

三元——假二元系的过量体积

郑国康* 方基业 李松林

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

提出测量三元——假二元系 $(1-x)[(1-y)A+yC]+x[(1-y)B+yC]$ 的过量热力学函数的方法, 测量了在 298.15K 下两种假二元系: A = 环己烷, B = 苯, C = 甲苯, 甲基环己烷的过量体积 V^E , 用 van der Waals 单流体模型对实验结果进行了讨论。

关键词 三元——假二元系 过量体积

三元系的过量热力学函数, 其理论上的意义在于研究三种分子间的相互作用。其测量的工作量相当繁浩。本文提出一种三元——假二元系方法, 将纯组分 A、B 预先分别用第三组分 C 稀释至相同的摩尔分数 y , 再将稀释后的 (A+C) 和 (B+C) 视作假纯组分 (分别称作假纯组分 1 和 2), 测量其热力学函数。通过对假二元系 $V^E \sim y$ 的曲线族的分析, 有可能获得分子间相互作用的信息。

计算方法

假二元系 $(1-x)[(1-y)A+yC]+x[(1-y)B+yC]$

$$V^E = \frac{(1-x)M_1 + xM_2}{\rho} - \frac{(1-x)M_1}{\rho_1} - \frac{xM_2}{\rho_2}$$

M_1 、 M_2 分别为假组分 (A+C)、(B+C) 的平均分子量, ρ_1 、 ρ_2 和 ρ 分别为其密度和三元混合物的密度, x 为假纯组分 (B+C) 的摩尔分数。

实 验

试剂 苯, 分析纯, 北京化工厂。用氯化钙干燥, 高效精馏柱精馏, 环己烷, 色谱标准 (含量大于 99.5%), 上海试剂一厂。甲苯, 分析纯, 西安化学试剂厂。依次用浓硫酸、氢氧化钠溶液、蒸馏水洗涤, 加氯化钙干燥, 蒸馏。甲基环己烷, 纯度 99%, Fluka 产品, 用硅胶除去不饱和物后, 蒸馏。

仪器 以 Anton Paar (DMA 602) 振动管密度计测量溶液的密度。在实验中温度波动不

超过 $\pm 2\text{mK}$, 溶液的称量进行过空气浮力校正。298.15K 下各试剂的密度与文献值^[1]接近。

van der Waals 模型

van der Waals(vdW) 方程 $p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$ 在足够低的压力(零压)下, 成为

$$V_m^2 - aV_m/(RT) + ab/(RT) = 0 \quad (1)$$

从式(1)可解得 V_m

本文所用的 vdW 单流体模型是设想混合物(I+J)仍符合式(1), 其虚拟参数为

$$a_y = (1-y)^2 a_I + 2(1-y)y a_{IJ} + y^2 a_J \quad (2)$$

$$b_y = (1-y)b_I + y b_J \quad (3)$$

a_{IJ} 为混合物中异类分子的相互作用参数, 使用以下结合规则来计算:

$$a_{IJ} = (a_I \cdot a_J)^{1/2} \quad (4)$$

二元系的过量体积为

$$V^E = V_y - (1-y)V_A - yV_B \quad (5)$$

通过(1)–(5)诸式, 用最小二乘法拟合(I+J)的 V^E 实验数据, 可获得纯组分 I, J 的 vdW 参数 a_I, a_J 以及 b_I, b_J 。其中有关的非线性方程组采用拟牛顿法求解, 将计算过程编成程序, 在电子计算机上执行, 采用迭代判据

$$z = \left| \frac{a_I^{(j+1)} - a_I^{(j)}}{a_I^{(j)}} \right| + \left| \frac{a_J^{(j+1)} - a_J^{(j)}}{a_J^{(j)}} \right|$$

收敛精度为 $z < 10^{-5}$

仿此, 将单流体模型用于假二元系, 其虚拟 vdW 参数为

表1 298.15K 下二元系 V^E 的实验值

Table 1 Experimental excess volumes of binary system at 298.15K

(1-x)A + xB				(1-x)C ₁ + xC ₂			
#	$\frac{V^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	#	$\frac{V^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	#	$\frac{V^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	#	$\frac{V^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$
0.10082	0.2412	0.44440	0.6486	0.03857	0.0507	0.48986	0.3868
0.15020	0.3408	0.49080	0.6539	0.05645	0.0725	0.53727	0.3889
0.15443	0.3506	0.54602	0.6444	0.09215	0.1189	0.64375	0.3729
0.20053	0.4288	0.59045	0.6276	0.14393	0.1767	0.67692	0.3649
0.20209	0.4295	0.64333	0.5933	0.19105	0.2252	0.72908	0.3353
0.25119	0.5023	0.69534	0.5467	0.19899	0.2311	0.86561	0.2651
0.25646	0.5074	0.73285	0.5044	0.23521	0.2634	0.86708	0.2070
0.30731	0.5619	0.79926	0.4120	0.31311	0.3208	0.92813	0.1229
0.35403	0.6038	0.89068	0.2593	0.38165	0.3573	0.99043	0.0210
0.40250	0.6281			0.43979	0.3775		

Note, A = Cyclohexane, B = benzene, C₁ = toluene, C₂ = methylcyclohexane

表2 vdW 参数数值

Table 2 vdW parameters calculated from the binary excess volumes

	A	B	C ₁	C ₂
$a/\text{atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$	5.0704	6.0536	6.2076	7.2004
$b/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	0.0508	0.0609	0.0618	0.0723

Note, same as that of Table 1

表3 298.15K 下假二元系 $(1-x)[(1-y)A+yC] + x[(1-y)B+yC]$ 的 v^E 的实验值

Table 3 Experimental excess volumes of pseudobinary system at 298.15K

A ₂ cyclohexane $y=0.1967$		B ₂ benzene $y=0.2989$				C ₂ toluene $y=0.7973$	
x	$v^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x	$v^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x	$v^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x	$v^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0.10898	0.1505	0.12378	0.0911	0.09949	0.0339	0.09638	0.0094
0.22727	0.2736	0.20785	0.1336	0.20630	0.0595	0.21439	0.0154
0.33652	0.3439	0.30668	0.1719	0.30243	0.0755	0.30816	0.0187
0.45749	0.3810	0.39460	0.1923	0.39589	0.0841	0.40054	0.0191
0.51589	0.3821	0.48682	0.1980	0.49865	0.0871	0.50644	0.0189
0.60841	0.3641	0.60096	0.1866	0.59677	0.0833	0.60631	0.0164
0.66709	0.3375	0.69510	0.1667	0.69698	0.0726	0.71053	0.0132
0.73162	0.2938	0.79472	0.1273	0.80786	0.0525	0.80742	0.0110
0.80320	0.2502	0.91183	0.0635	0.90536	0.0285	0.90297	0.0042
0.86676	0.1741						
0.91419	0.1164						
0.96601	0.0484						

A $y=0.2394$		B $y=0.5302$		C ₂ methylcyclohexane $y=0.7918$	
x	v^E	x	v^E	x	v^E
0.10833	0.1512	0.10009	0.0648	0.08647	0.0151
0.20583	0.2526	0.19576	0.1040	0.21076	0.0282
0.29664	0.3231	0.30085	0.1366	0.31216	0.0321
0.39726	0.3705	0.41183	0.1528	0.40686	0.0357
0.49667	0.3904	0.51035	0.1610	0.50003	0.0363
0.59533	0.3814	0.60881	0.1528	0.60167	0.0333
0.68719	0.3442	0.70317	0.1362	0.69877	0.0316
0.78998	0.2697	0.78935	0.1111	0.78094	0.0250
0.88612	0.1680	0.89970	0.0615	0.88804	0.0159

$$a_x = (1-x)^2 a_1 + 2(1-x)x a_{12} + x^2 a_2$$

$$b_x = (1-x)b_1 + x b_2$$

结合规则 $a_{12} = (a_1 \cdot a_2)^{1/2}$, a_1, a_2, b_1, b_2 为 y 的函数, 分别来自有关的二元系的式(2)和式(3). 从各纯组分的 a, b 及 y, x 可计算假二元系的过量体积,

$$V^E = V_x - (1-x)V_1 - xV_2$$

V_1, V_2 为假组分的摩尔体积, 其数值来自

$$V_1 = V_{x=0}, V_2 = V_{x=1}$$

本文测量和拟合二元系: 环己烷+苯, 甲基环己烷+甲苯的 V^E , 获得环己烷、苯、甲基环己烷和甲苯的 vdW 参数, 进而计算假二元系的 V^E .

结果与讨论

对所使用的振动管密度计, 以环己烷-苯二元系的 V^E 作过检验^[2], 与文献值符合.

测得的环己烷-苯, 甲基环己烷-甲苯二元系的 V^E 列于表 1. 以二元系的 V^E 拟合得到的环己烷、苯、甲基环己烷和甲苯的 vdW 参数列于表 2.

不同 y 值得到的各假二元系的 V^E 测定值列于表 3. 图 1 绘出了按 vdW 模型计算得 $x = \frac{1}{2}$ 处的过量体积 $V_{1/2}^E$ 对 y 的曲线以及实验测定值.

本文所研究的四种液体均为非极性或弱极性液体, 分子间的相互作用主要属于色散作用. 本文采用的单流体模型以及零压下的 vdW 方程, 实质上是以 a_1, a_2 (或 b_1, b_2) 两参数来拟合 (I+J) 二元系的 V^E 曲线, 拟合精度不高, 所得的 vdW 参数也不具备严格的物理意义. 然而用这种参数来计算假二元系的 V^E , 计算值与实验值是接近的. 实验和理论均表明 $V_{1/2}^E$ 随第三组分摩尔分数的增加而衰减, 以后渐趋平缓. 两条 $V_{1/2}^E \sim y$ 曲线的形状有差异, 决定于诸种分子间的色散力.

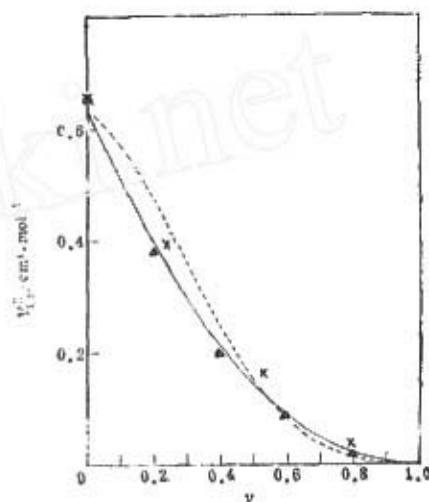


图1 298.15K 下 $V_{1/2}^E \sim y$ 图
Fig.1 Plot of $V_{1/2}^E$ against y at 298.15K
A, cyclohexane, B, benzene,
C, toluene (Δ , exp., —, cal.)
methylcyclohexane (\times , exp., \cdots , cal.)

参 考 文 献

- [1] Riddick, T.A., Bunger, W.B., "Organic Solvents", New York, Wiley-Interscience Pub. 1970
[2] 龚 梓, 姜永基, 王 贻, 陈铭之, 郑国康, 物理化学学报, 1991, 7(1), 49

THE EXCESS VOLUMES OF TERNARY— PSEUDOBINARY MIXTURES

Zheng Guokang* Fang Jiye Li Songlin
(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

ABSTRACT

A method for the measurement of excess thermodynamic functions of ternary—

pseudobinary liquid mixtures

$$(1-x)[(1-y)A+yC]+x[(1-y)B+yC]$$

has been proposed. The excess volumes of two systems A = cyclohexane, B = benzene, C = toluene or methylcyclohexane have been measured at 298.15K.

Using vdW one-fluid approximation and the classical van der Waals equation, the vdW parameters of pure fluids have been evaluated by the least squares method from the V^E data of binary system. Moreover, the excess volumes of pseudobinary system can be calculated with appropriate vdW parameters of pure fluids. It has been found that the calculated values are in fairly good agreement with the experimental results.

Keywords: Ternary—pseudobinary, Excess volumes