

中国科学院化学物理研究所 研究报告集刊

第 3 集

科学出版社

中国科学院化学物理研究所

研究报告集刊

第 3 集

編輯者 中国科学院化学物理研究所
研究报告集刊編輯委员会

出版者 科 学 出 版 社
北京朝阳門大街 117 号
北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

印刷者 中 国 科 学 院 印 刷 厂

发行者 新华书店北京发行所发行
各地新华书店經售

1964 年 8 月第 一 版	开本：787×1092 1/16
1964 年 8 月第一次印刷	印张：6 3/4
印数：0001—3,150	字数：153,000

統一书号：13031·1967

定 价：[科七] 1.00 元

本社书号：3026·13-3

54.2003
144
3:1

中国科学院化学物理研究所研究报告集刊

第 3 集

目 录

醋酸溶液热力学性质的研究 I. 汽-液平衡数据的测定·····江成章 章元琦 (1)	
醋酸溶液热力学性质的研究 II. 从汽-液平衡数据计算溶液过剩等压位·····江成章 章元琦 (7)	
色谱动力学理论的补充——块状液膜模型的应用·····周良模 卢佩章 (16)	
快速色谱分析条件的选择·····卢佩章 周良模 马兆兰 (25)	
填充色谱柱用于气体烃混合物的快速分析·····卢佩章 周良模 马兆兰 朱霞珍 (42)	
填充柱气相色谱法用于烃类、醛类、酮类、酯类混合物的快速分析·····卢佩章 周良模 马兆兰 陈国静 (58)	
正构烷碳数与其氧化产物脂肪酸碳数及馏分分布的关系·····奚祖威 (65)	
氧化蜡中内酯价的测定·····杨颖泰 奚祖威 (73)	
微量克达尔法的研究 I. 杂环化合物、金属杂环化合物以及多硝基化合物中氮含量的测定·····林铁铮 宫本玲 李春华 鲍 辉 (78)	
硅胶用于有机元素分析(第一报)·····李宁先 范方静 林铁铮 (85)	
页岩粗轻油的酒精抽出油的高温热解试验·····朱 泓 祈正中 (91)	

文 献 综 述

正构烷烃的异构化·····林励吾 (95)	
-------------------------	--

醋酸溶液热力学性质的研究

I. 汽-液平衡数据的测定

江成璋 章元琦*

汽-液平衡数据不仅是化工分离过程设计的必要依据,而且是表示溶液非理想的一项重要热力学性质。近年来,更由于通过恒温汽-液平衡数据可计算出溶液的各种过剩状态函数,可以为研究溶液分子理论提供重要素材。因而,如何准确和可靠地测定出汽-液平衡数据,尤其是恒温汽-液平衡数据,已成为一项十分重要的研究课题。

在 Hála 等人^[1]的专门著作中,已详尽地讨论了各种汽-液平衡器。其中, Othmer 型平衡器的结构虽较简单,但所测结果却比较粗糙。Jones-Colburn 提出了一种容量小、平衡快的平衡器,但也还存在操作比较困难、测温不够准确、容易产生液相不均匀等缺陷。Scatchard^[2] 和 Brown^[3] 等人提出了各种采用“热泵”循环工作的平衡器。这类平衡器虽然可以比较准确和可靠地测得汽-液平衡数据,但常常由于保温不良造成测温的误差,因而不适宜于测量恒温汽-液平衡之用。为此,我们根据恒温汽-液平衡数据测定要求的特点,设计了一种高真空夹套保温、热泵循环工作的平衡器,并进行了其性能的考察,达到了预期结果。随后,测定了苯-醋酸、四氯化碳-醋酸两个二元系统在常压和 70°C、60°C 温度下的汽-液平衡数据及共沸点。

实验部分

(一)平衡器

图 1 为汽-液平衡器的结构及比例尺寸。

当平衡器中装好试剂后,即于 H 处通电加热,并控制到恒定压力。 H 管内液体受热沸腾汽化,沸腾的液体和蒸汽即一道从小孔 K 处冲向温度计 T 。这样的加热循环结构即一般所谓的“热泵”。随后,在 B 处蒸汽同液体被分离开,被分离的蒸汽在冷凝器 C 冷凝,经数滴器 N 滴入 V 管,沿 V 管流到受器 S ,而液体则沿 L 管也流回到受器 S 。利用这种“热泵”工作原理使试剂在平衡器中循环运转,一直达到平衡取样后为止。 A 为取样管,其上端毛细管部分用水银填满,以排除运转中一切“死角”存在。为了确保平衡段的绝热,平衡段 B 采用了表面镀银的高真空夹套 J 保温。 I 通向恒压控制系统。

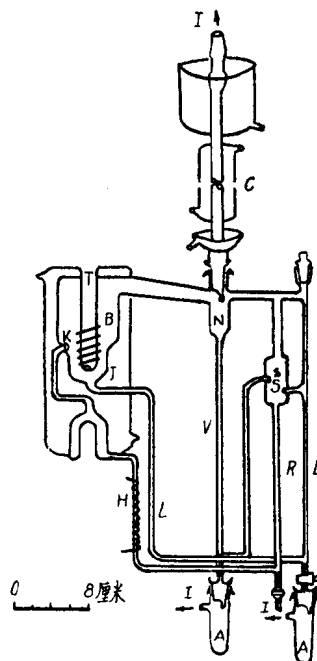


图 1 平衡蒸发器

* 参加本项工作的还有方书贵(石油工业部石油科学研究院)和陈波霞。

(二) 温度测量和压力控制

采用已校正 0.1°C 刻度的水银温度计来测量温度, 用放大镜可读到约 0.02°C 。为了准确测定真实的平衡温度, 要注意三点。首先, 使温度计的水银球与沸腾的液体和气体进行充分接触; 其次, 要将它放在“热泵”的喷口处; 第三, 还需很好的保温。

采用双介质 U 型管式恒压器。恒压器内的两种介质选用稀硫酸和液体石蜡。系统压力波动实际控制在 0.2 毫米汞柱范围以内。

(三) 试剂与样品分析

以分析纯的苯和四氯化碳试剂, 分别在全回流下约 40 理论塔板的精馏柱中进行分馏。操作回流比在 1/80 以上, 切割其恒沸点馏分。分析纯的醋酸在约 15 理论塔板的精馏柱中进行分馏, 将所得恒沸点馏分进行重结晶, 得到纯醋酸试剂。它们的物理性质列于表 1:

表 1 试剂的物理性质

	密度 d_{20}^4	折射率 n_D^{20}	沸点, $^{\circ}\text{C}$	冰点, $^{\circ}\text{C}$
四氯化碳	1.5940*	1.4570	76.67	—
苯	0.8727	1.4974	80.22	5.35
醋酸	1.0503	1.3698	118.22	16.58

* d_{20}^4 。

苯-醋酸、四氯化碳-醋酸溶液的组分分析, 皆采用一般酸碱标定方法分析醋酸含量。相对误差在 0.03 以内。

(四) 操作方法讨论

Swietoslawski^[4] 曾指出在用沸腾器测定液体沸点时, 只有选用一个合适的操作, 才可能测得真正的沸点。他发现在测定许多物质的沸点时, 皆有类似图 2a 的实验曲线。图 2a 中, A 区域是由于汽化量过小, 热的散失造成温度偏低。而 C 区域则由于汽化量过大, 因过热沸腾而引起温度偏高。B 区域所表示的温度则代表真实沸点。

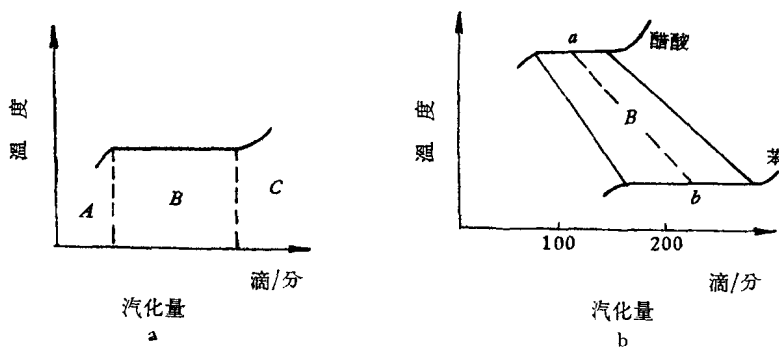


图 2 操作曲线示意图

我們用平衡器測定苯、四氯化碳、醋酸沸点时,也观察到类似的情况。为此,将上述原理应用于混合物的沸点測定。实验前,求出各純試剂的沸点操作曲綫,如图 2b 所示。两种試剂沸点的平行段所包围的面积 B ,认为是操作所允許的区域, ab 連綫則为操作最佳条件。

除控制汽化量以外,还需調节受器 S 处液面恆定,以控制一定的汽-液循环比(一般在 $1/5-1/2$ 之間)。

(五)平衡器一般考察

将高錳酸鉀水溶液加入平衡器中,正常运轉情况下,汽相冷凝液无色透明,表明无液沫夹带存在。

采用高真空夹套层对平衡器平衡段进行絕热保温。实验表明,器壁并无冷凝現象。在平衡段加一个保温場与不加保温場时,对温度測量并无明显影响。实际經驗表明,高真空絕热夹套层保温法較一般繞电热絲加热保温法操作更为方便,測温更为可靠。

常压和真空中实际操作經驗表明,平衡器具有一个比較寬的操作范围,对于电源电压波动并不敏感。試剂在系統中以較大的速度循环(一般只需 6—10 分鐘即可循环一周),能較快地建立平衡。

(六)沸点的測定

为了考察平衡器对温度測定的准确性,选用苯、四氯化碳、醋酸純試剂在平衡器中測定各試剂的沸点,将所得結果与沸点測定器^[4]所測結果进行了比較。实验数据見表 2,結果表明两种方法所測結果完全一致,平衡器測温是可靠的。

表 2 沸点測定結果

	平衡器所測 °C	沸騰器所測 °C
四氯化碳	76.67	76.67
苯	80.22	80.22
醋 酸	118.2	118.22

(七)常压汽-液平衡数据的測定

用上述平衡器測定了苯-醋酸、四氯化碳-醋酸两个二元系統在 760.0 毫米汞柱下的汽-液平衡数据。測定的数据列于表 3。組分的 $x-y$ 图見图 3、图 4。对苯-醋酸系統,曾有 Othmer^[5] 及 Garner^[6] 等人測定过其常压汽-液平衡数据。我們將所測的結果与他們的工作进行了比較,其結果基本一致,見图 4。

苯-醋酸、四氯化碳-醋酸系統在常压下都是共沸系統。从我們所測的平衡数据找出了共沸点,并将所得結果与文献上用共沸蒸餾器专測共沸点^[7]的測定結果进行了比較,見表 4。表 4 中数据表明,我們測定的共沸点組成与文献吻合,而对温度測定,我們采用的方法比較可靠,因此,可能得到更为准确的結果。

表3 760.0毫米汞柱下汽-液平衡数据

温 度 ℃	苯-醋酸系統		温 度 ℃	四氯化碳-醋酸系統	
	$x_{\text{苯}}$	$y_{\text{苯}}$		x_{CCl_4}	y_{CCl_4}
80.14	0.9913	0.9892	76.44	0.9873	0.9840
80.11	0.9903	0.9892	76.34	0.9603	0.9605
80.11	0.9749	0.9753	76.46	0.9023	0.9245
80.17	0.9492	0.9584	76.72	0.8711	0.8918
80.21	0.9255	0.9425	76.93	0.7516	0.8605
80.39	0.8904	0.9226	78.52	0.5861	0.7975
80.97	0.7985	0.8743	80.00	0.4602	0.7486
82.91	0.6011	0.7826	84.50	0.2165	0.6293
88.43	0.3086	0.6161	98.64	0.0674	0.3950
94.98	0.1638	0.4551	105.17	0.0353	0.2736
103.52	0.0788	0.2860	115.57	0.0058	0.0577
113.74	0.0154	0.0886			

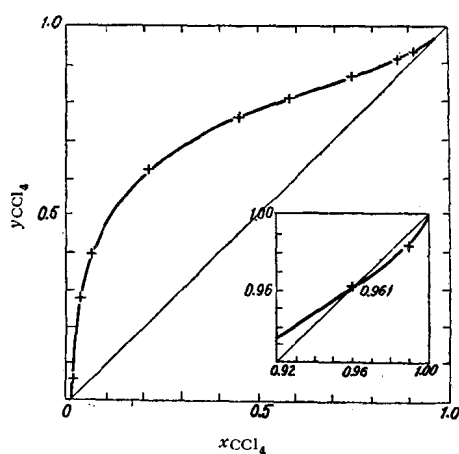
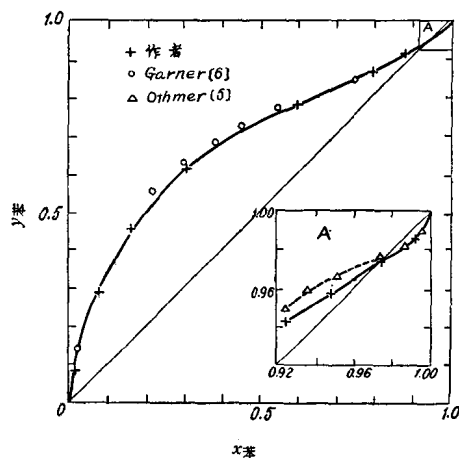
图3 四氯化碳-醋酸系統常压下 x - y 图图4 苯-醋酸系統常压下 x - y 图

表4 共沸点的测定(760.0毫米汞柱下)

	苯-醋酸系統		四氯化碳-醋酸系統	
	作 者	Othmer*	作 者	Haughter**
溫度,℃	80.10	—	76.34	76.0
組成,克分子%	97.70	98.06	96.10	96.15

* 由在750毫米汞柱下汽-液平衡数据所测^[5]。** 由共沸蒸餾器所测^[7]。

(八)恒温汽-液平衡数据的测定

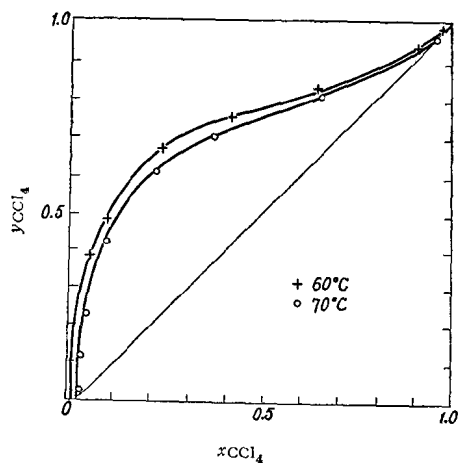
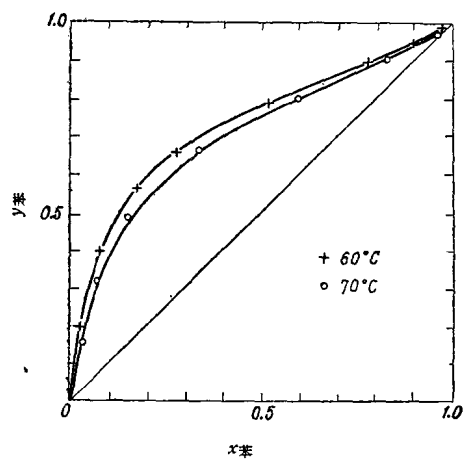
用上述平衡器分別测定了苯-醋酸系統在 59.97℃ 和 70.16℃ 恒温下的汽-液平衡数据,及四氯化碳-醋酸系統在 60.00℃ 和 70.00℃ 恒温下的汽-液平衡数据。实验数据分別列于表5、表6。其組成的 x - y 图見图5、图6。

表 5 苯-醋酸系统恒温下汽-液平衡数据

压 力 毫米汞柱	70.1 ⁶ °C		压 力 毫米汞柱	59.9 ⁷ °C	
	$x_{\text{苯}}$	$y_{\text{苯}}$		$x_{\text{苯}}$	$y_{\text{苯}}$
550.2	0.9833	0.9837	390.5	0.9918	0.9913
550.6	0.9712	0.9747	389.5	0.9833	0.9852
548.6	0.9362	0.9533	388.5	0.9727	0.9783
545.0	0.9116	0.9393	387.7	0.9519	0.9656
542.6	0.8852	0.9247	384.4	0.9091	0.9429
536.2	0.8376	0.9015	372.5	0.7856	0.8888
500.0	0.6005	0.7973	339.5	0.5226	0.7826
417.5	0.3067	0.6463	283.0	0.2872	0.6523
324.8	0.1459	0.4891	240.4	0.1785	0.5536
241.2	0.0637	0.3226	178.6	0.0800	0.3980
183.2	0.0235	0.1592	123.5	0.0234	0.1917

表 6 四氯化碳-醋酸系统恒温下汽-液平衡数据

压 力 毫米汞柱	70.0 ⁰ °C		压 力 毫米汞柱	60.0 ⁰ °C	
	x_{CCl_4}	y_{CCl_4}		x_{CCl_4}	y_{CCl_4}
628.1	0.9851	0.9842	442.9	0.9861	0.9876
628.5	0.9788	0.9763	441.5	0.9608	0.9665
617.8	0.9765	0.9648	438.7	0.9231	0.9337
583.7	0.6576	0.8201	416.0	0.6593	0.8353
504.5	0.3765	0.7209	350.5	0.4286	0.7623
445.8	0.2164	0.6291	329.0	0.2409	0.6821
307.4	0.0828	0.4425	228.3	0.0969	0.5216
184.1	0.0351	0.2508	159.3	0.0427	0.4068
177.0	0.0166	0.1437	98.0	0.0027	0.0210
148.1	0.0065	0.0439			

图 5 四氯化碳-醋酸系统恒温下 x - y 图图 6 苯-醋酸系统恒温下 x - y 图

結 論

我們設計了一種保溫良好、測溫準確、平衡迅速的平衡器。並相應地提出了一種準確測溫的操作方法。

用苯、四氯化碳、醋酸純試劑及其二元混合物對平衡器進行了實驗。沸點測定結果與沸點測定器所測的結果一致。常壓共沸點測定結果與共沸蒸餾器所測結果一致。這表明了平衡器所測結果是可靠的。

還測定了苯-醋酸、四氯化碳-醋酸兩個二元系統在 760 毫米汞柱下的恆壓汽-液平衡數據，及在 60°C、70°C 下的恆溫汽-液平衡數據。並準確地給出了常壓下的共沸點。

參 考 文 獻

- [1] Hala, E., Pick, J., Fried, V. & Vilím, O., "Vapour-Liquid Equilibrium", Pergamon, London, 1958.
- [2] Scatchard, G. & Ticknor, L. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3724 (1952).
- [3] Brown, I. & Ewald, A. H., *Austr. J. Sci. Research, Ser. A, Phys. Sci.*, **4**, 198 (1951).
- [4] Swietoslawski, W., "Ebulliometric Measurements", Reinhold, New York, 1945.
- [5] Othmer, D. F., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **4**, 232 (1932).
- [6] Garner, F. H., Ellis, S. R. M. & Pearce, C. J., *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 48 (1954).
- [7] Haughton, C. O., *Chem. Eng. Sci.*, **4**, 97 (1955).

醋酸溶液热力学性质的研究

II. 从汽-液平衡数据计算溶液过剩等压位

江成章 章元琦

一、导 言

溶液过剩热力学函数描述了溶液非理想的程度,而溶液非理想的产生又往往是由于分子之间力的相互作用的结果。因而,从各种实验方法测定溶液的过剩热力学函数,就可以定量地考察溶液中分子的相互作用情况,为溶液理论的研究提供基本的实验依据。

溶液的各个过剩热力学函数皆可以用过剩等压位来描述。因此,如何求得溶液的过剩等压位是测定溶液过剩热力学函数的重要前提之一。通常,可以从汽-液平衡数据计算过剩等压位。但用汽-液平衡数据所计算的过剩等压位是汽相同液相过剩等压位之和。为了计算出液相非理想部分,就必须从总过剩等压位中扣除汽相的非理想部分。汽相非理想若采用第二维里系数来描述,则二元系统的过剩等压位按下述方程计算^[1]:

$$\begin{aligned}\mu_1^E &= RT \ln (Py_1/P_1x_1) + (B_{11} - V_{11})(P - P_1) + y_2^2 P \delta_{12} \\ \mu_2^E &= RT \ln (Py_2/P_2x_2) + (B_{22} - V_{22})(P - P_2) + y_1^2 P \delta_{12}\end{aligned}\quad (1)$$

$$G_x^E = x_1\mu_1^E + x_2\mu_2^E \quad (2)$$

式中下标“1”和“2”表示组分, μ^E 为过剩化学位, G^E 为过剩等压位, P 为总压, P_1, P_2 为组分分压, B 为第二维里系数, δ_{12} 表示第一组分和第二组分相互作用引起的偏差项,其定义为:

$$\delta_{12} = 2B_{12} - (B_{11} + B_{22}) \quad (3)$$

式中 B_{12} 表示混合第二维里系数。

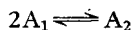
作者已在第一报中^[2]报导了 60°C 和 70°C 下,苯-醋酸、四氯化碳-醋酸两个二元系统的汽-液平衡数据。用上述汽-液平衡数据来计算过剩等压位时,由于醋酸有很强的氢键缔合效应,它引起的非理想远远大于一般由范德华力分子相互作用所引起的非理想。因此,采用一般“对应状态”原理去扣除气相非理想存在困难。本文从缔合反应的质量作用定律与第二维里系数状态方程相关联,找出了双缔合反应存在时,强极性物质第二维里系数的一般表达式。并用它来计算出纯醋酸物质的第二维里系数。至于计算强极性分子与非极性分子混合第二维里系数时,若把分子间相互作用仅仅看成一个简单平均加合,这显然是一种过于粗糙的近似。为了正确计算混合第二维里系数,应当进一步分析分子之间相互作用的情况。作者由已计算出的醋酸蒸汽的第二维里系数,采用修正后的 Stockmayer 分子作用势^[3]估算出醋酸分子作用参数。然后,用修正后的 Lennard-Jones 分子作用势计算出其混合气体的分子作用参数。于是,求得它们的混合第二维里系数。随后用式(1), (2), (3) 计算出苯-醋酸、四氯化碳-醋酸溶液的液相过剩等压位。

二、极性蒸汽的第二維里系数計算

对于稍不理想气体的第二維里系数,一般多采用“对应状态原理”来进行計算^[4]. Lambert 等人^[5]曾对十二种有机化合物蒸汽进行了实验测定,以考察 Berthelot 方程的适应性. 结果发现如苯、四氯化碳、正庚烷等八种非极性有机蒸汽的实验结果与按 Berthelot 方程計算的结果一致. 但是如甲醇、丙酮等极性有机蒸汽,实验结果同計算结果却不一致. 这表明用简单的 Berthelot 方程或“对应状态原理”的其它经验方程来計算极性物质的第二維里系数是不合适的. Lambert^[5-7]指出这种偏差是由于极性分子缔合效应的存在所造成. 因此,他以缔合反应的质量作用定律与第二維里系数状态方程相关联,在简化条件下,得到一个只适宜用于稍有极性的蒸汽的第二維里系数的表达式.

对于計算强极性醋酸蒸汽的第二維里系数时,显然不能采用只考虑范德华分子相互作用势的“对应状态原理”或 Berthelot 方程. 上述 Lambert^[5]的表达式在这里也是不适用的. Ritter 和 Simons^[8]关于醋酸蒸汽的分子状态实验测定的数据表明:醋酸蒸汽在常温下,醋酸分子主要呈现双分子缔合. 由于强缔合的存在,用实验难以准确和直接地测定醋酸蒸汽的第二維里系数. 为此,我们将双缔合反应的质量作用定律与第二維里系数状态方程相关联,寻找强极性分子的第二維里系数的一般表达式.

对一克分子蒸汽系统而言. 若存在的双缔合反应为:



其中, α 个单质分子缔合成 $\frac{1}{2}\alpha$ 个双缔合分子,则系统实际存在的克分子数 n 为:

$$n = 1 - \frac{1}{2}\alpha$$

或写成:

$$\alpha = 2(1 - n)$$

按质量作用定律定义:

$$K = \frac{P_{A_2}^2}{P_{A_1}^2} = \frac{P(2n-1)^2}{n(1-n)} \quad (4)$$

其中, K 是缔合解离反应平衡常数. 整理式(4)可以得到:

$$\begin{aligned} n^2 - n + \frac{P}{4P + K} &= 0 \\ n &= \frac{1}{2} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4P}{4P + K}} \right] \\ n &= 1 - \left[\frac{1}{2P} \pm \frac{1}{2P} \sqrt{1 - \frac{4P}{4P + K}} \right] P \end{aligned} \quad (5)$$

令

$$A = \left[\frac{1}{2P} \pm \frac{1}{2P} \sqrt{1 - \frac{4P}{4P + K}} \right] \quad (6)$$

蒸汽状态用第二維里系数状态方程描写为:

$$PV = n(RT + BP) \quad (7)$$

由于缔合反应的存在，系统的分子数将取决于缔合解离反应平衡常数。将式(5)代入式(7)得：

$$\begin{aligned} PV &= (RT + BP) \left\{ 1 - \left[\frac{1}{2P} \pm \frac{1}{2P} \sqrt{1 - \frac{4P}{4P + K}} \right] \right\} = \\ &= (RT + BP) \{1 - AP\} = \\ &= RT + \{B - RTA - BAP\}P \end{aligned} \quad (8)$$

一克分子物质的第二维里系数状态方程可写成：

$$PV = RT + B_0 P \quad (9)$$

比较式(8)与式(9)，得第二维里系数 B_0 相当于：

$$\begin{aligned} B_0 &= B - [RT + BP]A = \\ &= B - (RT + BP) \left[\frac{1}{2P} \pm \frac{1}{2P} \sqrt{1 - \frac{4P}{4P + K}} \right] \end{aligned} \quad (10)$$

若认为极性蒸汽的第二维里系数为范德华分子相互作用和缔合效应贡献之和，则第二维里系数 B_0 简写成：

$$B_0 = B + B_a \quad (11)$$

式(11)中， B 表示范德华分子相互作用对第二维里系数的贡献，一般可以用“对应状态原理”求得。 B_a 表示缔合效应对于第二维里系数的贡献。考虑到解离程度越大，第二维里系数绝对值应更小，则式(6)中之“ $\pm$ ”号只应取“ $-$ ”。 B_a 值可以写成为：

$$B_a = - (RT + BP) \left[\frac{1}{2P} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4P}{4P + K}} \right) \right] \quad (12)$$

由上述讨论中可以看到，当有缔合反应存在时，蒸汽的非理想若用第二维里系数来描述时，第二维里系数就不仅与温度有关，而且也取决于系统的压力。

采用 Halford^[9] 所提供的醋酸解离反应平衡常数的数据，用式(11)、(12)计算出醋酸在 60°C、70°C 和不同压力下的第二维里系数。计算数据列于表 5、表 6 中。图 1 表示 60°C 下不同压力下醋酸的第二维里系数。

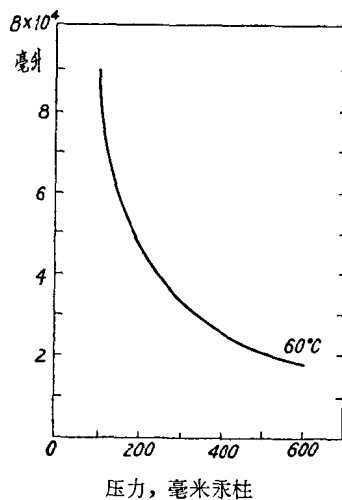


图 1 醋酸蒸汽的第二维里系数

三、极性分子与非极性分子的混合第二维里系数

二元系统混合物的第二维里系数定义为：

$$B = x_1^2 B_{11} + x_2^2 B_{22} + 2x_1 x_2 B_{12} \quad (13)$$

式中 B_{11} 、 B_{22} 皆表示纯物质的第二维里系数。 B_{12} 表示两物质的混合第二维里系数。上一节中我们已经讨论了纯物质第二维里系数的计算问题，现在的问题是如何进一步求得混合第二维里系数 B_{12} 。

一般简单的计算是设想相互作用的分子是球形的，并且认为相互作用势大部分是由于色散力的原故，则分子间最大作用势距离可以认为是：

$$r_{12} = \frac{1}{2}(r_{11} + r_{22})$$

分子相互作用势可以写成:

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_{11}\epsilon_{22})^{\frac{1}{2}}$$

这样,从对应状态原理^[4]可以推得:

$$B_{12} = \frac{1}{2}(B_{11} + B_{22}) \quad (14)$$

其后, Scatchard 和 Ticknor^[10] 提出: 当球形分子直径 r 可以加合时, 非极性蒸汽混合物的混合第二维里系数可以采用下述的加合方式.

$$B_{12} = (B_{11}^{\frac{1}{3}} + B_{22}^{\frac{1}{3}})^3/8 \quad (15)$$

对于强极性分子之间或强极性分子与非极性分子之间, 由于静电力、诱导力、氢键缔合的存在使得分子相互作用时, 分子外围的电子云变形, 分子的碰撞距离和相互作用势均有很大的改变, 采用式(14)、(15)显然很不合理. 为了正确的计算混合第二维里系数, 必须结合分子作用势模型, 来计算混合第二维里系数.

(一) 分子力学参数的估算

苯、四氯化碳的分子力学参数 ϵ/K , 分子的碰撞距离 σ 在文献上已有报导^[11]. 而象醋酸蒸汽这样强极性、非理想气体的分子力学参数, 尚未见报导. 目前, 也还没有一个完整、合理的计算方法. 这里, 我们采用了经验关系与分子作用势模型相结合的方法来估算醋酸的分子力学参数 ϵ/K 和 σ .

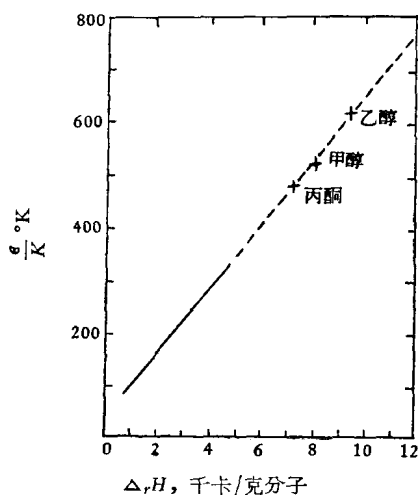


图2 ϵ/K 与蒸发热关系 ($T_r = 0.7$)

—— Blanks^[23]; ---- 作者.

非极性分子之间的作用势参量 ϵ/K 与物质的蒸发热存在有线性关系^[3]. 从已知的含氧极性化合物甲醇、乙醇、丙酮的分子力学参量^[3,11]与它们的蒸发热相关联, 看来也符合类似的关系. 其结果见图2. 我们采用了醋酸蒸发热数据^[9]及图2关系, 求出了醋酸蒸汽的 ϵ/K 值.

分子碰撞直径 σ 显然与分子作用势模型有关. 选用不同的分子作用势模型, 则有不同的分子碰撞直径. 下面我们就几种情况加以讨论:

(1) 若设想极性分子之间的相互作用可以不计算偶极矩的影响时, 则碰撞距离可以认为是与非极性分子的相同. 它与临界体积存在下述关系^[3]:

$$\sigma_{np} = 0.84v_c^{\frac{1}{3}} \quad (16)$$

(2) 通常极性分子之间的作用势可用 Stockmayer 势模型来描述, 这时碰撞距离 σ_r 与第二维里系数的关联式可以写成^[11]:

$$B^* = \frac{B}{\frac{2}{3}\pi N\sigma_r^3} (\epsilon^* \times KT/\epsilon) \quad (17)$$

式中 B^* 表示对比第二维里系数, t^* 表示分子极化性标度, 它定义为:

$$t^* = \frac{\mu^2}{\sqrt{8 \epsilon \sigma_s^3}} \quad (18)$$

(3) 对于强极性分子之间, 由于氢键缔合, 电子云产生了较大变形, 式(18)应修正为^[3]:

$$t^* = \frac{\mu^2}{\sqrt{8 \epsilon (\sigma_s - \Delta)^3}} \quad (19)$$

由于氢键缔合而产生的变形修正项, 应与氢键的解离热有关。Blanks 和 Prausnitz 已从 8 种已知力学参数的物质, 归纳了氢键的 Δ/σ 值与解离热的关系, 其所得结果表示在图 3。

醋酸蒸汽分子之间存在很强的氢键缔合, 当然应该用修正后的 Stockmayer 分子作用势模型关系式(19)来描述。我们在上一节已计算得到醋酸蒸汽的 B 值, 利用了 Stockmayer 分子作用势模型的通用函数^[11,12]求得醋酸蒸汽的 t^* 。从而由式(19)得到 $(\sigma_s - \Delta)$ 值, 并由图 3 关系, 从醋酸的解离热^[9]即可求出 Δ 值。随即得到修正后的 Stockmayer 分子作用势模型的醋酸分子碰撞距离 σ_s 。

表 1 归纳了上述估算的醋酸蒸汽分子力学参量 ϵ/K , σ_{np} , σ_s 的值。列出了文献上^[14]关于苯、四氯化碳蒸汽分子力学参量 ϵ/K , σ_s 。

表 1 纯物质蒸汽的分子力学参数

	μ $\times 10^{-18}$	α $\times 10^{-24}$	ϵ/K °K	σ_{np} Å	σ_s Å
醋 酸	1.73*	—	720	5.33	3.52
苯	—	10.32	440	5.27	—
四氯化碳	—	10.5	327	5.88	—

* Wesson 数据^[13]。

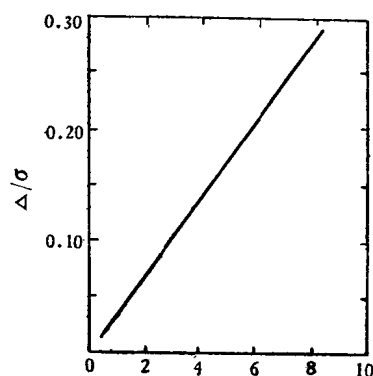


图 3 Δ/σ 与键能关系

(二)混合第二维里系数的计算

非极性分子采用 Lennard-Jones 分子作用势模型时, 第二维里系数的关系可以归结成为^[14]:

$$B^* = \frac{B}{b_0} = F(T^*) \quad (20)$$

式中 $b_0 = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$, $T^* = \frac{KT}{\epsilon}$, F 为通用函数。

计算极性分子同非极性分子的混合第二维里系数时, 用式(20)必须再进行修正^[3,11]。其修正后的分子力学参量应当为:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) (1 + \epsilon_{ij})^{-\frac{1}{6}} \quad (21)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{\frac{1}{2}}(1 + \epsilon_{ij})^2 \quad (22)$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{K_j \alpha_{ii} \mu_{jj}^2}{4 \left(\frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \right)^6 (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}} \quad (23)$$

式中“ i ”标号表示非极性分子,“ j ”标号表示极性分子,“ ij ”标号表示混合的。而 K_j 表示由于分子之间相互作用时,使得极性分子的偶极矩中心移向分子表面而增加的修正项。它将永远为正,并且总是大于1。它的值主要取决于极性分子的特性,与 $\sigma_{np} - \sigma_s / \sigma_{np}$ 有关,Blanks 和 Prausnitz^[3] 给出了它们的关系。由式(21—23)所计算的修正后的 Lennard-Jones 分子作用势的分子力学参量,即可用 Lennard-Jones 分子作用势的通用函数表^[11]求得 B_{ij} 。

以表1所列数据计算的苯-醋酸、四氯化碳-醋酸混合气体的修正后 Lennard-Jones 分子作用势的分子力学参量,结果见表2。

表2 混合蒸汽分子力学参数

混合蒸汽	K_j	ϵ_{ij}/K	σ_{ij} Å	b_0 毫升
苯-醋酸	33	740	5.17	174
四氯化碳-醋酸	33	710	5.49	209.5

从表2数据求出60℃、70℃温度下,苯-醋酸、四氯化碳-醋酸混合蒸汽的混合第二维里系数,结果列于表3。

表3 混合蒸汽的混合第二维里系数(毫升)

	60℃		70℃	
	B_{ij}^*	B_{ij}	B_{ij}^*	B_{ij}
苯-醋酸	-10.59	-1845	-10.26	-1785
四氯化碳-醋酸	-9.94	-2085	-9.56	-2005

四、溶液过剩等压位的计算

如上所讨论,苯-醋酸、四氯化碳-醋酸系统的溶液过剩等压位 G_x^E 可以按式(1—3)进行计算。计算结果分别列于表5、表6中。图4、图5表示 G_x^E 和 x 的关系。

表4 试剂的物化常数

		B 毫升	V 毫升	P 毫米汞柱
苯	70℃	-1020	94.7	548.2
	60℃	-1090	93.5	388.5
四氯化碳	70℃	-1050	102.8	613.8
	60℃	-1120	101.2	439.0
醋酸	70℃	—	60.4	137.1
	60℃	—	59.7	88.3

计算中所需的苯、四氯化碳的 B 值按 Berthelot 方程^[5]计算。苯、四氯化碳、醋酸的液体克分子体积、饱和蒸汽压可在手册^[4]中查出, 这些数据列于表 4 中。

表 5 苯-醋酸系统液相过剩等压位

70°C				
$x_{\text{苯}}$	$y_{\text{苯}}$	P 毫米汞柱	$B_{\text{液}}$ 毫升	G^E 卡/克分子
0.9833	0.9837	550.2	-19600	18.8
0.9712	0.9747	550.6	-19595	30.8
0.9362	0.9533	548.6	-19650	60.2
0.9116	0.9393	545.0	-19750	77.4
0.8852	0.9247	542.6	-19800	92.6
0.8376	0.9015	536.2	-20000	123.5
0.6005	0.7973	500.0	-21270	223.0
0.3067	0.6463	417.5	-24800	248.7
0.1459	0.4891	324.8	-31000	185.1
0.0637	0.3226	241.2	-39400	102.8
0.0235	0.1592	183.2	-49600	49.9

60°C				
$x_{\text{苯}}$	$y_{\text{苯}}$	P 毫米汞柱	$B_{\text{液}}$ 毫升	G^E 卡/克分子
0.9918	0.9913	390.5	-26450	11.8
0.9833	0.9852	389.5	-26500	18.6
0.9727	0.9783	388.5	-26530	27.2
0.9519	0.9656	387.7	-26680	45.5
0.9091	0.9429	384.4	-26880	77.9
0.7856	0.8888	372.5	-27680	152.7
0.5226	0.7826	339.5	-29870	245.8
0.2876	0.6523	283.0	-35180	248.4
0.1785	0.5536	240.4	-39800	212.2
0.0800	0.3980	178.6	-51550	125.9
0.0234	0.1917	123.5	-70200	45.9

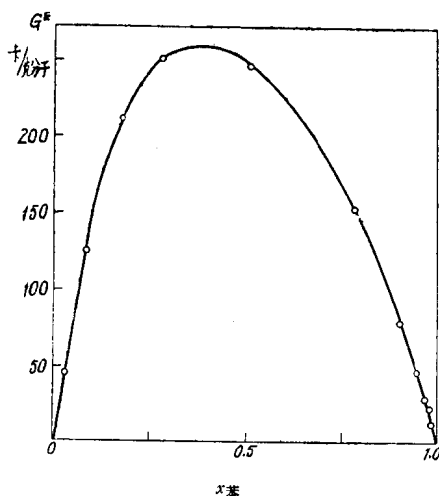
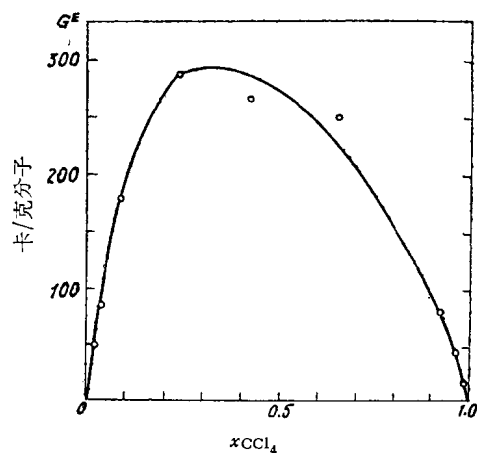
图 4 苯-醋酸系统 60°C 下 $x-G^E$ 关系图图 5 四氯化碳-醋酸系统 60°C 下 $x-G^E$ 关系图

表6 四氯化碳-醋酸系统液相过剩等压位

70°C				
x_{CCl_4}	y_{CCl_4}	P 毫米汞柱	B_{ex} 毫升	GE 卡/克分子
0.9851	0.9842	628.1	-17490	29.7
0.9788	0.9787	628.5	-17490	39.2
0.9765	0.9648	617.8	-17750	27.1
0.6576	0.8201	583.7	-18320	239.7
0.3765	0.7209	504.5	-21050	268.9
0.2164	0.6291	445.8	-23400	211.4
0.0828	0.4425	307.4	-32550	138.1
0.0351	0.2508	184.1	-49050	46.7
0.0166	0.1437	177.0	-50800	28.4
0.0065	0.0439	148.1	-57900	11.6
60°C				
0.9861	0.9876	442.9	-23550	19.7
0.9613	0.9652	441.5	-23630	44.8
0.9233	0.9336	438.7	-24280	82.5
0.6593	0.8363	416.0	-25200	252.2
0.4286	0.7623	350.5	-29180	264.5
0.2409	0.6821	329.0	-31030	286.9
0.0967	0.5116	228.3	-41150	180.2
0.0427	0.4068	159.3	-56900	84.3
0.0270	0.0210	98.0	-86400	50.7

五、結 論

(1) 根据醋酸分子的缔合-解离反应平衡常数,推导出计算含有双分子缔合的醋酸蒸汽的第二维里系数公式: $B_0 = B - (RT + BP) \left\{ \frac{1}{2P} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4P}{4P + K}} \right) \right\}$. 从而计算出不同温度和压力下醋酸蒸汽的第二维里系数.

(2) 以醋酸蒸汽的第二维里系数数据按修正的 Stockmayer 分子作用势模型估算出醋酸分子的力学参量 $\epsilon/K, \sigma$, 并计算出醋酸-苯、醋酸-四氯化碳系统的混合蒸汽第二维里系数.

(3) 由于比较可靠地估算出醋酸溶液的气相非理想,从而根据所测的恒温汽-液平衡数据,正确地计算出醋酸-苯、醋酸-四氯化碳系统在 60°C, 70°C 时的液相过剩等压位.

参 考 文 献

- [1] Scatchard, G. & Raymond, C. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1278 (1938).
- [2] 江成璋、章元琦, 本刊, 1 页.
- [3] Blanks, R. F. & Prausnitz, L. M., *A. I. Chem. E. Journal*, **8**, 86 (1962).
- [4] Guggenheim, E. A. & McGlashan, M. L., *Proc. Royal Soc.*, **A206**, 448 (1951).
- [5] Lambert, J. D., Roberts, G. A. H., Rowlinson, J. S. & Wilkinson, V. J., *ibid.*, **A196**, 113 (1949).
- [6] Fox, J. H. P. & Lambert, J. D., *ibid.*, **A210**, 557 (1952).