

正丁醇-苯固液相平衡及交叉缔合的研究^{*}

车冠全 彭文烈 古喜兰 郑康成

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘 要 测制了正丁醇-苯二元系的固液平衡相图, 它属简单低共熔混合物类相图. 算出体系在 298.15 K 的摩尔超额吉布斯自由能, 其最大值为 1 110 J/mol. 用 Kretschmer-Wiebe 模型进行处理, 得到正丁醇与苯的交叉缔合常数 K_{AB} , 在 298.15 K, 其值为 55.7.

关键词 相图, 固液平衡, 超额吉布斯自由能, KW 模型, 交叉缔合

分类号 O 642.42

直链醇分子由于氢键存在着缔合作用, 前文^[1]测量正丁醇-正十六烷的固液平衡相图, 研究了正丁醇的自缔合, 用 WB 模型处理数据, 得到正丁醇的自缔合常数. 醇与苯环可生成 O-H $\cdots$ π 键, 有交叉缔合作用, 本文拟将这种作用与固液相平衡结合起来, 在全浓度范围内考察 Kretschmer-Wiebe (KW) 模型的适用性. 未见文献报道.

1 实验部分

正丁醇-苯均为分析纯, 经高效蒸馏柱蒸馏提纯, 中间馏分存干燥器备用, 毛细管色谱分析得其摩尔分数纯度分别为 0.997 3 和 0.999 6. 仪器装置和操作方法同文献 [2].

2 结果与讨论

$x\text{C}_4\text{H}_{10} + (1-x)\text{C}_6\text{H}_6$ 全浓度范围的熔点被测定, 其固液平衡相图示于图 1(a). 此为简单低共熔混合物类相图, 低共熔点 182.53 K, 其组成 $x = 0.024$.

2.1 摩尔超额吉布斯自由能的计算

由冷却曲线平台判断, 本研究体系未发现固溶体存在. 按前文^[1]方法算出组分活度系数及体系的摩尔超额吉布斯自由能 G_m^E . 所需苯的量热数据由文献 [3] 查出, 正丁醇量热数据与文献 [1] 相同. 正丁醇-苯体系的 H_m^E 及其与浓度的关系由文献 [4] 得到. 298.15 K 时, $x\text{C}_4\text{H}_{10} + (1-x)\text{C}_6\text{H}_6$ 体系的 G_m^E-x 曲线示于图 1(b), G_m^E 的最大值为 1 110 J/mol, 按文献 [1] 方程 (8) 拟合得方程系数 $C_0 = 2 467.2$, $C_1 = 23 893$, $C_2 = -157 026$, $C_3 = 568 173$, $C_4 = -1 049 655$, $C_5 = 941 794$, $C_6 = -325 259$, 均方根偏差 $S = 15$ J/mol.

本体系的 G_m^E 具有较大正值, 表明体系对 Raoult 定律产生较大的正偏差, 这是由于正

^{*} 国家自然科学基金 (29170168) 资助项目

收稿日期: 1997-09-03 车冠全, 男, 59岁, 教授; 彭文烈现在中山大学生命科学学院工作

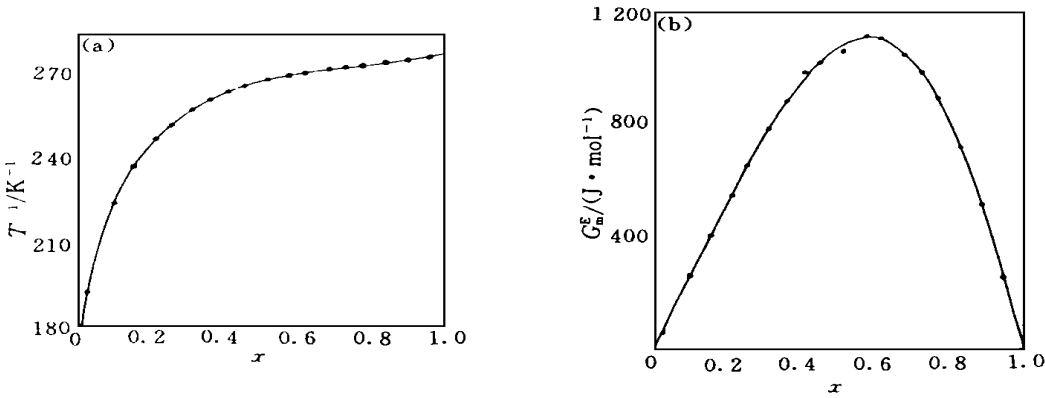


图 1 x $C_6H_6 + (1-x) C_4H_9OH$ 的固液相图 (a)和在 298.15 K 的 G_m^E-x 图 (b)

Fig. 1 Solid-liquid phase diagram for $[x C_6H_6 + (1-x) C_4H_9OH]$ (a) and G_m^E-x at 298.15 K (b)

丁醇与苯形成溶液时, 醇分子的自缔合遭受到破坏所引起. 浓醇区仅是自缔合程度的降低, 稀醇区则是自缔合的解体, 后者对 G_m^E 贡献更大, 图 1(b) 看出 G_m^E 极大值偏向苯.

2.2 交叉缔合常数 K_{AB} 的计算 T/K

组分 A(醇)与组分 B(苯)混合, 醇 A 有自缔合, 苯 B 自身不缔合, 但可与 A 交叉缔合. KW 模型假设 A 的缔合是链式的, 可以无限进行, 醇分子以单体到多种缔合体的形式存在, 各缔合体之间存在着化学平衡, 同时又与苯分子存在着交叉缔合平衡:



KW 引进以下定义的自身缔合平衡常数 K_A 和交叉缔合平衡常数 K_{AB}

$$K_A = \frac{h_{A_2}}{h_A h_A} \cdot \frac{i}{i+1} \quad K_{AB} = \frac{h_{AB}}{h_A h_B} \cdot \frac{i d}{i+d}$$

式中, h 为体积分数, OB 表示单个 B 分子, $d = V_{m,B}^*/V_{m,A}^*$.

根据物料平衡得^[5]:

$$h_A = \frac{h_{A_1}}{(1 - K_A h_{A_1})^2} \left(1 + \frac{K_{AB}}{d} h_B \right) \tag{1}$$

$$h_B = h_{B_1} \left[\frac{1 - (K_A - K_{AB}) h_{A_1}}{1 - K_A h_{A_1}} \right] \tag{2}$$

式中, h_A, h_B 是溶液中组分 A 和 B 的表观体积分数. 考虑到各缔合体分子大小的差异, 假定混合过程无体积变化, K_A 不随链长而变, 各缔合体的混合是无热的, 采用 Flory-Huggins 公式处理溶剂和各缔合体混合所引起的熵效应, 可推出缔合作用对活度系数的贡献, 得^[5]

$$\ln V_A = \ln \frac{h_{A_1}}{h_{A_1}^0} - \frac{h_B}{d} - \frac{h_{A_1}}{1 - K_A h_{A_1}} - \frac{K_{AB} h_B h_{A_1}}{d (1 - K_A h_{A_1})} + \frac{1 + 4K_A - 1}{2K_A} \tag{3}$$

式中, V_A 是醇的活度系数, $h_{A_1}^0$ 是纯组分 A 中单体 A 分子的体积分数,

$$h_{A_1}^0 = \frac{1 + 2K_A - 1 + 4K_A}{2K_A^2}$$

在已知醇的自缔合常数 K_A 的情况下, 联立求解式 (1)~(3), 即可获得交叉缔合常数

K_{AB} , 正丁醇在 298.15 K 的 $K_A = 87.0^{[6]}$.

对于 $x \text{ C}_6\text{H}_6 + (1-x) \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 体系, 当 $x < 0.7$ 时, 算得的 K_{AB} 值基本上保持常数, 平均值为 55.7 (均方根偏差为 4.9), 此即正丁醇与苯在 298.15 K 时的交叉缔合常数. $x > 0.7$ 时, 随着醇浓度的降低 K_{AB} 值迅速减小. 正丁醇与邻、间、对二甲苯有类似的结果^[7], 在 298.15 K 时, K_{AB} 值分别为 53.3, 54.0 和 56.6.

结果表明 KW 模型在醇浓度不是太稀时, 基本适用于这些体系, 在稀醇区则不适用. 另一种解释是在稀醇区, 醇分子与苯环的交叉缔合减弱, 因而导致了 K_{AB} 值的显著降低.

参 考 文 献

- 1 车冠全, 彭文烈, 古喜兰, 等. 正丁醇-正十六烷的固液相平衡与正丁醇的自缔合. 中山大学学报 (自然科学版), 1997, 36 (4): 49~52
- 2 车冠全, 黄钟奇, 云逢存. 乙腈-水的液液、固液相平衡和过量 Gibbs 自由能. 化学学报, 1996, 54: 859
- 3 Ott J B, Goates J R, Grigg R B. Excess volumes, enthalpies, and Gibbs free energies for mixtures of benzene+ *p*-xylene. J Chem Thermodynamics, 1979, 11: 1167
- 4 赵健萍, 戴明. 含醇二元体系热力学性质的研究. 物理化学学报, 1986, 2: 141
- 5 王毅琳. 气液色谱法对含醇体系活度系数的研究: [学位论文]. 兰州: 兰州大学, 1991
- 6 郑国康, 裘利言, 周效贤. 醇类在惰性溶剂中的缔合溶液热力学. 物理化学学报, 1989 (5): 168
- 7 车冠全, 杨洋溢, 云逢存. 正丁醇-邻、间、对二甲苯二元系固液相平衡和过量吉布斯自由能. 石油学报 (石油加工), 1998, 14 (1): 73~76

Solid-Liquid Phase Equilibria and Cross-Association for *n*-Butanol- Benzene

Che Guanquan* Peng Wenlie Gu Xilan Zheng Kangcheng

Abstract Melting temperatures have been measured and the solid-liquid phase diagram was constructed for *n*-butanol- benzene. It is a simple eutectic system. Excess molar Gibbs free energies were calculated at 298.15 K, the largest value is 1110 J/mol. The data were treated with Kretschmer-Wiebe association model. The cross-association constant K_{AB} s have been calculated, the value of K_{AB} for *n*-butanol and benzene is 55.7 at 298.15 K.

Keywords phase diagram, solid-liquid equilibrium, excess molar Gibbs free energy, Kretschmer-Wiebe model, cross-association

* School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China