

二甲亚砜+二甲苯异构体的过量体积和表面张力^{*}

潘传荣, 郑秀环, 欧阳钢锋, 杨洋溢, 黄钟奇
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 在 298.15 K 下, 用振动管密度计在全浓度范围内测量了二甲亚砜分别与邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯构成的 3 个二元液体混合物的密度且计算出过量摩尔体积 V^E ; 并用悬滴法测量了此 3 个二元液体混合物的表面张力, 且计算了这 3 个体系的表面张力偏差值。其中, 3 个二元混合物 V^E 和表面张力偏差值均为负值, 在极小值处。

关键词: 表面张力; 密度; 二甲苯; 二甲亚砜

中图分类号: O642.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 03-0046-04

通过测定二元体系的过量体积和表面张力数据可以了解分子间相互作用力的情况。本文测定了二甲亚砜分别与邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯 3 个二元混合物的过量体积与表面张力, 探讨它们之间作用力的差异性, 由此可为高效分离混合二甲苯技术的研究提供参考。之前曾报道了邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯+醇类(异丙醇、叔丁醇、乙醇)^[1,2], 邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯+酮类(丙酮、二丁酮)^[3], 邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯+醚类(异丙醚、叔丁基甲醚)^[4]。

1 实验部分

1.1 试 剂

二甲亚砜: 天津市大茂化学试剂厂, AR; 邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯为 CP, 经精密精馏柱精馏, 取中间馏分。经 PE Auto system XL 气相色谱分析, 二甲亚砜、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯的纯度 (w) 分别为 99.80%、99.99%、99.85%、99.52%。所有试剂均用 0.4 nm 分子筛干燥脱水并存放于干燥器中备用。各试剂在 298.15 K 的密度用 Anton Paar DMA4500 型振动管密度计测定; 表面张力用 Data Physics 公司的 OCA20 接触角/表面张力仪测量。其结果与文献值同列于表 1。

1.2 实验方法

二元液体混合物的摩尔分数浓度用称量法配制, 电子天平称准至 0.000 1 g。

二甲亚砜与邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯共 3 个二元液体混合物在 298.15 K 的过量体积用

表 1 298.15 K 时纯液体的密度和表面张力
Tab 1 Comparison of experimental densities and surface tensions of pure components with literature values at 298.15 K

试剂	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$		$\sigma / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	
	实验值	文献值	实验值	文献值
二甲亚砜	1.09536	1.09556 ^[5]	42.09	42.86 ^[7]
邻二甲苯	0.87605	0.87563 ^[6]	29.38	29.49 ^[6]
间二甲苯	0.85985	0.85986 ^[6]	28.01	28.10 ^[6]
对二甲苯	0.85688	0.85662 ^[6]	27.96	27.76 ^[6]

Anton Paar DMA4500 型振动管密度计测定^[8], 仪器内置恒温精度为 ± 0.01 K。每次测定前用干燥空气和二次蒸馏水对密度计进行校正, 精确至 $1 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 误差为 $\pm 5 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。空气与水的密度测定值, 在 298.15 K 时分别为 $0.00119 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($0.0011843 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3[9]}$), $0.99705 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($0.997044 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3[9]}$)。

表面张力用 Data Physics 公司的 OCA20 接触角/表面张力仪测量。该仪器配备 CCD 摄像头和计算机图像采集处理软件, 专用恒温装置; 采用悬滴法测量液体的表面张力, 测量精度为 $\pm 0.05 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 恒温精度为 ± 0.1 °C。其计算表面张力的公式如下^[10]:

$$\sigma = \frac{g \Delta \rho d_e^2}{H} \tag{1}$$

式中, g 为重力加速度, $\Delta \rho$ 为被测液体与环境的密度差, d_e 为液滴的最大直径, H 是与仪器有关的校正因子。

^{*} 收稿日期: 2004-08-24
基金项目: 国家 973 科技攻关计划资助项目 (G2000026302)
作者简介: 潘传荣 (1981 年生), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 欧阳钢锋, E-mail: cesoygf@zsu.edu.cn
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 结果和讨论

二元液体混合物的过量摩尔体积 $V^E / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{[11]}$

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \tag{2}$$

表面张力偏差值 $\delta / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})^{[11]}$

$$\delta = \sigma - x_1 \sigma_1 - x_2 \sigma_2 \tag{3}$$

V^E 与摩尔分数 x 的数据, 用 Redlich-Kister 方程拟合^[12]

$$V^E = x(1-x) \sum_{i=0}^k A_i (2x-1)^i \tag{4}$$

式 (2)、(3)、(4) 中, x_1 、 x_2 分别为组分 1 和 2 的摩尔分数, M_1 、 M_2 分别为组分 1 和 2 的摩尔质

量, ρ_1 、 ρ_2 为纯组分 1 和 2 的密度, ρ 为溶液的密度, A_i 为方程 (4) 的拟合系数。标准偏差 $S_{V^E} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{[13]}$

$$S_{V^E} = \left[\frac{\sum (V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E)^2}{n_{\text{exp}} - n} \right]^{1/2} \tag{5}$$

式中, V_{exp}^E 是实验值, V_{cal}^E 是由方程 (4) 计算出来的拟合值, n_{exp} 是取点数目, n 是方程拟合系数的数目。

各混合物的密度 ρ 、过量体积 V^E 的实验值列于表 2, 拟合系数列于表 3; 表面张力 σ 、表面张力偏差 δ 的实验值列于表 4; 图 1、2 分别为 298.15 K 时各体系的 V^E-x 、 $\delta-x$ 的实验值及拟合得到的光滑曲线。

表 2 298.15 K 时各体系的密度和过量体积

Tah 2 Densities experimental excess molar volumes for various systems at 298.15 K

体系	x	ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	V_{exp}^E ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$)	x	ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	V_{exp}^E ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$)	x	ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	V_{exp}^E ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$)
x (二甲亚砷) + (1- x) (o -二甲苯)	0.0000	0.87563	0.000	0.3506	0.93061	-0.224	0.6988	1.00505	-0.222
	0.0512	0.88286	-0.063	0.3986	0.93949	-0.239	0.7497	1.01815	-0.194
	0.1003	0.88996	-0.105	0.4484	0.94915	-0.252	0.7979	1.03126	-0.160
	0.1506	0.89747	-0.136	0.5004	0.95968	-0.259	0.8483	1.04587	-0.130
	0.2008	0.90525	-0.163	0.5522	0.97072	-0.260	0.9003	1.06188	-0.094
	0.2531	0.91373	-0.188	0.6005	0.98150	-0.256	0.9493	1.07782	-0.051
x (二甲亚砷) + (1- x) (m -二甲苯)	0.3003	0.92170	-0.204	0.6500	0.99305	-0.242	1.0000	1.09536	0.000
	0.0000	0.85985	0.001	0.3515	0.91776	-0.200	0.6992	0.99795	-0.271
	0.0520	0.86735	-0.037	0.4023	0.92780	-0.222	0.7518	1.01277	-0.255
	0.0978	0.87423	-0.068	0.4515	0.93799	-0.239	0.7992	1.02678	-0.223
	0.1530	0.88289	-0.102	0.5016	0.94893	-0.257	0.8483	1.04219	-0.189
	0.2015	0.89083	-0.129	0.5504	0.96018	-0.273	0.8993	1.05887	-0.125
x (二甲亚砷) + (1- x) (p -二甲苯)	0.2505	0.89921	-0.153	0.6002	0.97218	-0.280	0.9483	1.07598	-0.063
	0.2994	0.90794	-0.174	0.6509	0.98505	-0.279	1.0000	1.09536	0.000
	0.0000	0.85688	0.000	0.3508	0.91586	-0.276	0.6999	0.99733	-0.329
	0.0489	0.86420	-0.065	0.4009	0.92588	-0.296	0.7513	1.01194	-0.304
	0.0973	0.87173	-0.125	0.4494	0.93607	-0.315	0.7987	1.02618	-0.274
	0.1521	0.88047	-0.166	0.5024	0.94779	-0.334	0.8499	1.04243	-0.233
x (二甲亚砷) + (1- x) (p -二甲苯)	0.2001	0.88846	-0.199	0.5513	0.95914	-0.342	0.8988	1.05860	-0.162
	0.2513	0.89734	-0.227	0.6002	0.97113	-0.350	0.9491	1.07652	-0.101
	0.3017	0.90651	-0.254	0.6504	0.98400	-0.346	1.0000	1.09536	0.000

表 3 各体系对于方程(4)的拟合系数 A_i 和标准偏差 S_{V^E}

Tah 3 The coefficients A_i and standard deviation S_{V^E} of the equation (4)

体系	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	S_{V^E} ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
x (二甲亚砷)+ (1- x)(o -二甲苯)	-1.0397	0.1493	0.2534	-0.3855	-0.5303	0.0020
x (二甲亚砷)+ (1- x)(m -二甲苯)	-1.0266	0.6380	-0.3429	-0.3790	0.3913	0.0025
x (二甲亚砷)+ (1- x)(p -二甲苯)	-1.3287	0.5185	-0.3287	-0.3371	-0.2070	0.0039

表 4 298.15 K 时各体系的表面张力和表面张力偏差

Tah 4 Surface tension and deviation in surface tension for various systems at 298.15 K

体系	x	δ (mN·m ⁻¹)	δ (mN·m ⁻¹)	x	δ (mN·m ⁻¹)	δ (mN·m ⁻¹)	x	δ (mN·m ⁻¹)	δ (mN·m ⁻¹)
x (二甲亚砜) + (1- x) (o -二甲苯)	0.0000	29.38	0.00	0.3986	30.11	-4.34	0.7979	34.75	-4.77
	0.1003	29.42	-1.23	0.5004	30.40	-5.34	0.9003	38.20	-2.62
	0.2008	29.60	-2.33	0.6005	31.11	-5.90	1.0000	42.09	0.00
	0.3003	29.77	-3.43	0.6988	32.43	-5.83			
x (二甲亚砜) + (1- x) (m -二甲苯)	0.0000	28.01	0.00	0.4023	28.56	-5.11	0.7992	33.66	-5.60
	0.0978	28.19	-1.20	0.5016	28.78	-6.29	0.8993	37.27	-3.40
	0.2015	28.30	-2.55	0.6002	29.56	-6.90	1.0000	42.09	0.00
	0.2994	28.47	-3.76	0.6992	31.15	-6.70			
x (二甲亚砜) + (1- x) (p -二甲苯)	0.0000	27.96	0.00	0.4009	28.17	-5.46	0.7987	32.96	-6.29
	0.0973	27.97	-1.36	0.5024	28.49	-6.57	0.8988	36.36	-4.30
	0.2001	28.02	-2.77	0.6002	29.00	-7.44	1.0000	42.09	0.00
	0.3017	28.05	-4.17	0.6999	30.57	-7.28			

从图 1 可以看出,在 298.15 K 时,二甲亚砜+邻二甲苯、二甲亚砜+间二甲苯、二甲亚砜+对二甲苯共 3 个二元混合物在全浓度范围内过量体积为负值,在最小值处大小顺序为:邻二甲苯>间二甲苯>

对二甲苯。二甲亚砜是极性分子,存在 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S—}$ 基团,是电子的受体;二甲苯分子中存在着大 π 键,是电子授体,电子受体与电子授体之间形成 $n-\pi$ 配键,属于弱化学作用,从而使他们组成的混合物体积收缩,过量体积呈现负偏差。由于对二甲苯分子属于对称结构,空间位阻较小,更易与二甲亚砜形成强的分子间作用,体积收缩得显著,因而过量体积值在三者中最负。

从图 2 也可看出此 3 个二元混合物的表面张力偏差也均为负值,在等摩尔组成时其大小顺序依然为:邻二甲苯>间二甲苯>对二甲苯。表面张力本质上是分子间相互作用力的体现。处于液体表面的分子与处于液体内部有明显区别,它们所受合力不为零,在气液界面由于气相密度小于内部,造成表面分子受力的不均衡,使得表面上的分子沿表面方向存在侧向引力,即收缩表面的力;换言之,表面张力也即表面分子受到的指向内部的合力,它可以是范德华力的各种成分,氢键或金属键等,这种力的大小随着液体的组成和状态而异,并与所处温度、压力以及共同存在的另一相有关^[14]。二甲亚砜是强极性溶剂,有较强的偶极-偶极作用,表面张力值与沸点值均比邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的高。当二甲亚砜与二甲苯混合时,二甲苯分子更易占据溶液的表面,致使表面张力显著降低。因此,从曲线也可看出,在 x (二甲亚砜)约为 0.7 处表面张力偏差均

达到最低值,大小顺序也为邻二甲苯>间二甲苯>对二甲苯。

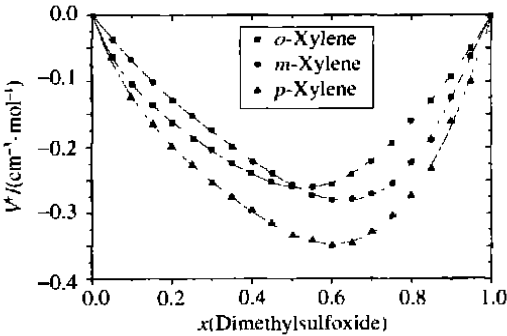


图 1 298.15 K 时二甲亚砜与邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯二元液体混合物的 V^E-x 图
Fig. 1 Excess molar volumes for the binary mixtures at 298.15 K

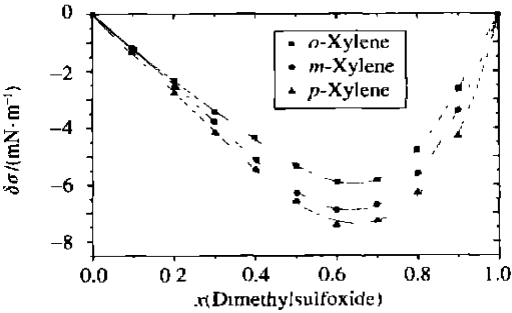


图 2 298.15 K 时二甲亚砜与邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯二元液体混合物的 $\delta\sigma-x$ 图
Fig. 2 Deviation in surface tension for the binary mixtures at 298.15 K

参考文献:

- [1] OUYANG G F, HUANG Z Q, OU J, et al. Excess molar volumes and surface tensions of xylene with 2-propanol or 2-methyl-2-propanol at 298.15 K [J]. J Chem Eng Data, 2003, 48: 195–197.
- [2] 欧阳钢锋, 陆贵增, 杨洋溢, 等. 邻、间、对二甲苯+醇体系的表面张力和黏度[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2004, 43(1): 44–46.
- [3] OUYANG G F, YANG Y, LU S, et al. Excess molar volumes and surface tensions of xylene with acetone or 2-butanone at 298.15 K [J]. J Chem Eng Data, 2004, 49: 330–332.
- [4] OUYANG G F, LU G Z, PAN C R, et al. Excess molar volumes and surface tensions of xylene with isopropyl ether or methyl *tert*-butyl ether at 298.15 K [J]. J Chem Eng Data, 2004, 49: 732–734.
- [5] TADASHI K, TAKANORI M, TAKAYOSHI K. Volumetric study of lysozyme in dimethyl sulfoxide + water solution at 298.15 K [J]. J Chem Eng Data, 2003, 48: 1301–1305.
- [6] Thermodynamic Research Center. TRC databases for chemistry and engineering — thermodynamic tables, version 1998–2 [M]. Texas: Texas A&M University System, 1998.
- [7] LANGE N A. Handbook of chemistry [M]. 15th ed. New York: McGraw Hill Book Co., 1999.
- [8] RIDLICH O, KISTER A. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions [J]. Ind Eng Chem, 1948, 40: 345–348.
- [9] 张向宇. 实用化学手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1986.
- [10] MENKET J, FUNKE Z, MAIER R D, et al. Surface tension measurements on ethene-butene random copolymers and different polypropylenes [J]. Macromolecules, 2000, 33: 6120–6125.
- [11] EULOGIO J, HERMINIO C, LUISA S, et al. Surface tensions, refractive indexes and excess molar volumes of hexane + 1-alkanol mixtures at 298.15 K [J]. J Chem Eng Data, 2000, 45: 862–866.
- [12] WANG H J, ZHU C, CHEN M Z, et al. Excess volumes of (a polar liquid + an aromatic hydrocarbon) at the temperature 298.15 K [J]. J Chem Thermodynamics, 1995, 27: 991–996.
- [13] VISWANATHAN S, ANAND RAO M, PRASAD D. Densities and viscosities of binary liquid mixture of arisoleor methyl *tert*-butyl ether with benzene, chlorobenzene, benzonitrile and nitrobenzene [J]. J Chem Eng Data, 2000, 45: 764–770.
- [14] 朱瑶, 赵振国. 界面化学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 8–9.

Excess Molar Volumes and Surface Tensions of Dimethyl Sulfoxide with Xylene at 298.15K

PAN Chuan rong, ZHENG Xiu huan, OUYANG Gang feng, YANG Yang yi, HUANG Zhong qi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Densities for binary mixtures of (dimethyl sulfoxide + *o*-xylene, dimethyl sulfoxide + *m*-xylene, dimethyl sulfoxide + *p*-xylene) were determined using a vibrating tube densimeter over the entire concentration range at 298.15 K, and excess molar volumes were derived. Surface tensions of these binary mixtures were measured at 298.15 K by the pendant drop method, and the values of the surface tension deviation for these mixtures were also calculated. The values of excess molar volumes or surface tension deviations at 298.15 K are all negative for these three couple binary mixtures.

Key words: surface tension; density; xylene; dimethyl sulfoxide