

二组分系统的压缩系数和热压力系数

文晓林* 何家骏

(兰州大学化学系, 兰州 723000)

关键词: 苯 正己烷 环己烷 压缩系数 热压力系数

热压力系数 $(\partial p / \partial T)_V$ 是液体的一个重要性质, 它与液体的许多性质有直接的联系。如它与液体内压 $(\partial U / \partial V)_T$ 之间的关系为

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

而内压又是液体最基本的性质之一, 故热压力系数的测量是了解液体性质的重要实验工作。Daniel^[1] 在 101.33—202.65 kPa 下测量了苯和氯仿等纯物质液体的热压力系数, Diaz Peña^[2] 在 3039.75 kPa 下测量了一些二组分溶液的热压力系数。对于低压下二组分系统的热压力系数的研究, 前人工作甚少, 国内尚无这方面的报导。

在一定温度和压力范围内, 对二组分系统的摩尔体积进行测量, 找出温度、压力和组成对摩尔体积的影响, 计算超额体积、压缩系数和热压力系数, 可提供二组分溶液系统内部相互作用的信息。为此, 本文对苯-环己烷和苯-正己烷两个系统进行了研究。

1 实验部分

所用仪器的构造如图 1, 是在郑国康和吉瑞芝^[3] 等人用于测量溶液超额体积的连续稀释型膨胀仪的基础上修改而成的。本仪器所做修改是 (1) 由于液体的体积随压力变化很小, 而实验又是在压力较小的情况下进行的, 为减小误差, 本文选用内径很小的毛细管做为 C 管。(2) 由于注射器长针头不能插入该毛细管中, 故在 C 管上端加一小段普通玻璃管作为小汞杯, 再配一局部加热装置, 这样就可很方便地将 C 管中的汞面调到可读高度, 多余的汞从汞杯中取出并准确称量。(3) 本仪器的 C 管内径很小, 而一般溶液的混合超额体积都较大。为此, 除加长 C 管还须减小 B 球中所装组分 2 的

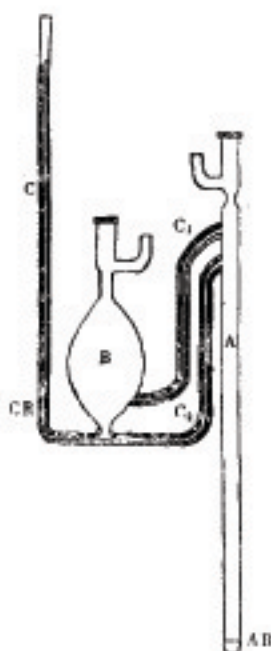


图 1 连续稀释型膨胀计
Fig. 1 Continuous-dilution dilatometer

1991-05-27收到初稿, 1991-11-24收到修改稿。

量, 以使总混合超额体积不至于过大而影响测量。因此本仪器完全去掉原普通膨胀计的A球, 直接用A管标定加入B球中组分的量。

本仪器在组接前要校准各毛细管, 在组接后加以复核, 并校准仪器的其它部件。校准结果为: A管内径0.409cm, C₁管内径0.0768cm, C₂管内径0.0636cm, C管内径0.0386cm, B球体积38mL, B球内径4.5cm, A管长25cm, C管长35cm。膨胀计体积V₀(mL)随温度t(°C)的微小变化符合下式

$$V_0 = 52.299 + 8.75 \times 10^{-4}t - 5.89 \times 10^{-6}t^2$$

仪器的A、B管口均用聚四氟乙烯螺口活塞封闭, 进出物料很方便。在300kPa压力下加压数小时未发现漏气。当装入液体及汞后, 压力从90kPa加到250kPa, 再降回90kPa时, C管中汞面高度也回到原来的位置, 未发现改变。所有测定均在250kPa以下压力范围内进行。对于不同的液体C管中汞面高度变化为6~10cm, 相当于体积变化 $7 \times 10^{-3} \sim 12 \times 10^{-3}$ mL。

实验中系统加压是在仪器C管口套一聚四氟乙烯空心螺栓, 螺母与压力系统连接, 加压前后可以很方便地从仪器上装卸。一定压力的洁净空气经稳压后由C管进入, 对系统加压, 压力由上海自动化仪表四厂产的精密压力表读数, 最小刻度为1.98kPa。该表经过汞压差计校准后使用, 汞压差计亦作过重力校正和温度校正。

实验中液体体积要求准确测到 $0.001 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$, 为在测量中严格控制温度, 设置了由双层水浴外加绝热箱构成的恒温装置, 内层水浴由微调加热器和贝克曼温度计控温, 精度可达 $\pm 0.002 \text{ K}$ 。

每次混合均在水浴中进行, A管和C管汞面相对基准线的高度由测高仪读出。由A管汞面的变化可以计算由A管进入B球的组分1的量, 得到组分1在B球中与组分2混合后溶液的浓度。由C管汞面的变化可以得到各不同温度、压力和浓度下液体的体积, 由此可以计算溶液的等温压缩系数和热压力系数。

实验所用试剂, 苯和环己烷为北京化工厂分析纯试剂。苯用浓硫酸洗涤, 以除去不饱和烃及噻吩, 用去离子水洗涤, 再用无水氯化钙、金属钠干燥。环己烷用1:2的浓硝酸和浓硫酸混合液洗涤, 除去芳烃, 用去离子水洗涤, 再用质量分数10%的Na₂CO₃溶液洗后用去离子水洗, 以无水氯化钙、金属钠干燥。正己烷为杭州炼油厂分析纯试剂。用质量比为58:25:17的浓硫酸、浓硝酸和水的混合液与等体积的正己烷一起振荡8小时, 分去酸层, 再用浓硫

表1 纯组分等温压缩系数 ($\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$)

Table 1 The isothermal compressibility ($\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$) of pure component

pure component	T/K	$\kappa \times 10^{10} \text{ Pa}^{-1}$	
		$\kappa_{\text{exp.}} \times 10^{10}$	$\kappa_{\text{ref.}} \times 10^{10}$
benzene	288.15	8.7	—
	293.15	9.4	9.41 ^[1]
	298.15	9.9	9.57 ^[1]
	303.15	10.1	10.13 ^[1]
	308.15	10.3	10.28 ^[1]
n-hexane	288.15	14.7	—
	293.15	15.8	15.97 ^[1]
	298.15	16.9	16.87 ^[1]
	303.15	18.0	—
	308.15	19.0	18.71 ^[1]
cyclohexane	288.15	9.9	—
	293.15	10.8	10.74 ^[1]
	298.15	10.8	10.95 ^[1]
	303.15	11.5	—
	308.15	12.0	11.86 ^[1]

酸、去离子水洗,用无水氯化钙干燥。所有试剂经上述纯化处理后,均用高效精馏柱精馏,再用活化的5A分子筛干燥放置,使用前减压回流除气,在298.15K下测得苯、环己烷和正己烷的密度分别为0.87340、0.77362和0.65499 g·cm⁻³,与文献值(0.87360^[4]、0.7736^[5]和0.65472^[4])吻合。

用本仪器测量了288.15,293.15,298.15,303.15和308.15K下苯(1)-环己烷(2)和苯(1)-正己烷(2)两系统的摩尔体积随压力和浓度的变化,据此求出两系统在不同温度下的等温压缩系数。经光滑化处理后,相同浓度不同温度下两系统的等温压缩系数及由此计算出的热压力系数列于表1和表2。

2 结果与讨论

表2 苯(1)-环己烷(2)和苯(1)-正己烷(2)体系的 κ 和 $(\partial p/\partial T)_V$

Table 2 The κ and $(\partial p/\partial T)_V$ of benzene(1)-cyclohexane(2) and benzene(1)-n-hexane(2) system

x_1	T/K	$\kappa \times 10^{10}/\text{Pa}^{-1}$	$(\partial p/\partial T)_V \times 10^{-4}/\text{Pa} \cdot \text{K}^{-1}$	T/K	$\kappa \times 10^{10}/\text{Pa}^{-1}$	$(\partial p/\partial T)_V \times 10^{-4}/\text{Pa} \cdot \text{K}^{-1}$
benzene-cyclohexane				benzene-n-hexane		
0.2	288.15	9.7	12.0	288.15	13.9	10.1
	293.15	10.6	11.9	293.15	14.9	9.4
	298.15	10.8	10.8	298.15	15.9	8.8
	308.15	11.7	10.0	303.15	16.9	8.3
				308.15	17.7	7.9
0.4	288.15	9.5	11.8	288.15	12.9	10.4
	293.15	10.3	10.8	293.15	13.8	9.7
	298.15	10.6	10.6	298.15	14.7	9.1
	308.15	11.4	9.8	303.15	15.6	8.6
				308.15	16.3	8.2
0.5	288.15	9.4	12.1	288.15	12.3	10.7
	293.15	10.2	11.1	293.15	13.2	9.9
	298.15	10.4	10.8	298.15	14.1	9.3
	308.15	11.2	10.0	303.15	14.8	8.7
				308.15	15.5	8.5
0.6	288.15	9.2	12.4	288.15	11.7	11.0
	293.15	10.1	11.4	293.15	12.6	10.2
	298.15	10.2	11.2	298.15	13.4	9.6
	308.15	11.1	10.4	303.15	14.0	9.2
				308.15	14.6	8.8
0.8	288.15	9.0	13.2	288.15	10.3	12.0
	293.15	9.8	12.2	293.15	11.2	11.1
	298.15	9.9	12.0	298.15	11.8	10.5
	308.15	10.7	11.1	303.15	12.3	10.1
				308.15	12.6	9.8

由表1看出,纯液体的等温压缩系数及其随温度的变化与文献值符合良好。由表2看出,溶液的等温压缩系数随温度的变化与纯液体有相似的规律。溶液的等温压缩系数随浓度的变

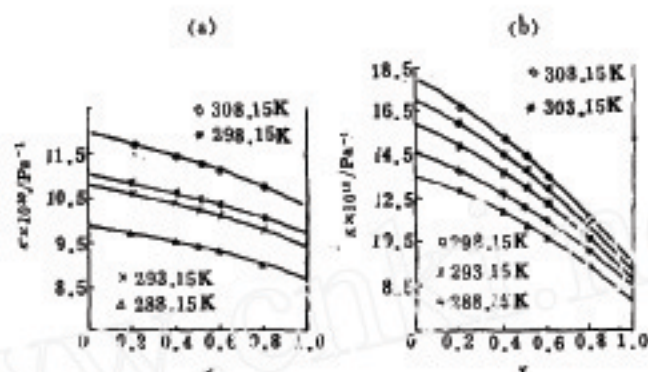


图2 不同温度下等温压缩系数与组成的关系
Fig.2 Plots of isothermal compressibility versus composition at different temperatures
(a) benzene-cyclohexane, (b) benzene-n-hexane

化规律如图2所示, 它们服从下列关系

$$\kappa = \kappa^0 + bx + cx^2 + dx^3$$

式中 $\kappa(\text{Pa}^{-1})$ 为给定温度下溶液的等温压缩系数, 其值随溶液的摩尔分数 x 变化, κ^0 为纯组分2的等温压缩系数, b 、 c 和 d 均为与浓度无关的常数。对于苯-正己烷系统, 这些常数随温度升高而减小, 其变化有较好的规律性。对于苯-环己烷系统, 这些常数随温度变化很小, 由表2看出, 溶液的热压力系数随温度及浓度的变化也具有一定的规律性, 其变化与溶液的等温压缩系数随温度和浓度的变化相反。

实验的主要误差由温度、压力和溶液浓度的测量引起, 其中温度和压力测量所产生的误差较为显著, 若温度的测量误差为 $\pm 0.002\text{K}$ 时, 引起系统的等温压缩系数的误差为 $\pm 3\%$, 若压力的测量误差为 $\pm 2\text{kPa}$ 时, 引起系统等温压缩系数的误差为 $\pm 1.5\%$, 则由于温度、压力和溶液浓度的测量误差引起系统的等温压缩系数和热压力系数的误差为 $\pm 5\%$ 。

综上所述, 本文介绍的方法可以用于测量溶液的浓度、温度和压力对溶液摩尔体积的影响, 由此得出溶液的等温压缩系数、热压力系数及内压与溶液浓度和温度的关系。

参 考 文 献

- 1 Daniel Tyrer. *J. Chem. Soc.*, 1913, 105: 1675
- 2 Diaz Pena M, Mogliashan M L. *Trans. Faraday Soc.*, 1961, 57: 1511
- 3 吉瑞芝, 硕士论文, 兰州: 兰州大学, 1986
- 4 Purna Chandra Rao K, Reddy K S. *Fluid Phase Equilibria*, 1988, 41: 303
- 5 Burkal R K, Richard A J. *J. Chem. Thermodyn.*, 1975, 7: 271
- 6 Staveley L A K, Tupman W J. *Trans. Faraday Soc.*, 1955, 51: 323
- 7 Holder G A, Walley E. *Trans. Faraday Soc.*, 1962, 58: 2095
- 8 Gibson R E, Kincaid J F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60: 511
- 9 Blinowska A, Brostow W. *J. Chem. Thermodyn.*, 1975, 7: 787

THE ISOTHERMAL COMPRESSIBILITY OF BINARY SYSTEMS

Wen Xiaolin* He Jiajun

(Department of Chemistry, Liaohua University, Liaohua 730000)

ABSTRACT

The molar volumes were determined for the binary mixtures such as benzene-cyclohexane and benzene-*n*-hexane at 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 and 308.15K and 250kPa. For these binary systems, their pressure coefficients have been calculated. The isothermal compressibility of pure liquid coincided well with those from previous measurements.

Keywords: Benzene, *n*-Hexane, Cyclohexane, Isothermal compressibility, Pressure coefficient