

正丁醇—正十六烷的固液相平衡 与正丁醇的自缔合^{*}

车冠全 彭文烈 古喜兰 黄钟奇 云逢存

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 测制了正丁醇—正十六烷的固液平衡相图, 属简单低共熔混合物类相图. 计算出体系在 298.15 K 的摩尔过量吉布斯自由能 G_m^E , 其最大值为 $1\,783\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. 用 Wiehe-Bagley (WB) 模型进行处理, 得到正丁醇的自缔合常数 K_A , 298.15 K 正丁醇在正十六烷中 K_A 的值为 118.

关键词 相图, 固液平衡, 过量吉布斯自由能, 正丁醇, 自缔合

分类号 O 642.42

含醇体系溶液热力学研究, 近年来非常活跃, 利用醇烃体系研究醇分子的自缔合, 文献中已有一些报道, 不过多见在稀醇区进行研究^[1]. 本文拟将醇分子的缔合现象与醇烃二元系固液相平衡结合起来, 在全浓度范围内考察醇分子的缔合现象. 文献中未见报道.

1 实验部分

正丁醇 (AR), 经高效精馏柱精馏提纯. 正十六烷 (CP), 经多次结晶提纯. 仪器装置同文献 [2], 由真空系统、样品管搅拌系统和测温系统组成. 温度由一级标准铂电阻温度计 (云南仪表厂) 与 Leeds and Northrup 高精度电阻记录仪 (美国) 联合测定. 铂电阻温度计经厂家校正, 实验前用冰点 (273.15 K)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的转熔点 (305.534 K) 和汞的凝固点 (234.29 K) 对测温系统作过校验, 在实验范围内, 测温准确度为 $\pm 0.03\text{ K}$. 以称重法配制各浓度溶液, 天平称准至 0.0001 g , 用注射器转移液样以避免样品挥发或污染造成误差. 物系熔点由温度—时间加热曲线确定, 液氮作冷冻剂, 熔点测定的准确度为 $\pm 0.05\text{ K}$, 在低共熔点附近加热曲线较陡区域增至 $\pm 0.1\text{ K}$.

2 结果与讨论

$x\text{C}_6\text{H}_{14} + (1-x)\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{OH}$ 全范围的熔点被测定, 其固液平衡相图示于图 1. 此是简单低共熔混合物类相图, 低共熔点的温度为 183.45 K, 组成 $x = 0.0001$.

2.1 摩尔过量吉布斯自由能的计算

活度系数 (V) 和过量吉布斯自由能 (G_m^E) 是溶液的重要热力学性质, 它定量地反映出溶液

* 国家自然科学基金 (29170168) 资助项目

收稿日期: 1996-07-08 车冠全, 男, 58 岁, 教授, 彭文烈现在中山大学生命科学学院

对理想定律的偏差,是化工设计中不可少的热力学数据.固然汽液平衡是获得 G_m^E 常用的方法,对低挥发度体系、对两组分挥发度相差大的体系,汽液平衡测定有困难,此时固液平衡则是测 G_m^E 的好方法.根据公式

$$G_m^E = RT[x_A \ln V_A + (1-x_A) \ln V_B] \quad (1)$$

G_m^E 的计算归结为活度系数 V_A, V_B 的计算.本文研究的体系各个组成的温度-时间冷却曲线均存在低共熔混合物析出的平台,表明不形成固溶体.假如溶液冷冻析出的组分为 A,有

$$\ln a_A' = -\frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^*} \right) + \frac{\Delta a}{R} \ln \frac{T_m}{T_m^*} + \frac{\Delta b}{2R} \left(T_m - T_m^* \right) + \frac{\Delta c}{6R} \left(T_m^2 - T_m^{*2} \right) \quad (2)$$

这里, a_A' 是组分 A 在各浓度溶液 (对应于凝固点温度 T_m) 的活度, T_m^* 为纯 A 凝固点.式 (2) 中热容常数由组分 A 的熔化焓 (ΔH) 和热容 (C) 数据给出,即

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^* = \Delta H_0 + \Delta a T + (1/2) \Delta b T^2 + (1/3) \Delta c T^3 \quad (3)$$

$$\Delta C_{p,m} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 \quad (4)$$

正十六烷的热容常数由文献 [3] 查出.正丁醇的 $\Delta H_0, \Delta a, \Delta b$ 和 Δc 分别为 $-7.638 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $177.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $-128.8 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 和 $28.97 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$ [4].

利用式 (5) 进行积分,将 a_A' 校正为同一参考温度 (298.15 K) 的活度 a_A .

$$\left(\partial \ln a_A / \partial T \right)_p = -H_A^E / RT^2 \quad (5)$$

式中, H_A^E 是组分 A 的偏摩尔过量焓,视它与温度无关,由摩尔过量焓 H_m^E 算出:

$$H_A^E = H_m^E / x_A + x_A (1-x_A) \partial (H_m^E / x_A) / \partial x_A \quad (6)$$

本研究体系 H_m^E 的数据及其与浓度的关系由文献 [5] 查出.

算出 298.15 K 时析出组分 A 在各浓度的活度 a_A 之后,为计算不析出组分 B 的活度系数 V_B ,可将 a_A 换算为它的活度系数 $V_A, V_A = a_A / x_A$,利用 Gibbs-Duhem 公式,从低共熔点开始积分得

$$\ln V_B(x_A) = \ln V_B(x_{\text{eut}}) - \frac{x_A}{1-x_A} \ln V_A(x_A) + \frac{x_{\text{eut}}}{1-x_{\text{eut}}} \ln V_A(x_{\text{eut}}) + \frac{x_A}{x_{\text{eut}} (1-x_A)^2} dx_A \quad (7)$$

x 是指所属溶液的物质的质量分数浓度, x_{eut} 是低共熔点处 A 的物质的质量分数.低共熔点处, A 和 B 都是析出组分,式 (7) 中的 $V_B(x_{\text{eut}})$ 预先由式 (2) 算出.值得注意的是低共熔点两边,析出组分与不析出组分是相互对调的.

为求解方程 (7) 中的积分,将被积函数各点的测定值分段拟合成 x_A 适当的函数,再进行解析积分,用 $\ln V_A = \sum_{i=0}^N a_i (1-x_A)^{-i} \cdot (1-x_A)^2$ 进行拟合,获得满意结果.

有了两组分各浓度的活度系数,依式 (1) 可算出本研究体系在 298.15 K 下各浓度的摩尔过量吉布斯自由能 G_m^E .它与 x 的关系曲线示于图 2, G_m^E 的最大值为 $1.783 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.我们提出

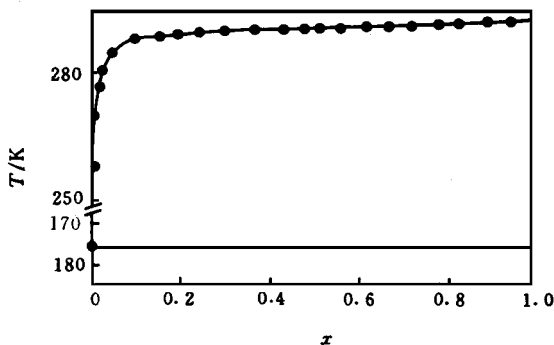


图 1 $x \text{ C}_{16}\text{H}_{34} + (1-x) \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 体系的固液相图

Fig. 1 Solid-liquid phase diagram for $[x \text{ C}_{16}\text{H}_{34} + (1-x) \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH}]$

方程 (8) 作为拟合方程, 用最小二乘法拟合 G_m^E - x 关系, 结果尚好.

$$G_m^E = x(1-x) \sum_{i=0}^n c_i x^i \quad (8)$$

本体系 $x \text{C}_6\text{H}_{14} + (1-x) \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 拟合得方程 (8) 的系数为 $c_0 = 9\,104.7$, $c_1 = -39\,936$, $c_2 = 287\,305$, $c_3 = -979\,543$, $c_4 = 1\,708\,333$, $c_5 = -1\,467\,351$, $c_6 = 492\,652$, 均方根偏差 $s = 14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

利用本文的 G_m^E 与文献 [5] 的 H_m^E , 依式 (9) 计算 TS_m^E , 它与 x 的关系曲线示于图 2.

$$TS_m^E = H_m^E - G_m^E \quad (9)$$

直链醇分子由于氢键作用, 存在自缔合作用, 与烷烃形成溶液, 醇分子自缔合遭破坏, 溶液对 Raoult 定律产生正偏差, 使本体系的 G_m^E 有巨大的正值, 达到了几乎液液分层的程度. TS_m^E - x 曲线为 S 型, 以负值为主, 甚至有较大的负值, 表明本体系 G_m^E 的正值除来自焓因素 (分子间作用力因素) 外, 还来自熵因素 (构型因素).

固液相平衡测定过量吉布斯自由能的误差来自纯组分的热容和熔化焓, 体系的过量焓及熔点测定的偏差, 估计 G_m^E 的测定误差为 $\pm 3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.2 正丁醇自缔合常数 K_A 的计算

组分 A (醇) 与组分 B (烷) 混合, A 有自缔合作用, B 不缔合, 也不与 A 交叉缔合. Wiebe-Bagley (WB) 模型假设 A 的缔合是链式的, 可以无限进行, 醇分子以单体至多种缔合体的形式存在, 各缔合体之间存在着平衡

$$A_i + A_1 \rightleftharpoons A_{i+1}, \quad K_A = h_{A_{i+1}} / (h_{A_i} \cdot h_{A_1}) \quad (10)$$

K_A 是以体积分数表示的自缔合常数. 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 公式来处理溶剂和各缔合体混合所引起的熵效应, 可推得缔合作用对活度系数的贡献, 引入 Hildebrand-Scatchard 作用项作为醇与烷烃的物理相互作用, 可得烷 B 与醇 A 的活度系数分别为

$$\ln V_B = \ln \frac{h_B}{x_B} + 1 - h_B - \frac{d}{K_A} \ln(1 - K_A h_A) + \frac{(W_A - W_B)^2 V_{m,B} h_A^2}{RT} \quad (11)$$

$$\ln V_A = \ln \left[\frac{h_A}{1 + K_A h_A} \times \frac{1 + K_A}{x_A} \right] - \frac{1}{K_A} \ln(1 + K_A h_A) - \frac{h_B}{d} + \frac{1}{K_A} \ln(1 + K_A) + \frac{(W_A - W_B)^2 V_{m,A} h_B^2}{RT} \quad (12)$$

式中, $V_{m,A}$, $V_{m,B}$ 为纯 A 和纯 B 的摩尔体积, h_A , h_B 为溶液中组分 A 和 B 的体积分数, W_A , W_B 为溶解度参数, $d = V_{m,B} / V_{m,A}$.

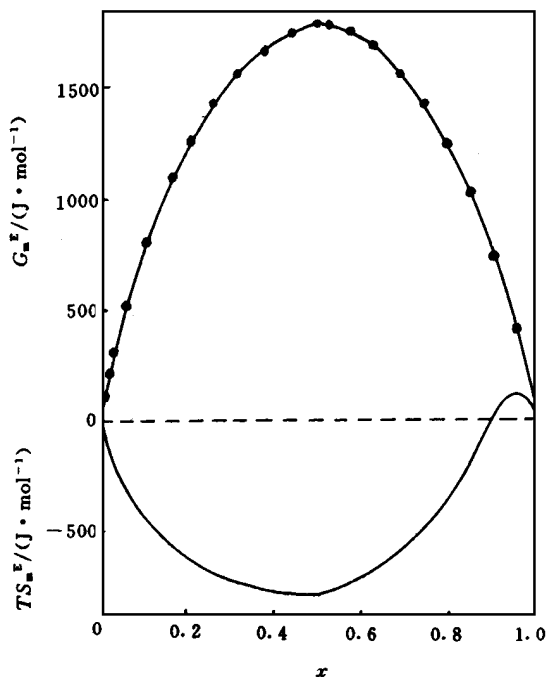


图 2 $x \text{C}_6\text{H}_{14} + (1-x) \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 体系的 G_m^E , TS_m^E 图 (298.15 K)

Fig. 2 G_m^E and TS_m^E for $[x \text{C}_6\text{H}_{14} + (1-x) \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]$ at 298.15 K

正十六烷和正丁醇 (非极性部分) 的溶解度参数分别为 $16.3^{[1]}$ 和 $16.0^{[6]}$ $\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$, 将前面算出的 298.15 K 的烷烃的活度系数 V_B 代入式 (11) 可算出正丁醇的自缔合常数 K_A .

本文研究的 $x\text{C}_{16}\text{H}_{34} + (1-x)\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 体系, 当 $x > 0.4$ 时, 将各浓度的 V_B 值代入式 (11), 算得的 K_A 值基本上保持常数, 平均值为 118 (均方根偏差为 13), 此即正丁醇在正十六烷中的自缔合常数 (298.15 K). 当 $x < 0.4$ 时, 随着醇浓度的增大 K_A 明显增加, 表明 WB 模型在醇浓度不是太大时, 基本适用于本醇烃体系; 在浓醇区, 当醇缔合程度加强后, WB 模型不再适用.

参 考 文 献

- 1 郑国康, 裴利言, 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
- 2 车冠全, 黄钟奇, 罗三来, 等. 对二甲苯十环己烷及对二甲苯十二甲基亚砷的固液相平衡和过量吉布斯自由能. 高等学校化学学报, 1994(15): 1353
- 3 Snow R J, Ott J B, Goates J R, et al. (Solid-liquid) and (vapor-liquid) phase equilibria and excess enthalpies for (benzene-*n*-tetradecane), (benzene-*n*-hexadecane), and (cyclohexane-*n*-tetradecane), and (cyclohexane-*n*-hexadecane) at 293.15, 298.15, and 308.15 K. Comparison of G_m^E calculated from (vapor-liquid) and (solid-liquid) equilibria. J Chem Thermodynamics, 1986(18): 107
- 4 Parks G S. Thermal data on organic compounds 1. The heat capacities and free energies of methyl, ethyl and normal-butyl alcohols. J Am Chem Soc, 1925(47): 338
- 5 Jiménez J, Valero J, Gracia M, et al. H_m^E of (an *n*-alkane-*n*-butanol isomer). J Chem Thermodynamics, 1988(20): 931
- 6 Barton A F M. Solubility parameters. Chem Rev, 1975(75): 731

Solid-Liquid Phase Equilibria for *n*-Butanol-*n*-Hexadecane and Self-Association of *n*-Butanol

Che Guanquan* Peng Wenlie Gu Xilan Huang Zhongqi Yun Fengcun

Abstract Melting temperatures have been measured and the solid-liquid phase diagram was constructed for *n*-butanol-*n*-hexadecane. It is a simple eutectic system. Excess molar Gibbs free energies at 298.15 K were calculated. The largest value of G_m^E is $1\,783 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. The data was treated with Wiehe-Bagley association model combining with a Hildebrand-Scatchard term. The self-association constants K_A s have been calculated, and the value of K_A at 298.15 K for *n*-butanol in *n*-hexadecane is 118.

Keywords phase, solid-liquid equilibria, G_m^E , *n*-butanol, self-association

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275