

正己醇-邻、间、对二甲苯二元系固液相平衡*

杨洋溢 郑康成 车冠全

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

关键词: 固液相平衡, 超额吉布斯自由能, 二甲苯, 正己醇

我们用固液相平衡方法测过二元系的超额吉布斯自由能^[1]. 结合高效分离混合二甲苯, 为探讨醇类与二甲苯三种异构体的相互作用, 本文研究了正己醇分别与邻、间、对二甲苯构成的二元系的固液相平衡, 借助文献的热容、熔化焓、超额焓数据, 计算出 298.15K 时体系的摩尔超额吉布斯自由能.

1 实验

正己醇、邻、对二甲苯为化学纯, 间二甲苯是茂名石油公司提供的含量为 98.5% 的样品, 经精馏提纯, 由试剂凝固过程凝固温度随凝固分数的变化^[2] 算得摩尔分数纯度分别为 0.9988、0.9995、0.9976 和 0.9983. 凝固点测定值分别为 226.39、248.00、225.07 和 286.39K.

仪器装置和操作方法与文献^[1] 相同.

2 结果与讨论

测定了 $x(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2) + (1-x)(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH})$ 、 $x(m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2) + (1-x)(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH})$ 和 $x(p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2) + (1-x)(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH})$ 全浓度范围的熔点. 其固液平衡相图示于图 1-3, 均为简单低共熔相图. 低共熔点的温度、组成分别为 221.58K、 $x=0.184$, 216.25K、 $x=0.410$ 和 224.79K、 $x=0.058$. 间二甲苯析出过冷严重, 图 2 中正己醇的亚稳熔点用虚线表示.

在忽略端际固溶度的情况下, 由凝固点下降公式有^[3]

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

式中 a'_A 是溶液中析出组分 A 的活度, T_m^* 为纯 A 熔点, ΔH_0 是积分常数, Δa , Δb , Δc 是液、固体 A 热容温度系数之差, 其值由文献^[3-5] 得到, 列于表 1.

用式 (2) 把 a'_A 校正到同一参考温度 (298.15K):

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T} \right)_P = - \frac{H_A^E}{RT^2} \quad (2)$$

1996-12-09 收到初稿, 1997-06-06 收到修改稿. 联系人: 车冠全. * 国家自然科学基金资助项目

H_A^E 为组分 A 的偏摩尔超额焓. 由摩尔超额焓 H_m^E 算出 [6]

$$H_A^E = \frac{H_m^E}{x_A} + x_A(1-x_A) \frac{\partial(H_m^E/x_A)}{\partial x_A} \quad (3)$$

H_m^E 由文献 [7] 查出. 为计算析出组分 B 的活度系数 γ_B , 可将 α_A 换算为活度系数 γ_A , 利用 Gibbs-Duhem 公式, 从低共熔点开始积分得

$$\ln \gamma_B(x_A) = \ln \gamma_B(x_{eut}) - \frac{x_A}{1-x_A} \ln \gamma_A(x_A) + \frac{x_{eut}}{1-x_{eut}} \ln \gamma_A(x_{eut}) + \int_{x_{eut}}^{x_A} \frac{\ln \gamma_A(x_A)}{(1-x_A)^2} dx_A \quad (4)$$

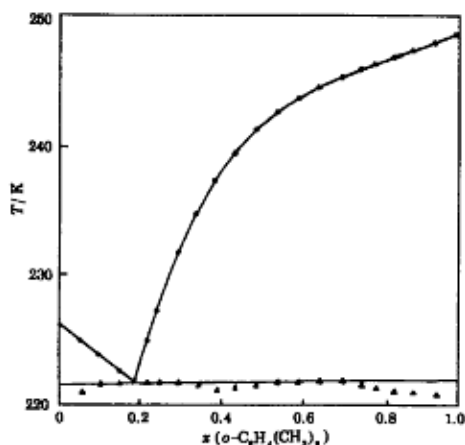


图 1 $x(o-C_6H_4(CH_3)_2) + (1-x)(C_6H_{13}OH)$ 固液相图

Fig.1 Solid liquid phase diagram for $\{x(o-C_6H_4(CH_3)_2) + (1-x)(C_6H_{13}OH)\}$

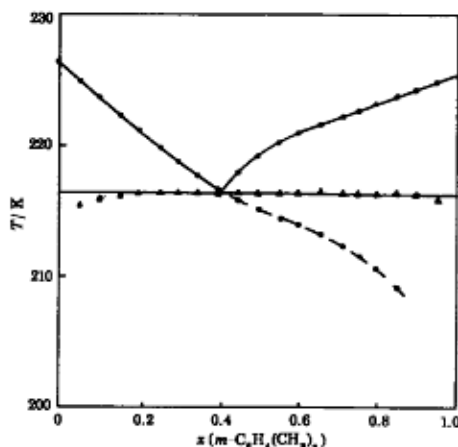


图 2 $x(m-C_6H_4(CH_3)_2) + (1-x)(C_6H_{13}OH)$ 固液相图

Fig.2 Solid and liquid phase diagram for $\{x(m-C_6H_4(CH_3)_2) + (1-x)(C_6H_{13}OH)\}$

表 1 熔化焓和方程 (1) 系数

Table 1 The enthalpy of fusion and coefficients for equation (1) *

Comp	$\Delta_{fus} H_m^*$	ΔH_0	Δa	Δb	Δc	Ref.
	$J \cdot mol^{-1}$	$J \cdot mol^{-1}$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$10^{-2} J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-2}$	$10^{-4} J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-3}$	
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ OH	15380	508.0	135.5	-115.7	35.93	[4]
<i>o</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	13598	-1864	94.17	-23.08	-1.565	[5]
<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	11569	-5586	373.0	-258.8	49.30	[5]
<i>p</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	17110	2740	84.05	-26.08	1.270	[3]

* $\Delta_{fus} H_m^*$ is the molar enthalpy of fusion at T_m^* .

上式中 γ 后面括号里的 x 是指所属溶液的摩尔分数, x_{eut} 是低共熔点处 A 组分的摩尔分数. 式中积分用解析法求解 [1].

依式 (5) 计算摩尔超额吉布斯自由能:

$$G_m^E = RT[x_A \ln \gamma_A + (1-x_A) \ln \gamma_B] \quad (5)$$

算出 x o - $C_6H_4(CH_3)_2 + (1-x)C_6H_{13}OH$ 、 x m - $C_6H_4(CH_3)_2 + (1-x)C_6H_{13}OH$ 、 x p - $C_6H_4(CH_3)_2 + (1-x)C_6H_{13}OH$ 在 298.15K 全浓度范围的摩尔超额吉布斯自由能。其最大值分别为 711、650 和 800 $J \cdot mol^{-1}$ ， G_m^E 与 x 的关系曲线示于图 4，用最小二乘法按方程 (6) 拟合 G_m^E 数据，方程系数及偏差列于表 2。

$$G_m^E = x(1-x) \sum_{i=0}^l c_i (2x-1)^i \quad (6)$$

G_m^E 的测定误差约为 $\pm 3 J \cdot mol^{-1}$ [3]。 G_m^E 与文献 [7] 的 H_m^E 可计算出 TS_m^E ，它与 x 的关系示于图 4。

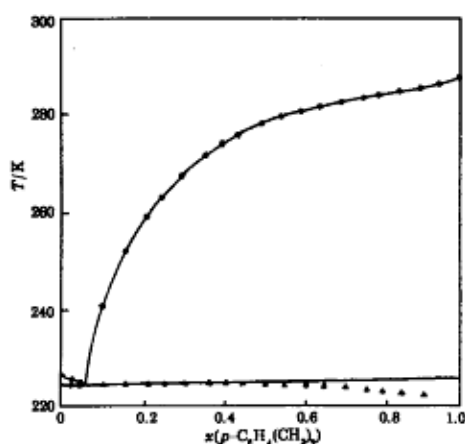


图 3 x (p - $C_6H_4(CH_3)_2$) + $(1-x)$ ($C_6H_{13}OH$) 固液相图

Fig.3 Solid and liquid phase diagram for $\{x$ (p - $C_6H_4(CH_3)_2$) + $(1-x)(C_6H_{13}OH)\}$

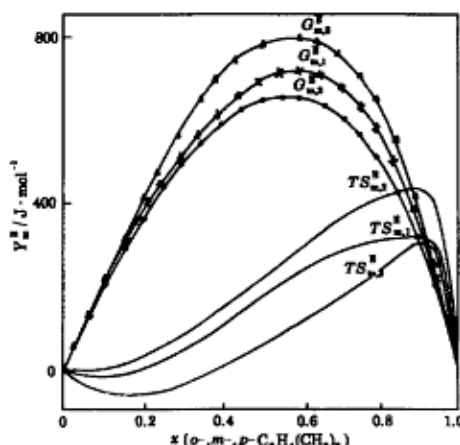


图 4 G_m^E 、 TS_m^E - x 图 (298.15K)

Fig.4 Plot of G_m^E and TS_m^E against x at 298.15K

- 1) x (o - $C_6H_4(CH_3)_2$) + $(1-x)(C_6H_{13}OH)$;
- 2) x (m - $C_6H_4(CH_3)_2$) + $(1-x)(C_6H_{13}OH)$;
- 3) x (p - $C_6H_4(CH_3)_2$) + $(1-x)(C_6H_{13}OH)$

表 2 方程 (6) 的系数 (298.15K)

Table 2 Coefficients of equation (6) for $G_m^E(J \cdot mol^{-1})$ at 298.15K*

	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	S
x (o - $C_6H_4(CH_3)_2$) + $(1-x)(C_6H_{13}OH)$	2740.5	993.09	609.16	-144.69	-258.13	429.11	825.12	0.4
x (m - $C_6H_4(CH_3)_2$) + $(1-x)(C_6H_{13}OH)$	2555.5	645.14	497.96	104.86	-597.62	159.95	635.94	1.3
x (p - $C_6H_4(CH_3)_2$) + $(1-x)(C_6H_{13}OH)$	3109.8	1040.9	279.31	552.86	196.31	-89.233	461.17	0.4

* S is the standard deviation ($J \cdot mol^{-1}$).

直链醇分子存在自缔合作用，与芳烃形成溶液时，醇分子的自缔合遭受破坏，使溶液对 Raoult 定律产生正偏差。在浓醇区只是醇分子缔合程度的降低，在稀醇区则是醇分子缔合的解体，后者对 G_m^E 贡献更大。图 4 显示 G_m^E 的极大值偏向芳烃这边。对二甲苯体系 G_m^E 的值比邻、间二甲苯

体系的大,说明极性的正己醇与具有极性的邻、间二甲苯作用比与非极性的对二甲苯强.图4表明三个体系的 TS_m^E 曲线呈 S 型,其大小顺序与 G_m^E 的顺序相反.

参 考 文 献

- 1 车冠全,黄钟奇,罗三来等.高等学校化学学报, 1994, 15:1353
- 2 车冠全,古喜兰,云逢存.化学通报, 1995, No6:50
- 3 Ott J B, Goates J R, Grigg R B. *J. Chem. Thermodynamics*, 1979, 11:1167
- 4 Kelley K K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51:779
- 5 Pitzer K S, Scott D W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, 65:803
- 6 Ott J B. *J. Chem. Thermodynamics*, 1990, 22:1129
- 7 Rodriguez-Nuñez E, Paz-Andrade M I, Navarro J M. *J. Chem. Thermodynamics*, 1984, 16:3845

Solid-Liquid Phase Equilibria and Excess Gibbs Free Energies of Binary Mixtures of 1-Hexanol+*o*-,*m*-,*p*-Xylene

Yang Yangyi Zheng Kangcheng Che Guanquan

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Melting temperatures have been measured and the solid-liquid phase diagrams constructed for 1-hexanol+*o*-xylene, 1-hexanol+*m*-xylene and 1-hexanol+*p*-xylene. They are simple eutectic systems. Excess mole Gibbs free energies were calculated at 298.15K, showing larger positive deviations from ideal-solution behavior. The largest values of G_m^E are 711, 650 and 800 J·mol⁻¹ for {*o*-C₆H₄(CH₃)₂ + C₆H₁₃OH}, {*m*-C₆H₄(CH₃)₂ + C₆H₁₃OH} and {*p*-C₆H₄(CH₃)₂ + C₆H₁₃OH} respectively.

Keywords: Solid-liquid phase equilibria, Excess Gibbs free energy, Xylene, 1-Hexanol