

某些单体-单体、单体-二聚体 体系的活度系数

郑国康 陈铭之

(兰州大学化学系)

摘 要

用气液色谱法测定了苯在二苯醚、联苄、二苄醚、二苯甲烷、二苯乙炔、二苯甲酮、联苯、二苯胺、 α -甲基萘、 α -氯萘、 α -溴萘、氯萘、 α -硝基萘、 α -萘胺等十四种溶剂中的无限稀活度系数；用单体-二聚体的溶液模型对以上体系进行活度系数的计算，计算值与实验值接近。

用气液色谱法测定了甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯等五种溶质在环丁砜、二甲基环丁砜、N-甲基吡咯烷酮、5, N-二甲基吡咯烷酮等四种溶剂中的无限稀活度系数；用单体-单体的溶液模型计算溶剂的“溶解度参数”，计算得各溶剂的“溶解度参数”分别为一常数。

气液色谱法测活度系数，自1958年创立以来已成为研究溶液理论的一种重要方法^[1]，我们曾作过一些工作^[6,7]。气液色谱法也是研究萃取精馏中选择溶剂的强有力工具。在自裂解焦油中提取苯乙烯的研究中，我们用气液色谱法及其它方法对砜类、腈类、环酮类、醇类、酰胺类等十种萃取剂进行评价，筛选出选择性强、溶解度高的几种萃取剂，例如环丁砜、N-甲基吡咯烷酮等；并进行相应的二元系、多元系气液平衡数据的测定^[8-10]。兰州合成橡胶厂中试室根据我们的实验结果，采用环丁砜为萃取剂，进行小塔试验已获得浓度为97%的粗苯乙烯，收率达85%以上^[11]。

本文报导了用气液色谱法测定苯在一系列非极性和极性二元环化合物中的无限稀活度系数及甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯在某些极性一元环化合物中的无限稀活度系数；在将上述体系分别看作所谓单体(monomer)-二聚体(dimer)和单体-单体体系时，考察“似晶格模型”及Scatchard-Hildebrand理论^[3,4]对这些极性、非极性分子的适用程度；并计算环丁砜、二甲基环丁砜、N-甲基吡咯烷酮、5, N-二甲基吡咯烷酮的“溶解度参数”。

一、单体-二聚体体系

1. 试剂

苯：分析纯。

二苯醚：化学纯，熔点 26—27°C。

联苯：熔点 50—52°C。

二苄醚：化学纯。

二苯甲烷：熔点 24.5°C。

二苯乙炔：熔点 59—61°C。

二苯甲酮：化学纯，熔点 52—54°C。

联苯：化学纯，重蒸一次，收集 236—238°C/637 毫米汞柱馏分，熔点 69.5—71.0°C。

二苯胺：化学纯，熔点 52—54°C。

α -甲基萘：化学纯。

α -氯萘：化学纯，重蒸一次，收集 117.5—119.0°C/9.5 毫米汞柱馏分。

α -溴萘：化学纯，重蒸一次，收集 122—124°C/7.0 毫米汞柱馏分。

萘：化学纯，重蒸一次，收集 224—226°C/638 毫米汞柱馏分。

α -硝基萘：用萘硝化合成，用甲醇重结晶四次，熔点 58—59°C。

α -萘胺：分析纯，熔点 47—48°C。

2. 实验方法

见文献^[7]。柱温保持在 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ，比滞留体积的相对误差在同一柱不超过 1%，在不同的两柱不超过 2%，取两柱结果平均值。

3. 结果

根据 Flory-Huggins 理论^[3,5]，设有二元溶液，溶质 i 的活度系数 γ_i 为：

$$\ln \gamma_i = \left[\ln \left(\frac{1-\phi}{x_i} \right) + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi \right] + \phi^2 \frac{W}{RT} \quad (1)$$

其中

$$\phi = \frac{rx_s}{rx_s + x_i}$$

x_s 和 x_i 为溶剂与溶质的克分子分数， r 为溶剂分子与溶质分子“座席”之比， W 为两种分子的“交换能”。

运用(1)式的困难在于 W 不易获得。若采用 Scatchard-Hildebrand^[4] 对混合热的处理以代替 W ，则(1)式成为：

$$\ln \gamma_i = \left[\ln \left(\frac{1-\phi}{x_i} \right) + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi \right] + \frac{\bar{V}_i}{RT} \left[\delta_s - \delta_i \right]^2 \phi^2 \quad (2)$$

式中 δ_s 和 δ_i 为溶剂与溶质的溶解度参数， \bar{V}_i 为溶质的克分子体积。

在无限稀情况下（色谱条件）， $\phi \rightarrow 1$ ，(2)式变为：

$$\ln \gamma_i^\infty = \left[\ln \frac{1}{r} + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \right] + \frac{\bar{V}_i}{RT} (\delta_s - \delta_i)^2 \quad (3)$$

为了考察上式对于苯与非极性和极性二元环化合物组成的二元系是否适用,我们测定苯在一系列二苯基化合物及萘的取代物中的无限稀活度系数,与按(3)式计算的数值进行比较。

计算中引用各物质的物理数据见表1。

表1 溶质与溶剂的物理性质

物 质	沸 点(°C)	\bar{V} cm ³ /mol (25°C)	δ (25°C)	偶 极 矩
苯	80.1	88.9	9.15	0
二苯醚	259	158.6	9.64	1.0
联苯	284	183.2	9.41	0
二苯醚	295	165.6	9.97	1.38
二苯甲烷	261	168.1	9.40	0.33
二苯乙炔	300			
二苯甲酮	306	166.0	10.09	3.0
联苯	254	155.4	10.11	0
二苯胺	302	146.0	10.69	1.3
α -甲基萘	240	138.8	10.02	
α -氯萘	263	136.1	10.11	1.51
α -溴萘	281	139.2	10.63	1.58
氮萘	238	118.0	10.81	2.2
α -硝基萘	304	130.1	11.36	3.62
α 萘胺	301	126.6	11.48	1.49

$$\text{溶解度参数 } \delta = \left(-\frac{\Delta H_r}{\bar{V}} - RT \right)^{\frac{1}{2}}$$

其中 ΔH_r 为液体的蒸发热,用 Scott^[4]经验公式计算:

$$\Delta H_{r(298)} = -2950 + 23.7T_b + 0.020T_b^2$$

T_b 为液体的正常沸点。

苯在二苯基化合物中比滞留体积(V_g)、活度系数的测定值及计算值列于表2。

表2 比滞留体积及活度系数

溶 剂	二苯醚	联 苯	二苯醚	二苯甲烷	二苯乙炔	二苯甲酮	联 苯	二苯胺
$V_g(\text{cm}^3/\text{g})$	292	259	233	272	253	221	180	209
γ (实测值)60°C	0.88	0.92	0.94	0.95	0.97	1.08	1.11	1.21
γ (计算值)25°C	0.90	0.82	0.94	0.86		0.98	1.01	1.26

苯在萘的取代物中的比滞留体积、活度系数的测定值及计算值列于表3。

表3 比滞留体积及活度系数

溶 剂	α -甲基萘	α -氯萘	α -溴萘	氮萘	α -硝基萘	α 萘胺
$V_g(\text{cm}^3/\text{g})$	262	211	160	258	156	147
γ (实测值)60°C	1.18	1.27	1.31	1.31	1.61	2.07
γ (计算值)25°C	1.03	1.06	1.28	1.46	1.95	2.14

由于(3)式具有半定量性,采用的 δ 值系近似值,故活度系数的实测值未作气体非理想性校正,也未把计算值调整到相同温度进行比较。从表2和表3可以看出,计算值

与实测值比较接近。本来(3)式适用于非极性的非电解质溶液，以上结果表明(3)式对于上列极性溶剂也近似适用。

二、单体-单体体系

自裂解焦油中提取苯乙烯的关键问题是邻二甲苯(沸点144.4°C)与苯乙烯(沸点145.2°C)的分离。采取萃取蒸馏进行分离，萃取剂的溶解度参数是选择萃取剂的一项参考数据。

在萃取剂与被分离组分两种分子大小和形状较为接近时，溶质和溶剂分子各占一个“座席”，即 r 等于一，这时(3)式变为众所熟知的 Scatchard-Hildebrand 公式：

$$\ln \gamma_i^* = -\frac{\bar{V}_i}{RT}(\delta_i - \delta_s)^2 \quad (4)$$

萃取剂环丁砜、二甲基环丁砜、N-甲基吡咯烷酮、5, N-二甲基吡咯烷酮虽有极性，但克分子体积与溶质甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯的克分子体积比较接近，而且都是单元环化合物，形状也相近。我们利用(4)式从活度系数的测定值计算溶解度参数，即采用 δ_i 、 \bar{V}_i 的文献值和 γ_i^* 的测定值计算 δ_s 。

计算中采用的 γ_i^* 已进行气体非理想性校正，数据取自我们的工作^[8]，列于表4； δ_i 和 \bar{V}_i 的数值列于表5。

表 4 γ_i^* 的数值 (60°C)

溶 剂 \ 溶 质	甲 苯	乙 苯	邻二甲苯	对二甲苯	间二甲苯
环 丁 砜	3.76	4.99	4.56	5.45	5.42
二 甲 基 环 丁 砜	1.68	2.21	2.08	2.26	2.30
N-甲 基 吡 咯 烷 酮	1.42	1.75	1.62	1.81	1.85
5, N-二 甲 基 吡 咯 烷 酮	1.33	1.58	1.42	1.63	1.72

表 5 \bar{V}_i 和 δ_i 的数值

	甲 苯	乙 苯	邻 二 甲 苯	对 二 甲 苯	间 二 甲 苯
\bar{V}_i	111.0	127.7	125.3	128.7	128.0
δ_i	8.47	8.37	8.59	8.36	8.41

表 6 溶剂的溶解度参数 δ_s (60°C)

溶 剂 \ 溶 质	甲 苯	乙 苯	邻二甲苯	对二甲苯	间二甲苯	平 均
环 丁 砜	11.28	11.26	11.42	11.31	11.37	11.35
二 甲 基 环 丁 砜	10.29	10.40	10.56	10.41	10.49	10.43
N-甲 基 吡 咯 烷 酮	9.92	10.07	10.19	10.11	10.19	10.10
5, N-二 甲 基 吡 咯 烷 酮	9.79	9.91	9.95	9.95	10.03	9.93

表 6 列出以甲苯、乙苯等五种物质作溶质所测定的萃取剂溶解度参数。以不同溶质所测同一萃取剂的溶解度参数 δ_s ，实际上是一常数，这表明 Scatchard-Hildebrand 公式近似适用于这些极性溶剂构成的体系。

参 考 文 献

- 〔1〕 J.S.Rowlinson, *Liquid and Liquid Mixture*, Butterworth, London, 1971.
- 〔2〕 E.A.Guggenheim *Mixtures*, Oxford, 1952.
- 〔3〕 黄宇卿, “非电解质溶液理论导论”, 科学出版社, 北京, 1973.
- 〔4〕 J.H.Hildebrand and S.L.Scott, *Solubility of Nonelectrolytes*, N.Y., Reinhold, 1950.
- 〔5〕 H.Tompa, *Polymer Solution* Butterworth London, (1956).
- 〔6〕 郑国康等, 化学学报 30 (5) 508 (1964).
- 〔7〕 兰州大学物理化学教研室, 兰州大学学报 (2) 46 (1976).
- 〔8〕 兰州大学物理化学教研室, 兰州大学学报 (2) 56 (1976).
- 〔9〕 兰州大学物理化学教研室, 兰州大学学报 (2) 63 (1976).
- 〔10〕 兰州大学物理化学教研室, 石油化工 7 (3) 228 (1978).
- 〔11〕 兰州大学物理化学教研室等, 合成橡胶工业 (2) 112 (1979).

ACTIVITY COEFFICIENTS OF SOME MONOMER-MONOMER AND MONOMER-DIMER

Zheng Guokang and Chen Mingzhi

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

ABSTRACT

The activity coefficients of benzene in infinitely dilute solution in fourteen solvents at 60°C have been evaluated by gas-liquid chromatography. The activity coefficients of the same systems have been calculated by means of a monomer-dimer solution model. Calculation showed that the experimental data could be predicated by this model.

The activity coefficients of toluene, ethylbenzene, o-xylene, m-xylene and p-xylene in infinitely dilute solution in four solvents at 60°C have been evaluated also by gas-liquid chromatography.

By applying a monomer-monomer solution model, the solubility parameters of these solvents have been calculated. The values of solubility parameter for the same solvent with different solutes are constant within the experimental uncertainty.