

水+甲酰胺+环己烷+二乙二醇丁醚拟三元系的三临界现象*

侯海云¹ 安学勤^{1,2} 沈伟国^{1,3}(¹兰州大学化学系, 兰州 730000; ²南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097;³华东理工大学化学系, 上海 200237)

摘要 用改进的体积法研究了拟三元体系水+甲酰胺+环己烷+二乙二醇丁醚的三临界现象. 以水+甲酰胺作为拟“纯组分”, 通过控制甲酰胺在拟“纯组分”中的质量分数 w , 逐渐向三临界点逼近, 当 w 从 0 增加到 0.206 时, 三相区范围 ΔT 从 1.500 °C 减小到 0.228 °C. 由实验数据得到体系的临界质量分数 $w=0.286\pm 0.003$, 临界温度为 (54.8 ± 0.7) °C. 实验发现平均温度下三相区三角形的水-油边与三角坐标中的水-油边几乎平行, 而且三相区三角形水-油边的边长及其对应的高与 ΔT 的指数关系符合三临界的经典理论.

关键词: 相体积, 拟三元体系, 三临界现象, 二乙二醇丁醚

中图分类号: O642

三临界点是平衡共存的三相同同时变为单相的状态, 流体在三临界点邻域表现出的临界普适行为称为三临界现象. 有实验发现, 在三个液相共存的四元体系中存在三临界点^[1-11], 其中对由水(或极性溶剂)、油和烷基聚乙二醇醚(C₆E₃)组成的拟三元系侧重在相平衡和相行为的研究^[6-10]. 由于实验上的困难, 对三临界普适行为的研究报道非常少. 在一定条件下水和极性溶剂的混合物, 两种不同链长的油的混合物, 两种不同链长 C₆E₃ 的混合物可分别作为拟“纯组分”, 拟“纯组分”的性质可通过调节构成混合物的两种组分的比例连续变化. 在上述体系中引入拟“纯组分”, 连续改变其性质, 可实现向三临界点的逼近.

Kahlweit 等^[7]以水和甲酰胺的混合物为拟“纯组分”, 研究了其与环己烷、C₆E₃ 组成的拟三元系, 发现随着甲酰胺的比例增加, 三相区的温度范围 ΔT 逐渐减小, 三相区的平均温度 T_m 逐渐升高, 最后逼近三临界点. Kahlweit 等^[12]研究了水+环己烷+C₄E₂ 的三相平衡, 发现三相区处于容易控制的温度范围内. 根据水+甲酰胺+环己烷+C₆E₃ 体系的研究结果, 可以推测适当调节水与甲酰胺的比例能使水+甲酰胺+环己烷+C₆E₃ 拟三元体系向三临界点逼近. 水+甲酰胺+环己烷+C₄E₂ 体系三相平衡和三临界现象的研究尚未见报道.

拟三元体系的三临界行为的研究方法有分析平衡三相组合法、光散射法、小角中子散射法(SANS)、小角 X 光散射法(SAXS)及折射率法等. 通过测量共存三相体积研究三临界现象的方法(体积法)由 Knobler 等^[13]于 1980 年提出, 并被用于烷烃的拟二元体系的三临界行为的研究^[14,17], 它具有不干扰封闭体系的平衡, 直接得到共存各相组成的优点. 但是这种方法仅用于拟二元体系的两个液相和一个气相的平衡, 样品管容积为 17 cm³, 样品耗量大. 我们改进了体积法的实验和数据处理方法, 测量了水(W)+甲酰胺(FA)+环己烷(CY)+二乙二醇丁醚(C₄E₂) 在 6 个不同的甲酰胺含量下的三相共存曲线. 本文报道了共存曲线平均温度下的相平衡数据, 得到三临界温度和组成, 探讨了三临界现象的普适性.

1 实验部分

1.1 实验原理

如图 1 所示, 确定温度下任何处于三角形 $\alpha\beta\gamma$ 内物系点组成的体系在达到热力学平衡时, 都为共存的三相, 且在每一相中都有相同的组成, 分别以三角形的三个顶点坐标 α, β, γ 表示. 根据 Knobler 等^[13]的体积法原理, 忽略超额体积, 第 i 组分的总体积(V_i)应为第 i 组分在各相中的体积之和, 见式(1):

$$V_i = V_i^\alpha + V_i^\beta + V_i^\gamma \quad (1)$$

2004-11-30 收到初稿, 2005-02-02 收到修改稿. 联系人: 沈伟国(E-mail: shenwg@lzu.edu.cn; Tel: 021-64250047; Fax: 0931-8912582).

* 国家自然科学基金(20173024, 20273032, 20473035)资助项目

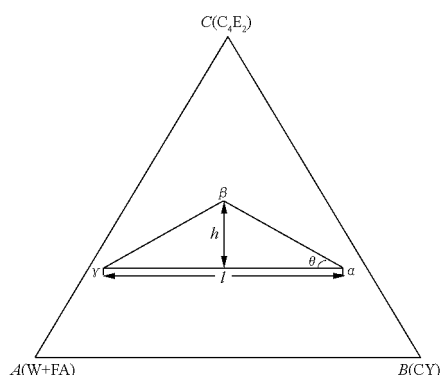


图1 水(W)+甲酰胺(FA)+环己烷(CY)+二乙二醇丁醚(C₄E₂)拟三元体系的吉布斯等温三角形相图示意图

Fig.1 The schematic Gibbs isothermal-triangle-phase diagram for pseudoternary system of water(W)+formamide(FA)+cyclohexane(CY)+diethylene glycol monobutyl ether (C₄E₂)

令 φ_i 、 ρ_i 和 m_i 分别为第 i 组分的体积分数、密度和质量, 则: $V_i = m_i/\rho_i$, $V_i^\alpha = V^\alpha \varphi_i^\alpha$, $V_i^\beta = V^\beta \varphi_i^\beta$, $V_i^\gamma = V^\gamma \varphi_i^\gamma$, 上标 α 、 β 、 γ 分别表示 α 相、 β 相和 γ 相. 若样品管内截面积 S 在误差范围内为常数, 则(1)式可表示为(2)式:

$$H_i = h^\alpha \varphi_i^\alpha + h^\beta \varphi_i^\beta + h^\gamma \varphi_i^\gamma \quad (2)$$

$H_i = m_i/\rho_i S$ 是第 i 组分配制在内截面积为 S 的样品管中应有的高度. 当体系因非理想混合产生超额体积时, 超额体积在样品池中对应的超额高度 $\Delta H = \sum H_i - (h^\alpha + h^\beta + h^\gamma) \neq 0$, 令:

$$\Delta H = ah^\alpha + bh^\beta + ch^\gamma \quad (3)$$

a 、 b 、 c 分别为 α 、 β 、 γ 相中单位相高度产生的超额高度, 可通过拟合式(3)求得. 式(2)引入超额体积校正后, 得到式(4):

$$H_i = h^\alpha(1+a)\varphi_i^\alpha + h^\beta(1+b)\varphi_i^\beta + h^\gamma(1+c)\varphi_i^\gamma \quad (4)$$

其中 h^α 、 h^β 、 h^γ 分别为 α 、 β 、 γ 相的相高度, 可用测高仪测量. 若在三相区内配制一系列有不同物系组成的样品, 在一定的温度下, 每一组分可得到一系列的方程组, 通过最小二乘拟合可得到各组分在共存各相中的体积分数, 各相中的体积分数之和应为 1, 此归一化关系可作为实验结果的检验依据.

1.2 实验试剂及其在不同温度下的密度

去离子水为兰州大学物理学院提供, 电导率为 $1.8 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 甲酰胺为西安化学试剂厂产品, 分析纯, $\geq 99.5\%$; 二乙二醇丁醚为 Fluka 公司产品, 纯度 $\geq 99\%$; 环己烷为西安化学试剂厂产品, 分析纯, $\geq 99.5\%$. 用 PAAR DMA60 DMA602 振动管密度计在不同温度下测量各试剂的密度, 得到 37~57 °C 时水(W)、甲酰胺(FA)、二乙二醇丁醚(C₄E₂) 和环己烷(CY)

的密度 ρ 和温度 T (°C) 的关系:

$$\rho_W = 1.0020 - 1.25 \times 10^{-4} T - 3.24 \times 10^{-6} T^2$$

$$\rho_{FA} = 1.1264 + 1.01 \times 10^{-4} T - 9.52 \times 10^{-6} T^2$$

$$\rho_{C_4E_2} = 0.9711 - 8.83 \times 10^{-4} T + 3.79 \times 10^{-7} T^2$$

$$\rho_{CY} = 0.7956 - 8.43 \times 10^{-4} T - 1.31 \times 10^{-6} T^2$$

1.3 实验方法

在控温精度为 ± 0.002 °C 的恒温水浴内设置可调节水平的样品架, 样品架可固定 5 支样品管. 样品管购自美国 ACE GLASS 公司, 配有聚四氟乙烯螺旋塞, 容量约为 3 cm³, 封装丙酮的样品管在常温下放置 4 d, 未发现质量变化. 由于样品管底部呈不规则凸状, α 相与气相界面呈下凹弯月状, 因此除了要对样品管的截面积进行标定外, 还要对上述两个因素的影响作校正. 在样品管中分次加入不同质量(m)的环己烷, 在 30 °C 分别测量液柱高度(h)和管中液体弯月面的高度(h_1). 设在 h_1 高度内气相所占体积近似为球缺的体积, 则在 h_1 高度内液体所占体积为 $(Sh_1/2 - \pi h_1^3/6)$, 底部因凸状引起的体积校正量为 Sdh_2 (h_2 为管子底部玻璃凸面的高度), 则有:

$$m/\rho + \pi h_1^3/6 = S(h + h_1/2 + dh_2) \quad (5)$$

用(5)式拟合不同 m 的 h 和 h_1 , 得到 S 和 dh_2 , 发现对同一样品管 S 和 dh_2 为常数, 误差分别为 $\pm 0.001 \text{ cm}^2$ 和 $\pm 0.003 \text{ cm}$.

根据实验要求在样品管中精确配制一系列不同组成的拟三元溶液, 样品管在密封后固定在样品架上, 调节样品管架, 使样品管垂直于水平面. 三相达到平衡后, 用精度为 $\pm 0.001 \text{ cm}$ 的测高仪测量各平衡相的相高度及弯月面的高度 h_1 , 通过拟合(3)~(4)式(式中 $i = (W+FA)$ 、CY、C₄E₂), 得到各组分在共存各相

表 1 不同 w 值下水+甲酰胺+环己烷+二乙二醇丁醚体系的高、低临界温度及平均组成

Table 1 The upper critical-end-point temperatures(T_u), lower critical-end-point temperatures(T_l) and the mass fractions of the average compositions for water (W)+formamide(FA)+cyclohexane(CY)+diethylene glycol monobutyl ether (C₄E₂)

w	$T_u / ^\circ\text{C}$	$T_l / ^\circ\text{C}$	$w(\text{W+FA})$	$w(\text{CY})$	$w(\text{C}_4\text{E}_2)$
0.000	40.910	39.410	0.403	0.326	0.271
0.066	43.943	42.913	0.400	0.308	0.292
0.086	44.765	43.850	0.399	0.300	0.301
0.126	46.790	46.153	0.377	0.295	0.328
0.186	49.890	49.585	0.357	0.275	0.369
0.206	50.878	50.650	0.354	0.258	0.388

$$w = m_{FA} / (m_{FA} + m_W)$$

中的体积分数, 体积分数的误差一般约为 ± 0.005 . 测量一系列温度下各样品的三相高度, 可得到温度-组成共存曲线. 温度的测量准确度和精密密度分别为 ± 0.01 °C和 ± 0.002 °C.

实验发现, 体系在加入 FA 后相变温度向低温漂移, 可能是因 FA 的缓慢水解造成的. 通过重复测量相变温度得到相变温度漂移的速率, 对温度漂移进行校正.

2 结果与讨论

用 FA 在拟“纯组分”(水与 FA 的混合物)中的质量分数 w 作为向三临界点逼近的控制变量, 我们用改进的体积法在不同温度下测定了 w 值分别为 0、0.066、0.086、0.126、0.186、0.206 的 6 个拟三元体系在平衡三相中各组分的体积分数, 各相拟“纯组分”、 C_4E_2 和 CY 的体积分数之和为 1.000 ± 0.005 , 在实验误差范围内符合归一化要求. 调节拟“纯组分”、 C_4E_2 和 CY 的比例, 使三相区的温度范围 ΔT 最大, 此时体系的组成为平均组成. 三相区的最高温度和最低温度分别称为高临界温度 (T_u) 和低临界温度 (T_l), $\Delta T = T_u - T_l$, 平均温度 $T_m = (T_u + T_l)/2$. 表 1 列出各 w 值体系的 T_u 、 T_l 和平均组成 (用质量分数 w 表示). 通过插值法得到平均温度 T_m 下的共存三相的组成 $\alpha(\varphi_{\alpha, CY}, \varphi_{\alpha, W+FA})$, $\beta(\varphi_{\beta, CY}, \varphi_{\beta, W+FA})$ 和 $\gamma(\varphi_{\gamma, CY}, \varphi_{\gamma, W+FA})$, 列于表 2.

将平均温度 T_m 下的组成标记在吉布斯等温三角形坐标中, 得到各 w 值体系的三角形三相区 $\alpha\beta\gamma$ (见图 1). 发现三相区三角形的水-油边 $\alpha\gamma$ 与三角坐标中的水-油边 AB 几乎平行, 三角形 $\alpha\beta\gamma$ 的三条边长 $\overline{\alpha\gamma}$ 、 $\overline{\beta\gamma}$ 、 $\overline{\alpha\beta}$ 及底边 $\overline{\alpha\gamma}$ 边上的高 h 可分别由(6)~(9)

表 2 不同 w 值下水+甲酰胺+环己烷+二乙二醇丁醚体系在不同平均温度 T_m 下的共存三相(α, β, γ)中“纯组分”(水+甲酰胺)和环己烷的体积分数

Table 2 The volume fractions of CY and quasi“pure” component (W+FA) in coexisting three phases (γ, β, α) for W+FA+CY+C₄E₂ system with different w at various middle temperatures T_m

w	$T_m / ^\circ\text{C}$	φ_{CY}^γ	φ_{W+FA}^γ	φ_{CY}^β	φ_{W+FA}^β	φ_{CY}^α	φ_{W+FA}^α
0.000	40.160	0.009	0.815	0.280	0.303	0.776	0.045
0.066	43.428	0.015	0.772	0.283	0.282	0.724	0.053
0.086	44.307	0.030	0.730	0.271	0.309	0.700	0.065
0.126	46.472	0.032	0.716	0.278	0.303	0.677	0.072
0.186	49.738	0.063	0.615	0.290	0.275	0.580	0.090
0.206	50.764	0.095	0.551	0.279	0.283	0.557	0.095

$w = m_{FA}/(m_{FA} + m_W)$; ($T_m = (T_u + T_l)/2$)

式求得:

$$\overline{\alpha\gamma} = [(\varphi_{CY}^\gamma - \varphi_{CY}^\alpha)^2 + (\varphi_{W+FA}^\gamma - \varphi_{W+FA}^\alpha)^2 + (\varphi_{CY}^\gamma - \varphi_{CY}^\alpha)(\varphi_{W+FA}^\gamma - \varphi_{W+FA}^\alpha)]^{1/2} \quad (6)$$

$$\overline{\beta\gamma} = [(\varphi_{CY}^\gamma - \varphi_{CY}^\beta)^2 + (\varphi_{W+FA}^\gamma - \varphi_{W+FA}^\beta)^2 + (\varphi_{CY}^\gamma - \varphi_{CY}^\beta)(\varphi_{W+FA}^\gamma - \varphi_{W+FA}^\beta)]^{1/2} \quad (7)$$

$$\overline{\alpha\beta} = [(\varphi_{CY}^\beta - \varphi_{CY}^\alpha)^2 + (\varphi_{W+FA}^\beta - \varphi_{W+FA}^\alpha)^2 + (\varphi_{CY}^\beta - \varphi_{CY}^\alpha)(\varphi_{W+FA}^\beta - \varphi_{W+FA}^\alpha)]^{1/2} \quad (8)$$

$$h = \overline{\alpha\beta} \sin\theta = \overline{\alpha\beta} (1 - \cos^2\theta)^{1/2} = \overline{\alpha\beta} [1 - (\overline{\alpha\gamma}^2 + \overline{\alpha\beta}^2 - \overline{\beta\gamma}^2) / 2\overline{\alpha\gamma} \cdot \overline{\alpha\beta}]^{1/2} \quad (9)$$

θ 为三角形 $\alpha\beta\gamma$ 的边 $\overline{\alpha\gamma}$ 、 $\overline{\alpha\beta}$ 的夹角. 各 w 值体系的 l 和 h 列于表 3. 定义 $\xi = |T_m - T_{cp}|$, T_{cp} 为三临界温度, 根据三临界态的经典理论, ΔT 、 h 和 l 分别可表示为 ξ 的函数:

$$\Delta T = a_1 \xi^{3/2} + a_2 \xi^{5/2} \quad (10)$$

$$h = b_1 \xi + b_2 \xi^2 \quad (11)$$

$$l = c_1 \xi^{1/2} + c_2 \xi^{3/2} \quad (12)$$

用式(11)除以式(12)的平方, 忽略高次项, 可导出 h/l^2 为一常数. 实验得到的 h/l^2 值列于表 3, 不同 w 值体系的 h/l^2 在实验误差内为常数, 其值为 0.36 ± 0.01 . 用式(10)~(12)分别拟合不同 T_m 下的 ΔT 、 h 、 l 的实验值, 得到 T_{cp} 分别为 54.96、54.71 和 54.70 °C, 平均值为 (54.8 ± 0.7) °C, 拟合标准偏差分别为 0.007、0.008 和 0.016, 与 ΔT 、 h 和 l 的实验误差相当, 说明我们研究的体系符合经典理论. 用 w 对 $\Delta T^{2/3}$ 和 ξ 作图(图略), 分别得一条直线, 截距为三临界态时的 w 值, 即 w_{cp} 值, 其平均值为 0.286 ± 0.003 .

3 结论

我们用改进的体积法测量了拟三元体系水+甲

表 3 不同 w 值下水+甲酰胺+环己烷+二乙二醇丁醚体系的三相区范围 ΔT 、平均温度下的 $l(l = \overline{\alpha\gamma})$ 、 h 及 h/l^2 (参见图 1)

Table 3 The three-phase region ΔT , the length $l(l = \overline{\alpha\gamma})$ of water-oil sides of three-phase triangles, the corresponding altitudes h to $\overline{\alpha\gamma}$, and h/l^2 for W+FA+CY+C₄E₂ system at the middle temperatures with different w (see Fig.1)

w	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	l	h	h/l^2
0.000	1.500	0.769	0.207	0.35
0.066	1.030	0.714	0.187	0.37
0.086	0.915	0.668	0.158	0.36
0.126	0.637	0.645	0.145	0.35
0.186	0.305	0.521	0.094	0.35
0.206	0.228	0.459	0.075	0.36

w is the same as Fig.1.

酰胺+环己烷+乙二醇丁醚在三临界点附近的相平衡. 寻找到6个不同甲酰胺与水的比例下的拟三元体系的平均组成, 得到相应的共存三相的高(低)临界温度、平均温度及平均温度下描述三相共存的三角形的高和底边. 用甲酰胺与水的比例控制体系向三临界点逐渐逼近, 推出体系在三临界点时的甲酰胺在(水+甲酰胺)中的质量分数为 0.286 ± 0.003 , 临界温度为 $(54.8 \pm 0.7)^\circ\text{C}$. 实验表明, 水+甲酰胺+环己烷+乙二醇丁醚拟三元溶液的临界行为符合三临界经典理论.

References

- 1 Kahlweit, M.; Lessner, E.; Strey, R. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**: 1937
- 2 Firman, P.; Haase, D.; Jen, J.; Kahlweit, M.; Strey, R. *Langmuir*, **1985**, **1**: 281
- 3 Lovellette, M. *J. Phys. Chem.*, **1981**, **85**: 1266
- 4 Yoshida, M.; Kunieda, H. *J. Colloid Interface Sci.*, **1990**, **138**: 273
- 5 Wormuth, K. R.; Kaler, E. W. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**: 4855
- 6 Schubert, K. V.; Strey, R. *J. Chem. Phys.*, **1991**, **95**: 8532
- 7 Kahlweit, M.; Strey, R.; Aratono, M.; Busse, G.; Jen, J.; Schubert, K. V. *J. Chem. Phys.*, **1991**, **95**: 2842
- 8 Kahlweit, M.; Strey, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, **24**: 654
- 9 Kahlweit, M.; Strey, R.; Firman, P.; Haase, D. *Langmuir*, **1985**, **1**: 281
- 10 Kahlweit, M.; Busse, G. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 4939
- 11 Kohse, B. F.; Heidemann, R. A. *Fluid Phase Equilib.*, **1992**, **75**: 11
- 12 Kahlweit, M.; Lessner, E.; Strey, R. *J. Phys. Chem.*, **1983**, **87**: 5032
- 13 Knobler, C. M.; Scott, R. L. *J. Phys. Chem.*, **1980**, **73**: 5390
- 14 Specovius, J.; Leiva, M. A.; Scott, R. L.; Knobler, C. M. *J. Phys. Chem.*, **1981**, **85**: 2313
- 15 Fernandez-Fassnacht, E.; Williamson, A.G.; Sivaraman, A.; Scott, R. L.; Knobler, C. M. *J. Chem. Phys.*, **1987**, **86**: 4133
- 16 Goh, M.C.; Specovius, J.; Scott, R. L.; Knobler, C. M. *J. Chem. Phys.*, **1987**, **86**: 4120
- 17 Goh, M. C.; Scott, R. L.; Knobler, C. M. *J. Chem. Phys.*, **1988**, **89**: 2281

Tricritical Phenomena in Quasi-ternary Solutions of Water+Formamide+Cyclohexane+Diethylene Glycol Monobutyl Ether*

HOU, Hai-Yun¹ AN, Xue-Qin^{1,2} SHEN, Wei-Guo^{1,3}

(¹Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000; ²College of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097; ³Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The tricritical phenomena of quasi-ternary solutions of H₂O+formamide (FA)+cyclohexane+diethylene glycol monobutyl ether have been studied by measurements of the volume ratios of the coexisting phases for a series of solutions with various overall compositions at various temperatures. Taking (H₂O+FA) as a quasi “pure” component, the mass fraction FA in the quasi “pure” component controlled the approach to the tricritical point. As the mass fraction increased from 0 to 0.206, the ΔT of the three-phase region reduced from 1.500°C to 0.228°C . By extrapolation of the experimental data, the tricritical mass fraction of FA in the quasi “pure” component and the tricritical temperature were obtained to be 0.286 ± 0.003 and $(54.8 \pm 0.69)^\circ\text{C}$, respectively. It was found that the water-oil sides of three-phase triangles at the middle temperatures of the three-phase regions were almost parallel to the water-oil sides of the triangle coordinates. The dependences of lengths of the water-oil side of the three-phase triangle and the corresponding altitude to the water-oil side on ΔT were consistent with the classical theory.

Keywords: Phase volume, Quasi-ternary system, Tricritical phenomena, Diethylene glycol monobutyl ether