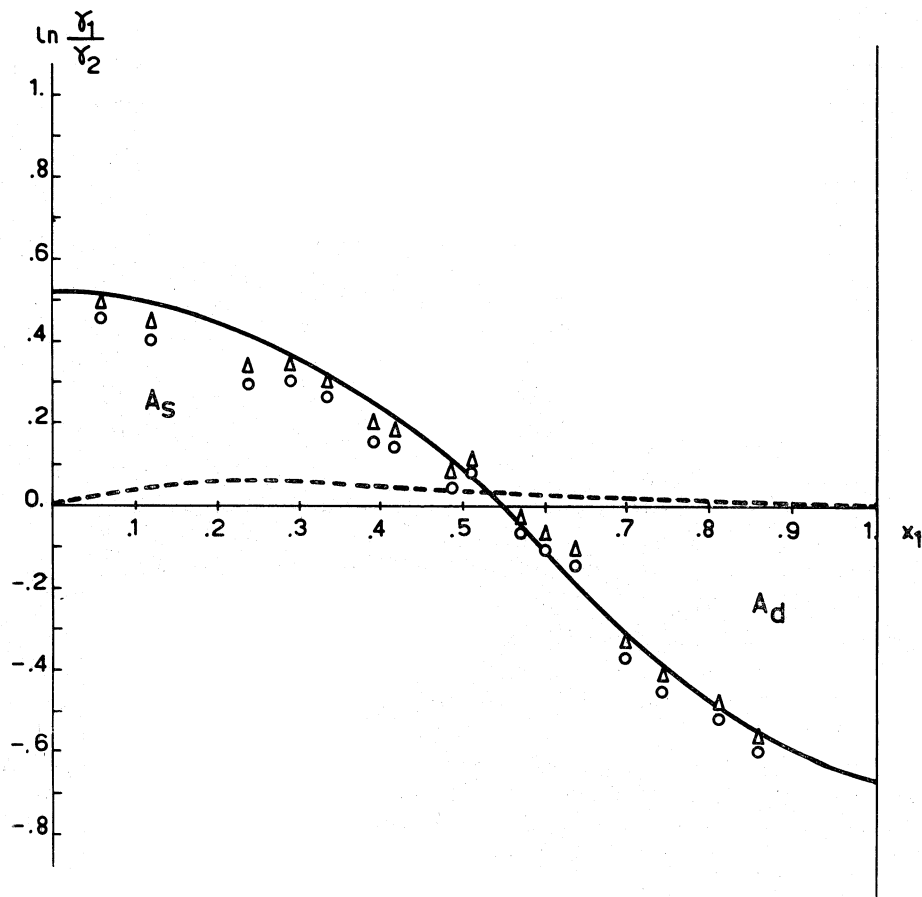


Fig. 4. - Andamento del rapporto  $\ln (\gamma_1/\gamma_2)$  in funzione di  $x_1$ .

O: valori calcolati con l'equazione (15);  $\Delta$ : valori calcolati con l'equazione (1).  
La curva tratteggiata si riferisce al termine correttivo  $-(h_m/RT^2)(\partial T/\partial x_1)_p$ ; la curva a tratto continuo interpola i dati  $\Delta$  con la correzione espressa dalla curva tratteggiata.

Nel caso dei dati ricavati dall'equazione (15) tale rapporto ammonta a 16, mentre nel caso dei dati ricavati dall'equazione (1) vale 5,2. Effettuando su questi ultimi dati la correzione espressa dal secondo addendo al primo membro della (17) lo scarto percentuale assume il valore  $R = 2,7$  dell'ordine cioè dell'errore sperimentale.

TABELLA IV.

*Fattore correttivo per la consistenza termodinamica di dati non isotermi.*

$x_1$	$t^\circ\text{C}$	$h_m$ (cal/mole)	$-(\partial T/\partial x_1)_P$	$-\frac{h_m}{RT^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_P$
0,05	111,6	71,77	94,257	$230,84 \times 10^{-4}$
0,10	107,0	131,57	80,248	$369,06 \times 10^{-4}$
0,20	99,3	239,23	69,299	$603,73 \times 10^{-4}$
0,30	93,4	327,74	50,120	$617,28 \times 10^{-4}$
0,40	89,0	372,00	34,172	$489,28 \times 10^{-4}$
0,50	86,1	394,73	25,001	$386,10 \times 10^{-4}$
0,60	83,9	391,14	20,035	$310,47 \times 10^{-4}$
0,70	82,4	367,22	13,855	$203,27 \times 10^{-4}$
0,80	81,3	308,61	9,976	$123,79 \times 10^{-4}$
0,90	80,4	184,21	7,199	$53,58 \times 10^{-4}$
0,95	80,1	107,65	5,149	$22,43 \times 10^{-4}$

Notiamo infine la notevole differenza esistente tra i valori di  $\gamma_{il}$  calcolati tramite la (1) e tramite la (15) in cui si considerano ideali i componenti puri, gassosi e liquidi, ed ideale la fase vapore. A tale fatto forse più che alla correzione espressa nell'equazione (17) si deve talvolta imputare la mancanza di consistenza termodinamica per misure non isoterme.

Il presente lavoro è stato eseguito col finanziamento del Comitato Nazionale delle Ricerche.

Ringraziamo il Dott. C. Cavenaghi per le misure calorimetriche.

## SIMBOLI

1	indice per il benzene
2	indice per l'etilendiammina
$i, j$	indici per generici componenti
$n$	indice per una generica prova sperimentale
$x_i, x_j$	frazioni molari in fase liquida
$y_i, y_j$	frazioni molari in fase vapore
$t$	temperatura in gradi centigradi
T	temperatura in gradi Kelvin
$\gamma_{il}$	coefficiente di attività in fase liquida valutato alla temperatura T e composizione $x_i, x_j \dots$ del sistema

$\Phi_{iv}$	coefficiente di fugacità del sistema per la fase vapore valutato alla temperatura T e alla composizione $y_i, y_j, \dots$ del sistema, ad una pressione totale P o tensione di vapore $p_i^0$ secondo le indicazioni
$p_i^0$	tensione di vapore del componente $i$ puro valutata alla temperatura T del sistema
$v_{il}$	volume molare del componente $i$ liquido puro
P	pressione totale del sistema
$B_{ii}$	secondo coefficiente del viriale per le interazioni $i-i$
$B_{ij}$	secondo coefficiente del viriale per le interazioni $i-j$
$q_m$	calore di mescolamento
$h_m$	entalpia di mescolamento ( $h_m = -q_m$ ).

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] N. P. MARKUZIN e V. F. PLEKHOTKIN, «Zhur. Fiz. Khim.», 36, 1973 (1962).
- [2] E. HÁLA, J. PICK, V. FRIED e O. VILÍM, «Vapour Liquid Equilibrium» 2ª Ediz.-Pergamon Press 1967.
- [3] T. E. SMITH e R. F. BONNER, «Ind. Eng. Chem.», 41, 2867 (1949).
- [4] V. RAGAINI e C. CAVENAGHI, lavoro da pubblicare.
- [5] S. CARRÁ, V. RAGAINI e L. ZANDERIGHI, *Operazioni di trasferimento di massa. Principi chimico-fisici ed applicazioni*. Manfredi Editore-Milano; in corso di stampa.
- [6] K. S. PITZER e R. F. CURL JR., «J. Am. Chem. Soc.», 79, 2369 (1957).
- [7] J. M. PRAUSNITZ, C. A. ECKERT, R. V. ORYE, J. P. O'CONNEL, *Computer calculation for multicomponent vapor-liquid equilibria*. Prentice-Hall 1967.
- [8] A. L. LYDERSEN, *Estimation of critical properties of organic compounds*, Coll. Eng. Univ. Wisconsin, Eng. Expt. Sta. Rept. 3-Madison, Wis. April 1955.
- [9] TABELLE A. P. I., *Selected values of Physical and Thermodynamic properties of Hydrocarbons and related Compounds*, Carnegie Press 1953.
- [10] LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte and Funktionen*. Springer-Verlag 1960-Berlino.
- [11] W. HIEBER e A. WÖRNER, «Z. Elektrochem.», 40, 252 (1934).