

## 苯-水-乙醇三元溶液体系的临界行为\*

杨涛 周从山 朱欣

(湖南理工学院化学化工系, 岳阳 414000)

**摘要** 通过等体积滴定法测定了苯-水-乙醇三元部分互溶液体系的会溶点曲线; 测定了  $29.00 \pm 0.05$  °C 时, 等溶点附近的等温共存曲线; 拟合得到苯-水-乙醇体系序参量临界指数  $\beta = 0.38 \pm 0.04$ , 序参量临界指前因子  $K = 1.3 \pm 0.2$ . 说明三元部分互溶液体系在等温会溶点附近有非经典临界溶液理论行为, 符合 Fisher 重正化模型.

**关键词:** 临界现象, 序参量, 临界指数, 等温会溶点, 3D-Ising 模型, Fisher 重正化模型

**中图分类号:** O642

宏观热力学体系发生二级相变时, 没有相变潜热和体积变化, 不存在亚稳态, 但体系的有序度发生突变. 二级相变点又称为临界点, 在临界点附近, 各种不同物理体系的相关物理量有着相似的发散与趋于零的行为, 这种行为称作临界普适性, 又称为临界现象<sup>[1]</sup>. 临界普适性可用临界指数  $\lambda$  来描述,  $\lambda$  有如下定义:

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln f(t)}{\ln t} \quad t = |T - T_c|/T_c$$

其中,  $t$  表示相对温度,  $T$  表示体系热力学温度,  $T_c$  是该体系的临界温度,  $f(t)$  是某一热力学函数,  $f(t) > 0$ . 一般用  $\alpha$  表示等容热容  $C_V$  的指数, 用  $\beta$  表示序参数的指数, 用  $\gamma$  表示广义磁化率(如渗透压缩系数)的指数, 用  $\nu$  表示关联长度的指数, 用  $\delta$  表示外场  $P - P_c$  的指数, 用  $\eta$  表示自旋密度相关函数或液气系统相关函数的指数.

临界现象最初用平均场理论描述, 平均场理论又称为经典理论, 这一理论把指定分子与周围分子间的作用近似为这一分子和一个平均了的“场”的作用. 通过推导可以得到各临界指数数值, 其中  $\beta = 1/2$ .

非经典理论则充分考虑了偏离平均行为的统计涨落, 如 3D-Ising 模型理论给出  $\beta = 0.325$ ; Fisher 重正化理论给出  $\beta$  为 0.365, 许多精确实验测定<sup>[2]</sup>也和非经典理论结果吻合.

非经典理论认为物理体系可分成若干临界普适性类别. 以溶液作为研究临界现象的体系, 在高

精度测量等方面有其它物理体系没有的长处. 从 Flory-Huggins-Landau 理论可导出高分子临界溶液的理论关系<sup>[3]</sup>. 描述高聚物溶液的非经典理论有 de Gennes 近似<sup>[4]</sup>, Landau-Ginsburg-Wilson 模型<sup>[5]</sup>, 以及标度理论<sup>[6]</sup>等. Wilding 等<sup>[6]</sup>用计算机模拟单体数大于 60 的高聚物溶液, 得到临界组成与高聚物聚合单元数之间有如下关系:  $\phi_c/(1 - 1.1\phi_c) \propto N^{0.37}$  ( $\phi_c$  表示 C 的临界组成,  $N$  表示聚合单元数). 研究高分子临界溶液的体系主要有聚苯乙烯/甲基环己烷体系<sup>[7-9]</sup>、聚异丁烯酸甲酯/3-辛酮体系<sup>[10]</sup>. 沈伟国等将高分子临界溶液理论推广到短链分子溶液<sup>[9]</sup>及微乳溶液<sup>[11]</sup>.

对于三元或四元溶液体系临界现象的研究, 主要集中在三元溶液临界点附近的临界现象研究, 但还没有人研究三元部分互溶体系在等温会溶点附近发生二级相变的临界行为. 在三元部分互溶体系的等温会溶点, 由温度变化发生一相到两相的变化时, 共存两相的体积相等, 所以在三元部分互溶体系的等温会溶点附近发生的相变有二级相变的特征, 可以将它称为临界相变. 苯-水-乙醇体系作为三元部分互溶液体系的典型代表已为人们所熟知, 所以, 我们将它作为研究三元部分互溶液体系的对象.

### 1 实验部分

#### 1.1 实验测定原理

如图 1, MON 是恒温下苯-水-乙醇体系的共存

2004-08-06 收到初稿, 2004-11-06 收到修改稿. 联系人: 周从山 (E-mail: zhoucongsh@sohu.com; Tel: 0730-8852767). \* 湖南省教育厅自然科学基金(01C383.02C525)资助项目

曲线, 其中  $O$  是总组成为  $C_0$  的等温会溶点 (二级相变点). 当升高温度时, 总组成为  $C_1$  的共存两相溶液  $M_1$  与  $N_1$ , 在  $O_1$  点由相等体积的两相变为一相,  $O_1$  点是该体系的另一个等温会溶点. 同样,  $O_2$ 、 $O_3$  是体系总组成为  $C_2$  的一个二级相变点.  $O_1$ 、 $O_2$ 、 $O_3$  等一系列等温会溶点组成了三元部分互溶液体系不同温度、不同总组成下等温会溶曲线 (二级相变曲线).

对于二元临界溶液体系, 物质的组成  $w$  是很好的序参量. 对于三元体系, 如图 1 所示,  $M_1O_1N_1$  是指定温度下的一条共存曲线. 其中, 组分为  $C_1$  的共存两相分别为  $M_1$  和  $N_1$ ,  $M_1$  相中, 苯的质量分数为  $w_{BM}$ , 水的质量分数为  $w_{WM}$ , 乙醇的质量分数为  $w_{EM}$ ,  $N_1$  相中, 苯的质量分数为  $w_{BN}$ , 水的质量分数为  $w_{WN}$ , 乙醇的质量分数为  $w_{EN}$ , 选取两共存组成的空间距离为序参量差, 即:

$$\Delta w = [\Delta w_a]^2 + [\Delta w_b]^2 + [\Delta w_c]^2)^{1/2} \quad (1)$$

其中  $w_a = w_{BM} - w_{BN}$ ,  $w_b = w_{WM} - w_{WN}$ ,  $w_c = w_{EM} - w_{EN}$ , 对于任何一条共存曲线  $M_1O_1N_1$  及  $M_2O_2N_2$  有:

$$\Delta w = K \times \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)^\beta \quad (2)$$

其中  $T_c$  是某一共存曲线的等温会溶温度,  $T$  是指定温度,  $\beta$  是序参量临界指数,  $K$  是临界指前因子.

测定不同温度下的等温会溶点, 可以得到会溶温度与两个会溶组成的关系 (等温会溶曲线  $OO_2O_1$ ). 因为在三元溶液的会溶点, 温度和两个浓度变量中只有一个可任意变化, 因此通过会溶温度与两个组成的关系, 可求出会溶曲线上两个会溶组成间的关系. 共存两相  $M_1$  和  $N_1$  相对应共存曲线  $M_1O_1N_1$  的临界组成  $C_1$  在直线  $M_1N_1$  上, 同时应满足会溶曲线上两个会溶组成间的关系. 因此通过

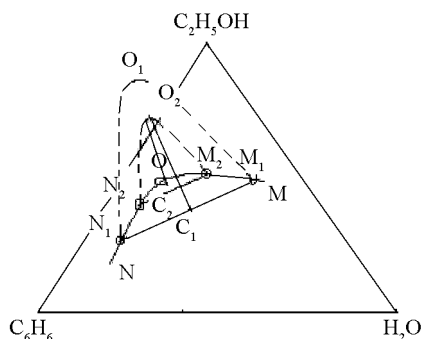


图 1 苯-水-乙醇三元部分互溶体系的等温会溶曲线  
Fig.1 Isothermal consolute curves of partly soluble ternary solutions ( $C_6H_6$ - $H_2O$ - $C_2H_5OH$ )

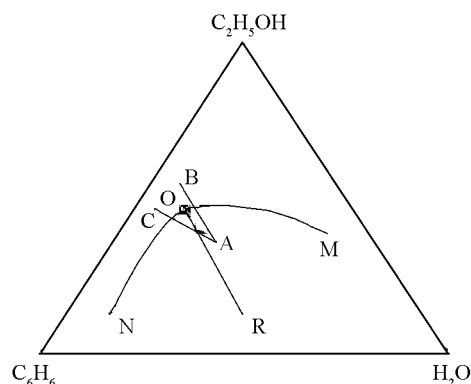


图 2 等体积法测定等温会溶点示意图  
Fig.2 Schematic diagram of the method for measurements of isothermal consolute point by equal-volume titration

测定  $M_1$  与  $N_1$  的组成和求出会溶曲线上两个会溶组成间的关系, 可以算出与共存相  $M_1$ 、 $N_1$  相对应的临界曲线  $M_1O_1N_1$  的临界组成  $C_1$ ; 再通过会溶温度与会溶组成的关系, 可以计算出相应的临界温度  $T_{C_1}$ .

假定共存曲线  $M_1O_1N_1$ 、 $M_2O_2N_2$  及相应一系列的共存曲线的临界指前因子  $K$  相同. 如果测定一系列共存相  $M_1N_1$ 、 $M_2N_2$  等的组分以及相应的临界温度  $T_c$ 、 $T_{C_1}$  等, 可以用公式 (1) 与 (2) 拟合计算出体系的临界指前因子  $K$  和临界指数  $\beta$ , 从而讨论体系的临界性质.

## 1.2 空间等温会溶曲线的测定

采用等体积滴定法测定苯-水-乙醇体系的空间等温会溶曲线. 在测定二元体系临界点时, 配制不同组分的溶液, 通过在临界点发生相变时, 两相体积保持相等, 可以确定体系的临界组成<sup>[2]</sup>. 对于三元溶液, 如图 2 所示,  $OR$  是共存两相连接中点线. 当物系点在这条线上, 体系上下两相体积相等. 如果用  $B$  点组成溶液滴定  $A$  点组成溶液, 在滴定过程中, 下相体积永远大于上相体积; 如果用  $C$  点组成

表 1 不同温度下的苯-水-乙醇三元液系的会溶点  
Table 1 Consolute points of benzene-water-ethanol ternary solutions at different temperatures

$T_c / ^\circ\text{C}$	$w_B$	$w_W$	$w_E$
25.00	0.5344	0.1028	0.3628
30.00	0.5274	0.1086	0.3634
35.00	0.5195	0.1153	0.3652
40.00	0.5162	0.1179	0.3659
45.00	0.5089	0.1268	0.3643

$w_B$ ,  $w_W$ ,  $w_E$  are the mass fraction of benzene, water, and ethanol respectively

表 2 样品的总质量分数及其共存两相的质量分数

Table 2 The mass fractions of prepared samples and their coexisting phases

prepared sample			upper-phase			lower-phase		
$w_B$	$w_W$	$w_E$	$w_B$	$w_W$	$w_E$	$w_B$	$w_W$	$w_E$
0.524	0.111	0.365	0.618	0.077	0.304	0.459	0.134	0.407
0.522	0.114	0.364	0.616	0.077	0.307	0.408	0.159	0.432
0.516	0.122	0.362	0.680	0.062	0.258	0.403	0.164	0.433
0.520	0.118	0.362	0.656	0.068	0.277	0.385	0.168	0.447
0.519	0.118	0.364	0.629	0.071	0.300	0.409	0.163	0.427
0.512	0.124	0.364	0.696	0.056	0.247	0.343	0.185	0.472
0.515	0.121	0.364	0.709	0.056	0.235	0.381	0.166	0.453
0.510	0.130	0.360	0.721	0.049	0.230	0.303	0.210	0.487
0.526	0.109	0.365	0.558	0.093	0.348	0.478	0.132	0.390

溶液滴定 A 点组成溶液, 滴定过程中, 下相体积减小直至消失. 因此, 可以通过多次摸索找到 OR 直线上, O 点附近的一相点和两相点. 用一相点滴定两相点可以得到 O 点的准确组成. 取多次滴定的平均值为等温会溶点.

### 1.3 等温共存曲线的测定

恒温下, 沿着 OR 方向配制不同组成溶液, 测定共存两相的体积比并用气相色谱分析共存相的组成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 等温会溶曲线的测定

表 1 列出不同温度下测定的苯-水-乙醇体系的等温会溶点的质量组分. 表中  $w_B$ 、 $w_W$  和  $w_E$  分别代表苯、水和乙醇的质量分数.

通过表 1 中数据, 得到空间等温会溶曲线方程为:

$$w_B = 0.5648 - 0.001244 \times T_c \quad (3-1)$$

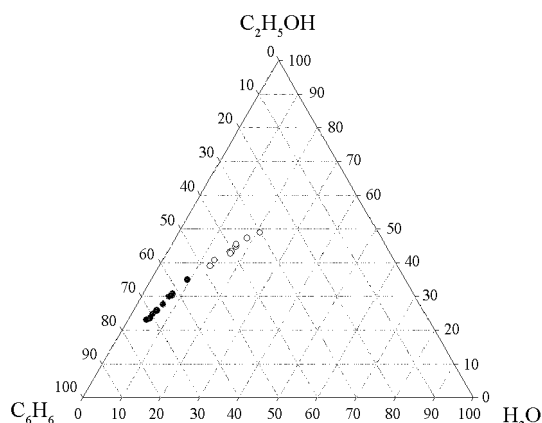


图 3 29.00 °C 时, 苯-水-乙醇体系在临界点附近的相图

Fig.3 Phase diagram of benzene-water-ethanol system near the critical point at 29.00 °C

$$w_W = 0.0742 + 0.001146 \times T_c \quad (3-2)$$

空间等温会溶曲线在恒温平面 MON 上的投影  $OO_2O_1$  的方程为:

$$w_B = 0.6453 - 1.0855 \times w_W \quad (4)$$

### 2.2 恒温条件下的共存曲线的测定

表 2 列出 9 个样品的总质量分数, 及在 29.00 ± 0.05 °C 时共存两相的各组分的质量分数. 总质量分数通过称重配样求出, 共存两相的组成由气相色谱分析得到.

由表 2 数据, 可绘制 29.00 °C 时, 苯、水、乙醇体系在等温会溶点附近三角相图(图 3).

由表 2 中的上、下相数据, 用公式(1)可以计算得到相应的  $\Delta w$ , 由上、下相组分连线的直线方程与公式(4)可以计算相应体系的临界组成, 将临界组成结果代入公式(3-1)、(3-2), 可以得到体系的临界温度. 结果列于表 3.

对公式(2)两边取对数, 得:

$$\ln(\Delta w) = \beta \ln((T_c - T)/T_c) + \ln K \quad (5)$$

以  $\ln(\Delta w)$  对  $\ln((T_c - T)/T_c)$  作图, 示于图 4. 用公式(5)拟合表 3 的数据, 得到  $\beta = 0.38 \pm 0.03$ ,  $K = 1.3 \pm 0.2$ .

恒温槽控温精度为 0.05 K, 样品称重和样品挥发引起的误差小于 0.003 g, 由此得到等温会溶点质量分数测定误差小于 0.0001. 用气相色谱分析共存两相的质量分数的误差为 0.005, 引起  $\Delta w$  的误差为

表 3 序参量与相对温度

Table 3 Order parameters and reduced temperature

$\Delta w$	$(T_c - T)/K$	$(T_c - T)/T_c$	$\ln(\Delta w)$	$\ln((T_c - T)/T_c)$
0.198	2.90	0.0088	-1.62	-4.74
0.257	6.40	0.0193	-1.36	-3.95
0.343	14.51	0.0438	-1.07	-3.13
0.335	10.82	0.0327	-1.09	-3.42
0.271	9.42	0.0285	-1.31	-3.56
0.437	14.68	0.0443	-0.83	-3.12
0.408	12.33	0.0372	-0.90	-3.29
0.516	23.14	0.0699	-0.66	-2.66
0.098	0.33	0.0010	-2.32	-6.92

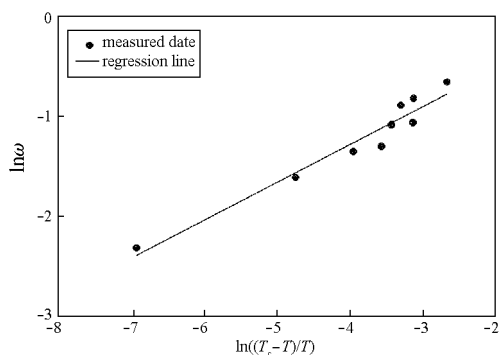


图4 序参量与相对温度关系图

Fig.4 The logarithmic plot of order parameter against reduced temperature

0.009.  $\beta$  的测量误差为 $\pm 0.04$ , 与最小二乘的拟合误差 0.03 基本一致,  $K$  的测量误差为 $\pm 0.05$ , 显著小于最小二乘的拟合误差 0.2, 可能是由假设  $K$  是常数引起的.

我们得到的  $\beta$  的值为  $0.38 \pm 0.04$ , 明显高于 3D-Ising 模型值 0.327. 但 3D-Ising 模型的理论值 0.327 仅适用于二元溶液. 对三元溶液, Fisher 给出的重正化值为 0.365, 与我们的实验结果在实验误差范围内一致, 说明我们研究的苯-水-乙醇部分互溶液在临界区域符合 Fisher 重正化模型.

## References

- 1 Shen, W. G.; Zheng, G. K. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1993**, **9**: 137 [沈伟国, 郑国康. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1993**, **9**: 137]
- 2 Yu, L.; Hao, B. L. Phase translation and critical phenomena. Beijing: Science Press, 1984 [于 淦, 郝柏林. 相变和临界现象. 北京: 科学出版社, 1984]
- 3 Sanchez, I. C. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**: 6983
- 4 de Gennes, P. G. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca and London: Cornell University Press, 1979: 109-112
- 5 Stepanow, S. *J. Phys.*, **1987**, **48**: 2037
- 6 Wilding, N. B.; Muller, M.; Binder, M. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105**: 802
- 7 Dobashi, T.; Nakata, M.; Kaneko, M. *J. Chem. Phys.*, **1980**, **72**: 6685
- 8 An, X. Q.; Fang, J.; Chen, C. Y.; Shen, W. G. *Chemical Physics Letters*, **1998**, **282**: 403
- 9 An, X. Q.; Shen, W. G.; Xia, K. Q. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **107**: 2060
- 10 Xia, K. Q.; An, X. Q.; Shen, W. G. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105**: 6018
- 11 An, X. Q.; Huang, Y. G.; Shen, W. G. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2001**, **3**: 477 [安学勤, 黄有国, 沈伟国. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2001**, **3**: 477]
- 12 An, X. Q.; Shen, W. G.; Wang, H. J. *J. Chem. Thermodynamics*, **1993**, **25**: 1373

## The Critical Behavior of Benzene-Water-Ethanol Ternary Solutions\*

YANG, Tao ZHOU, Cong-Shan ZHU, Xin

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414000)

**Abstract** The consolute curve of benzene-water-ethanol ternary solutions has been measured by using equal-volume titration, and the coexistence curve near isothermal consolute point at  $29.00 \pm 0.05$  °C has also been measured. The obtained order-parameter critical index  $\beta = 0.38 \pm 0.04$ , and the order-parameter amplitude  $K = 1.3 \pm 0.2$ . It indicates that near the isothermal consolute point, the critical index of the partly soluble ternary solutions fits Fisher renormalization model well, and it has the character of non-classical critical solution theory.

**Keywords:** Critical phenomena, Order-parameter, Critical index, Isothermal consolute point, 3D-Ising Model, Fisher renormalization model

Received: August 6, 2004; Revised: November 6, 2004. Correspondent: ZHOU, Cong-Shan (E-mail: zhoucongsh@sohu.com;

Tel: 0730-8852767). \* The Project Supported by NSF of Education Department of Hunan Province (01C383, 02C525)