

В. ЖАРОВ, ТАТЬЯНА ВИТМАН, ХЕЛЛЕ ВИЙТ, Л. КУДРЯВЦЕВА

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА НАД ЖИДКОСТЬЮ

В настоящем сообщении изложен метод определения давления пара над жидкостью при постоянной температуре, разработанный для малых количеств исходных веществ и смесей.

Теоретическая часть

Внешнее давление на жидкость в приборе (см. рисунок) уравновешивается в капилляре следующим образом:

$$P = P_{\text{ст}} + P_0 + P_{\text{в}}, \quad (1)$$

где P — давление в системе,

$P_{\text{ст}} = \frac{d_{\text{ж}}}{d_{\text{Hg}}} \cdot h$ — давление столба жидкости в капилляре, равное произведению отношения плотностей жидкости и ртути на высоту столба жидкости,

P_0 — давление насыщенного пара при данной температуре,

$P_{\text{в}}$ — парциальное давление воздуха, оставшегося в капилляре.

Прибор калибруется по жидкости, давление пара которой при данной температуре известно.

Для двух уровней указанной жидкости в капилляре можно записать два уравнения типа (1):

$$P_{\text{в}}^1 = P^1 - P_{\text{ст}}^1 - P_0 \quad \text{и} \quad P_{\text{в}}^2 = P^2 - P_{\text{ст}}^2 - P_0, \quad (2)$$

в которых индексами 1 и 2 обозначены величины, определенные для первого и второго уровня столба жидкости в капилляре. Из уравнений (2) можно рассчитать значения $P_{\text{в}}^i$. Исключив из (2) P_0 , получим

$$P_{\text{в}}^2 - P_{\text{в}}^1 = \Delta P_{\text{в}} = (P^2 - P^1) - (P_{\text{ст}}^2 - P_{\text{ст}}^1). \quad (3)$$

С другой стороны, считая воздух идеальным газом, можем записать для двух уровней в капилляре

$$P_{\text{в}}^1 \cdot V^1 = P_{\text{в}}^2 \cdot V^2, \quad (4)$$

где V^1 и V^2 объемы, занимаемые воздухом и насыщенным паром (отсекаемые столбом жидкости в капилляре) на каждом из двух уровней. Отсюда

$$P_{\text{в}}^1 = P_{\text{в}}^2 \cdot \frac{V^2}{V^1} \quad \text{и} \quad P_{\text{в}}^2 = P_{\text{в}}^1 \cdot \frac{V^1}{V^2}, \quad (5)$$

с учетом которых из левой части уравнения (3) получим

$$\frac{V^1}{V^2} = \frac{\Delta P_n}{P_v^1} + 1 \quad \text{и} \quad \frac{V^2}{V^1} = 1 - \frac{\Delta P_n}{P_v^2}. \quad (6)$$

Отношения объемов, постоянные для данных уровней столбов жидкости в капилляре, используются в дальнейших исследованиях, при которых давление в системе и давление столба жидкости определяются именно для этих двух уровней. Искомая величина P_0 рассчитывается при этом из уравнений

$$P_0 = P^1 - P_{\text{ст}}^1 - P_v^1 \quad \text{или} \quad P_0 = P^2 - P_{\text{ст}}^2 - P_v^2$$

с учетом того, что $P_v^1 = \frac{\Delta P_n}{V^1 - 1}$ и $P_v^2 = \frac{\Delta P_n}{1 - V^2}$.

При этом P^i и $P_{\text{ст}}^i$ определяются из опыта, ΔP_n рассчитывается с помощью уравнения (3), а отношения объемов определены при калибровке прибора.

Экспериментальная часть

На рисунке изображен прибор для измерения давления пара, отвод 4 которого соединен с системой измерения и автоматического регулирования давления. Прибор помещен в стеклянную трубку, по которой циркулирует жидкость из термостата. Температура в приборе контролируется термометром 5. Через отвод 3 в сосуд наливается исследуемая жидкость (~ 2 мл). Путем откачки из капилляра удаляется часть воздуха, место которого при увеличении давления занимает жидкость. При данной температуре и атмосферном давлении в капилляре оставляется такое количество воздуха, чтобы уровень жидкости в нем был несколько выше верхней отметки. Затем путем откачки уровень жидкости устанавливается последовательно у обеих отметок, и после достижения равновесия (20 мин) измеряется давление в системе и высота столба жидкости в капилляре. Для чистого вещества последовательность установления уровня жидкости у обеих отметок не имеет значения, для смеси же целесообразнее устанавливать уровень первоначально у нижней отметки, а затем, повышая давление в системе, — у верхней отметки. Таким путем удастся избежать лишней откачки и уменьшить изменение состава смеси.

В настоящей работе прибор был прокальброван по бензолу и циклогексану при температурах 30, 40, 50°С. Давление в системе измерялось с помощью манометра МЧР-3 с точностью $\pm 0,1$ мм рт. ст. Высота столба жидкости в капилляре определялась катетометром КМ-6. Для поддержания в системе постоянного давления применялся картезианский маностат 7 (см. рисунок).

В табл. 1 и 2 результаты измерения давления паров чистых веществ и бинарных смесей соответственно сравниваются с данными, приведенными в литературе. Состав смесей, изготовляемых по весу, анализиро-

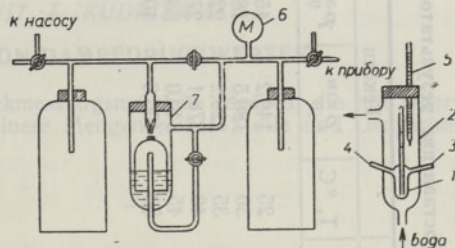


Схема установки для изотермического определения давления пара над жидкостью.

1 — Прибор для измерения давления пара, 2 — стеклянная трубка для термостатирующей жидкости, 3, 4 — отводы, 5 — термометр, 6 — манометр, 7 — маностат.

Таблица 1

Сопоставление результатов измерения давления паров чистых веществ с данными литературы

Ацетон			Гексан			Тиофен			Гептан			Нонан		
$T, ^\circ C$	P_0 изм.	P_0 литг. [1]	$T, ^\circ C$	P_0 изм.	P_0 литг. [2]	$T, ^\circ C$	P_0 изм.	P_0 литг. [3]	$T, ^\circ C$	P_0 изм.	P_0 литг. [2]	$T, ^\circ C$	P_0 изм.	P_0 литг. [2]
25	232,2	230,1	25	149,2	151,2	20	63,0	62,61	35	71,5	73,8	30	5,4	5,84
30	284,8	284,3	30	186,5	187,1	30	100,8	100,5	40	92,8	92,5	40	10,4	10,51
35	349,4	348,2	35	229,2	229,6	40	157,4	155,4	45	116,7	114,9	50	18,5	18,06
40	422,6	423,5	40	278,1	279,5	55	282,4	282,1	50	143,5	141,6	80	73,0	72,71
45	510,9	511,2	45	340,0	337,6	60	340,3	339,2	55	174,1	173,2	90	108,4	108,78
50	611,5	612,8	50	406,6	405,3				100			100	157,1	157,76

Таблица 2

Сопоставление результатов измерения давления паров бинарных смесей с данными литературы

45° C				50° C				55° C					
Ацетон(1) — бензол(2)				Гексан(1) — гептан(2)				Хлороформ(1) — этанол(2)					
b_1	P_0 изм.	P_0 литг. [4]	P_0 изм.	b_1	P_0 изм.	P_0 литг. [5]	P_0 изм.	x_1	P_0 изм.	P_0 литг. [6]	x_1	P_0 изм.	P_0 литг.
0,100	289,0	288,5	170,3	0,100	170,3	170,8	0,0802	0,0802	347,1	346,89	0,141	402,2	402,2
0,200	333,8	334,7	198,0	0,200	198,0	196,8	0,2201	0,2201	468,5	469,41	0,240	483,8	483,8
0,300	370,4	369,5	218,5	0,290	218,5	220,0	0,3445	0,3445	545,2	545,72	0,263	502,3	502,3
0,400	399,7	398,8	249,3	0,400	249,3	249,0	0,3965	0,3965	567,3	569,02	0,365	554,1	554,1
0,500	425,0	424,0	275,8	0,500	275,8	275,5	0,5730	0,5730	624,0	623,67	0,345	617,7	617,7
0,590	442,5	443,5	300,0	0,600	300,0	301,7	0,7269	0,7269	647,0	646,79	0,730	647,3	647,3
0,701	467,3	465,5	326,7	0,700	326,7	327,8	0,8390	0,8390	652,6	653,11	0,845	652,7	652,7
0,801	485,0	482,8	354,0	0,800	354,0	354,8	0,9037	0,9037	650,7	650,38	0,917	649,4	649,4
0,901	498,8	497,4	381,8	0,900	381,8	381,2							

 b_1 — масс. % первого компонента. x_1 — молярная доля первого компонента.

вался после окончания опыта. Наибольшее изменение в составе (до 2 мол. %) наблюдалось в системе хлороформ — этанол. Значения $P_0^{\text{изм}}$ отнесены к конечным концентрациям. Необходимые для сравнения значения $P_0^{\text{изм}}$, соответствующие концентрациям, указанным в работе [6], были получены путем интерполяции из кривой зависимости $P_0=f(x_1)$, построенной по данным, полученным из опыта и приведенным в двух последних столбцах табл. 2.

Из таблиц следует, что расхождение опытных данных с литературными не превышает ± 2 мм рт. ст.

ЛИТЕРАТУРА

1. Holmes M. J., van Winkle M., *Ind. Engng Chem.*, **62**, Nr. 1, 21 A (1970).
2. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. М., 1960.
3. Вейсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э., *Органические растворители*. М.—Л., 1955.
4. Brown I., Smith F., *Aust. J. Chem.*, **10**, Nr. 4, 423 (1957).
5. Smith C. P., Engel E. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, Nr. 9, 2646 (1929).
6. Scatchard G., Raymond C. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1278 (1938).

Институт химии

Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию

20/XI 1970

V. ZAROV, TATJANA VITMAN, HELLE VIIT, L. KUDRIJAVTSEVA

AURURÖHU ISOTERMILINE MÄÄRAMINE

Esitatakse väikeste hulkade puhaste ainete ja segude staatiline aururõhu määramise meetod, mis võimaldab aururõhku määrata täpsusega ± 2 torri.

W. ZAROW, TATJANA WITMAN, HELLE WIIT, L. KUDRIJAWZEWA

ISOTHERMISCHE MESSUNG VON DAMPFD RUCKWERTEN

Es wird eine schnelle statische Dampfdruckmessungsmethode gegeben, die mit einer Genauigkeit von ± 2 Torr arbeitet und für kleinere Mengen reiner Stoffe und Gemische anwendbar ist.