正庚烷-正辛烷、正辛烷-异辛烷体系蒸汽压测定

韩布兴* 阎海科 胡日恒

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

关键词: 正庚烷-正辛烷 正辛烷-异辛烷 蒸汽压

纯液体和混合液体蒸汽压数据是重要的物理化学参数。文献中对正庚烷-正辛烷、正辛烷-异辛烷(2,2,4-三甲基戊烷)两混合体系的蒸汽压已有报导^[1-4],但在55℃以下的数据十分缺乏。本文在20.0℃、39.6℃、55.0℃温度下系统地测定了这两个体系的蒸汽压。

本文首先设计一套测定溶剂蒸汽压装置,详见图1。图中虚线包围部分固定在一不锈钢支架上。此支架和装置可一起从恒温水槽中取出。在恒温槽中,汞柱与地面垂直。实验过程中,恒温槽的温度波动不超过 $\pm 0.03^\circ\text{C}$,温度测量误差不大于 0.05°C 。正庚烷、正辛烷、异辛烷是北京化工厂生产的分析纯试剂。实验前均进行精馏纯化。气相色谱分析表明,纯化后正庚烷、正辛烷、异辛烷的纯度(质量百分数)分别为99.7%、99.6%和99.4%。

图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the apparatus

- A) thermostat, B) flask 1, C) stopcock 1,
D) fitting 1, E) stopcock 3, F) flask 2,
G) mercury, H) stopcock 4, I) stopcock 2,
J) to vacuum meter, K) to vacuum system
L) fitting 2, M) stopcock 5

现以正庚烷-正辛烷体系为例简述实验步骤。把适当量已初步脱空气的正庚烷和正辛烷分别放入容器 2(F) 和容器 1(B)。然后按图 1 装好,并确保水银柱垂直。恒温槽的温度控制在 20.0℃。依次打开活塞 4(H)、2(I)、1(C)、5(M),起动真空系统(K)和容器 1(B)中的搅拌器,使正辛烷中残留的空气不断逸出。约半分钟后,关闭活塞 1(C)。待真空计的读数小于 7 帕斯卡(Pa)后,关闭活塞 2(I)和活塞 4(H)。打开活塞 1(C)。不断用游标卡尺测量两水银柱的高度差(测量误差小于 27 Pa)。如果其数值不再随时间变化,说明体系温度已恒定。再

表1 正庚烷-正辛烷 正辛烷-异辛烷混合溶剂蒸汽压, kPa

Table 1 Vapour pressure of *n*-heptane-*n*-octane and *n*-octane-2,2,4-trimethylpentane systems, kPa

x_1	exp.	ref.	$P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0)x_1$	x_1	exp.	ref.	$P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0)x_1$
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆ (1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (2)				<i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (1)- <i>iso</i> -C ₈ H ₁₈ (2)			
20.0°C							
0.000	1.39	1.40	1.39	0.000	5.13	5.15	5.13
0.225	2.14	—	2.14	0.167	4.51	—	4.51
0.242	2.24	—	2.20	0.267	4.16	—	4.13
0.465	2.84	—	2.94	0.314	3.97	—	3.96
0.518	3.19	—	3.12	0.537	3.13	—	3.12
0.641	3.56	—	3.53	0.594	2.92	—	2.91
0.780	3.99	—	3.99	0.625	2.81	—	2.79
1.000	4.72	4.73	4.72	0.745	2.33	—	2.34
				0.793	2.17	—	2.16
				1.000	1.39	1.40	1.39
39.6°C							
0.000	4.07	4.06	4.07	0.000	12.77	12.74	12.77
0.225	5.89	—	5.89	0.167	11.41	—	11.32
0.242	6.08	—	6.03	0.267	10.53	—	10.45
0.465	7.83	—	7.83	0.314	10.12	—	10.04
0.518	8.21	—	8.26	0.537	8.20	—	8.10
0.641	9.31	—	9.25	0.594	7.59	—	7.60
0.780	10.44	—	10.37	0.625	7.41	—	7.33
1.000	12.15	12.12	12.15	0.745	6.36	—	6.29
				0.793	5.92	—	5.87
				1.000	4.07	4.07	4.07
55.0°C							
0.000	8.35	8.43	8.35	0.000	23.52	23.72	23.52
0.225	11.77	—	11.66	0.167	21.23	—	20.99
0.242	11.93	—	11.91	0.267	19.67	—	19.47
0.465	15.19	—	15.19	0.314	18.91	—	18.76
0.518	15.98	—	15.97	0.537	15.81	—	15.37
0.641	17.85	—	17.77	0.594	14.77	—	14.51
0.780	19.89	—	19.82	0.625	14.21	—	14.04
1.000	23.05	23.09	23.05	0.745	12.35	—	12.22
				0.793	11.71	—	11.49
				1.000	8.35	8.43	8.35

脱空气,重复上述步骤,直至所测数值与脱气时间无关,这说明溶解的空气已完全脱掉或量已很少,对蒸汽压测定已无影响。最后所测数值为正辛烷在此温度下的蒸汽压。关闭活塞1(C),对容器2(F)中的正庚烷也同样脱气并测量其蒸汽压。然后关闭活塞3(E),将装置从恒温槽中取出。从接头1(D)处取下容器1(B),称重后再装好。抽真空至绝对压力小于7Pa。关闭活塞5(M)。从接头2(L)处取下此接头以下部分。打开活塞1(C)和活塞3(E)。把适量正庚烷从容器2(F)倒入容器1(B)与正辛烷混合。关闭活塞1(C)、活塞3(E)。取下容器1(B),称重后装好。将装置放入恒温槽。打开活塞5(M)并抽真空。关闭活塞2(I)和活塞4(H),打开活塞1(C)。平衡后水银柱的高度差为容器1(B)中混合溶剂的蒸汽压。溶剂组成根据混合前后此容器中溶剂的重量计算。升高温度测量此组成时其它两个温度下的蒸汽压。然后,重复上述步骤,测量其它组成混合溶剂的蒸汽压。

由上述实验步骤可知,混合溶剂是两种溶剂脱空气后在无空气条件下配成的,其组成可根据重量准确计算。在本实验条件下,液相组成与体系内的总组成有微小差别,本文对此进行了校正。本文也将温度对水银密度的影响作了校正。

表1中列出了20.0℃、39.6℃、55.0℃温度下正庚烷-正辛烷、正辛烷-异辛烷两个混合体系的蒸汽压。表中 x_i 、 P_i^0 分别为液相中组份1的摩尔分数和纯溶剂*i*的蒸汽压。对于这三个纯溶剂的测定。本文值与手册值^[5]一致(见表1)。

表1中的数据表明,在20—55℃范围内,正庚烷-正辛烷体系基本符合拉乌尔定律。在55.0℃温度下显示微小正偏差。对于此体系,20.0℃、39.6℃温度下的数据尚未见报导。Kudryavtseva等人^[4]报导了55.0℃温度下该体系的汽-液平衡数据。本文所测偏差的类型与他们所测结果相同,但偏差程度较小。在20.0℃温度下,正辛烷-异辛烷体系基本属理想溶液。但在39.6℃、55.0℃温度下呈正偏差。偏差程度大于正庚烷-正辛烷体系。

参 考 文 献

- 1 Leslie E H, Carr A R. *Ind. Eng. Chem.*, 1925, 17, 810
- 2 Bromiley E C, Quiggle D. *Ind. Eng. Chem.*, 1933, 25, 1136
- 3 Beatty H A, Calingaert G. *Ind. Eng. Chem.*, 1934, 26, 504
- 4 Kudryavtseva L S, Viit H, Eisen O. *Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Keem. Geol.*, 1971, 20 (4), 292
- 5 Dean J A. *Handbook of Chemistry*, 11th Ed. New York, McGRAW-HILL Press, 1972, Section 10, P37—42

VAPOUR PRESSURE OF *n*-HEPTANE-*n*-OCTANE AND *n*-OCTANE-*iso*-OCTANE BINARY MIXTURES

Han Buxing* Yan Haike Hu Riheng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, China 100080)

ABSTRACT

Vapour pressures of *n*-heptane-*n*-octane and *n*-octane-*iso*-octane(2,2,4-trimethyl-pentane) binary systems have been determined at 20.0℃, 39.6℃, and 55.0℃. These two systems are nearly ideal solutions at lower temperatures. But they show small positive deviation from Raoult's law at higher temperatures.

Keywords: *n*-Heptane-*n*-octane, *n*-Octane-*iso*-octane, Vapour pressure