

邻、间、对二甲苯及乙苯与四氢呋喃的过量体积^{*}

曾兴顺, 欧阳钢锋, 张明艳, 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四氢呋喃分别与邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和乙苯构成二元混合物的过量摩尔体积 V^E 。这 4 个二元混合物的过量体积 V^E 值均为负值, 大小顺序为: 间二甲苯 > 乙苯 > 邻二甲苯 > 对二甲苯。
关键词: 过量体积; 混合二甲苯; 四氢呋喃; 振动管密度计
中图分类号: O642.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 02-0111-03

芳烃化合物与某些溶剂构成混合物热力学性质的研究, 一直是人们感兴趣的课题。人们试图通过混合物的热力学性质与分子间相互作用的力进行关联, 从中寻找芳烃分子与溶剂分子间相互作用的规律, 找出某些定量的关系。由于目前对微观世界还未有足够的认识以及溶液理论的局限性, 混合物的热力学性质与分子间力之间的定量关系还难以建立。但是我们可以从混合物热力学性质的宏观现象中提供分子间相互作用的信息, 应用于分离工程。我们在研究混合二甲苯的特殊分离技术时, 为获得溶剂与混合二甲苯各异构体分子间相互作用的信息, 测定了对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和乙苯与四氢呋喃 (THF) 在 298.15 K 时的二元混合物的过量体积。结果表明, 其过量体积较大, 均为负值。说明 THF 中的氧原子与 C₈ 芳烃各单体分子的大 π 键间有较强的作用, 而且它们之间存在着较大的差异。

1 实验部分

1.1 试 剂 THF: 广州试剂一厂, 化学纯试剂, 经高效精馏柱精馏, 取中间馏分; 邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯均为化学纯试剂, 经高效精馏柱减压精馏, 取中间馏分。所有试剂用 0.4 mm

分子筛干燥并存放于干燥器中备用。经 PE Auto system XL 气相色谱分析, 四氢呋喃、邻二甲苯、对二甲苯、乙苯的摩尔分数 (x) $\geq 99.90\%$; x (间二甲苯) = 99.75%。

各试剂在 298.15 K 时的密度, 用 Anton Paar DMA 4500 型振动管密度计测定, 折光率用 Abbe 折光仪测定, 并与文献值^[1-3] 同列于表 1。

1.2 实验方法 THF 分别与邻、间、对二甲苯及乙苯共 4 个二元体系在 298.15 K 的过量体积用 Anton Paar DMA 4500 型振动管密度计测定^[4], 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 1×10^{-5} g/cm³, 误差为 $\pm 5 \times 10^{-5}$ g/cm³。空气与水的密度测定值 (文献值), 在 298.15 K 时分别为 0.001 18 (0.001 184^[3]), 0.997 04 (0.997 043^[5])。用称重法配制溶液, 用电子天平称准至 0.000 1 g, 浓度误差为 $\pm 0.000 1$ 摩尔分数。

2 结果和讨论

二元体系的过量摩尔体积 V^E 用下式计算^[6]:

$$V^E = \frac{x_1M_1 + x_2M_2}{\rho} - \frac{x_1M_1}{\rho_1} - \frac{x_2M_2}{\rho_2} \quad (1)$$

表 1 298.15 K 时纯液体的密度和折光率
Tab 1 Densities and refractive indexes of pure liquids at 298.15 K

纯液体	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$		n_D	
	实验值	文献值	实验值	文献值
四氢呋喃	0.88199	0.88193 ^[1]	1.4045(293.15K)	1.40474(293.15K) ^[11]
邻二甲苯	0.87583	0.87590 ^[2]	1.5052	1.5054 ^[3]
间二甲苯	0.85976	0.85990 ^[2]	1.4970	1.4972 ^[3]
对二甲苯	0.85667	0.85669 ^[2]	1.4959	1.4958 ^[3]
乙苯	0.86258	0.86264 ^[2]	1.4956	1.4958 ^[3]

^{*} 收稿日期: 2001-10-08;
基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目 (G2000026302); 广东省自然科学基金资助项目 (980315)
作者简介: 曾兴顺 (1976—), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 黄钟奇; E-mail: ceshzu@zsu.edu.cn
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

过量摩尔体积 V^E 与摩尔分数 x 的数据, 用下列方程拟合^[7]:

$$V^E = x(1-x) \sum_{j=0}^k A_j (2x-1)^j \tag{2}$$

式 (1), (2) 中 x_1, x_2 为摩尔分数, M_1, M_2 为摩尔质量, ρ_1, ρ_2 为纯物质的密度, ρ 为溶液的密度, A_i 为方程 (2) 的拟合系数. 标准偏差 σ_{V^E} 采用下式计算

$$\sigma_{V^E} = \left[\sum \frac{(V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E)^2}{n_{\text{exp}} - n} \right]^{1/2} \tag{3}$$

其中, V_{exp}^E 是实验值, V_{cal}^E 是由方程 (2) 计算出来的值, n_{exp} 是取点数目, n 是方程拟合系数的数目.

各体系的密度过量摩尔体积的实验值列于表 2; 图 1 为 298.15 K 时各二元体系的实验值及拟合得到的光滑曲线; 各体系的拟合系数列于表 3.

表 2 298.15 K THF 与混合二甲苯各异构体的过量摩尔体积
Tab 2 The densities, excess molar volumes for tetrahydrofuran and mixed xylenes at 298.15 K

x	$\frac{\rho}{(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})}$	$\frac{V_{\text{exp}}^E}{(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}$	x	$\frac{\rho}{(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})}$	$\frac{V_{\text{exp}}^E}{(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}$	x	$\frac{\rho}{(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})}$	$\frac{V_{\text{exp}}^E}{(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}$
(1-x) THF+ x o-xylene								
0.0495	0.88243	-0.084	0.4007	0.88158	-0.294	0.7012	0.87902	-0.226
0.0991	0.88251	-0.134	0.4490	0.88124	-0.296	0.7457	0.87857	-0.201
0.1505	0.88253	-0.181	0.5006	0.88085	-0.293	0.8014	0.87800	-0.166
0.1966	0.88251	-0.219	0.5508	0.88043	-0.284	0.8481	0.87751	-0.133
0.2483	0.88233	-0.245	0.5975	0.88002	-0.271	0.9004	0.87694	-0.091
0.2995	0.88213	-0.268	0.6480	0.87955	-0.252	0.9519	0.87636	-0.044
0.3507	0.88186	-0.283						
(1-x) THF+ x m-xylene								
0.0491	0.88079	-0.039	0.4009	0.87275	-0.218	0.7012	0.86605	-0.179
0.1020	0.87959	-0.084	0.4448	0.87175	-0.222	0.7519	0.86496	-0.159
0.1502	0.87848	-0.118	0.4994	0.87054	-0.225	0.7991	0.86395	-0.136
0.2003	0.87734	-0.149	0.5498	0.86939	-0.219	0.8481	0.86291	-0.108
0.2491	0.87621	-0.173	0.5993	0.86830	-0.211	0.9003	0.86182	-0.075
0.2999	0.87505	-0.193	0.6463	0.86726	-0.199	0.9502	0.86078	-0.039
0.3507	0.87388	-0.207						
(1-x) THF+ x p-xylene								
0.0525	0.88102	-0.094	0.3876	0.87262	-0.341	0.7017	0.86439	-0.280
0.1012	0.87985	-0.152	0.4463	0.87110	-0.350	0.7342	0.86354	-0.260
0.1469	0.87873	-0.198	0.4966	0.86977	-0.349	0.7965	0.86191	-0.212
0.1987	0.87747	-0.246	0.5498	0.86836	-0.340	0.8517	0.86049	-0.166
0.2498	0.87616	-0.281	0.6022	0.86698	-0.324	0.8819	0.85969	-0.134
0.2985	0.87492	-0.308	0.6395	0.86603	-0.314	0.9509	0.85792	-0.059
0.3375	0.87390	-0.323						
(1-x) THF+ x ethylbenzene								
0.0511	0.88114	-0.058	0.4004	0.87443	-0.244	0.6999	0.86846	-0.201
0.1010	0.88020	-0.099	0.4491	0.87346	-0.249	0.7504	0.86745	-0.176
0.1529	0.87925	-0.141	0.4985	0.87249	-0.251	0.7978	0.86651	-0.150
0.2015	0.87833	-0.173	0.5510	0.87143	-0.244	0.8480	0.86552	-0.118
0.2496	0.87740	-0.198	0.6000	0.87044	-0.233	0.8959	0.86458	-0.084
0.3000	0.87642	-0.219	0.6492	0.86946	-0.219	0.9501	0.86352	-0.040
0.3485	0.87545	-0.233						

表 3 各体系对于方程 (2) 的拟合系数 A_i 、标准偏差

Tab 3 The coefficients A_i and standard deviation ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) of the equation (2)

(1-x) THF+	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ_{V^E}
x o-xylene	-1.1733	-0.2524	0.0126	0.1035	-0.2653	-0.3584	0.002
x m-xylene	-0.8921	-0.0608	-0.0003	-0.0702	0.0565	0.1653	0.001
x p-xylene	-1.3951	-0.1798	-0.0517	0.1613	-0.2227	-0.4319	0.002
x ethylbenzene	-0.9965	-0.1143	-0.0083	0.0561	0.0060	-0.1533	0.001

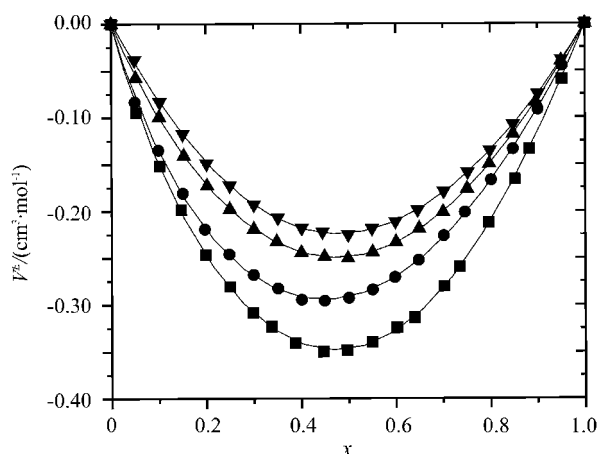


图 1 298.15 K 时 THF 与混合二甲苯各异构体二元混合物的 V^E-x 图

Fig. 1 Excess molar volumes for the binary mixtures at 298.15 K

- (1-x) THF + x p-xylene
- (1-x) THF + x o-xylene
- ▲ (1-x) THF + x ethylbenzene
- ▼ (1-x) THF + x m-xylene

从图 1 可以知道, 在 298.15 K 时 THF 与邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯的过量摩尔体积均为负值。在等摩尔组成时, 由方程 (2) 算出邻、间、对二甲苯和乙苯的 V^E 值分别为: -0.293 , -0.223 , -0.349 , -0.249 。

对于该二元液体混合物过量体积的主要贡献有物理作用、弱化学作用和结构作用。物理作用主要是色散力对 V^E 产生正值的贡献, 邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯以及四氢呋喃都是非极性环状化合物, 物理作用对过量体积正值的贡献是比较小的。二甲苯的各个异构体都有一个苯环大 π 键, 而四氢呋喃可看作是一个环醚, 氧原子上的孤对电

子可以和苯环上的 π 键形成 $n-\pi$ 配键^[1], 形成电荷转移络合物, 这种弱化学作用的结果导致分子间的间距缩小, 对 V^E 产生负值的贡献, 宏观上表现出混合后体积收缩。4 个体系的过量体积都是负值, 说明化学作用对 V^E 的贡献远大于物理作用。在等摩尔组成时, 4 个体系过量体积的不同可以归结为二甲苯异构体之间结构上的不同, 由此导致二甲苯异构体与 THF 分子间的空间位阻和几何匹配产生差异, 空间位阻越大对 V^E 负值的贡献就越小, 间二甲苯空间位阻比邻、对二甲苯和乙苯来说要大, 因此, 在等摩尔组成时, 其与 THF 混合物过量体积顺序为: 间二甲苯 > 乙苯 > 邻二甲苯 > 对二甲苯。

参考文献:

- [1] SURL S K, NAOREM H. Thermodynamic studies of binary mixtures of tetrahydrofuran with some oxygen- and nitrogen-containing solvents; Molar Excess Volumes [J]. J Chem Eng Data, 1987, 32(4): 462-464.
- [2] RIDDICK J A, BUNGER W B, SAKANO T K. Organic solvents techniques of chemistry [M]. 4th ed. New York: Wiley-Interscience, 1986: 48.
- [3] 迪安 J A. 兰氏化学手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [4] 黄钟奇, 刘法强, 陈勇, 等. 桉叶素与三氯甲烷、四氯化碳的过量体积 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 2000, 39(4): 66-69.
- [5] BETTIN H, SPIEWIECK F. Die dichte des wassers als funktion der temperatur nach einfuehrung der internationalen temperaturskala von 1990 [J]. PTB-Mitt, 1990, 100: 195-196.
- [6] MORRONE S R, FRANCESCONI A Z. Excess volumes of (hexane or cyclohexane + propan-2-ol or butan-2-ol) at the temperatures (288.15 K and 298.15 K) [J]. J Chem Thermodynamics, 1996, 28(9): 935-940.

Excess molar volumes of Binary Mixtures of Tetrahydrofuran with *o*, *m*, *p* Xylene and Ethylbenzene at 298.15 K

ZENG Xing shun, OUYANG Gang feng, ZHANG Ming yan, HUANG Zhong qi

(School of Chemistry and Chemical Engineering,

Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The excess molar volumes V^E of {THF + *o* xylene, + *m* xylene, + *p* xylene, + ethylbenzene} were determined in the whole range of composition using a vibrating tube densimeter at 298.15 K. All mixtures exhibit negative values over the entire composition range at this temperature. V^E values at equimolar concentrations of THF with the mixed component follow the order *m* xylene > ethylbenzene > *o* xylene > *p* xylene.

Key words: excess molar volumes; mixed xylenes; tetrahydrofuran (THF); vibrating tube densimeter