

# 二元体系 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-DMF 在 293.15 K 下的体积性质

侯海云<sup>1</sup>, 彭三军<sup>2</sup>, 王晓先<sup>1</sup>, 耿信鹏<sup>1</sup>

(1. 西安工程大学环境与化学工程学院, 西安 710048;

2. 长沙理工大学化学与环境工程学院, 长沙 410076)

**摘要** 利用 Anton Paar DMA4500 振动管密度计, 测量了 293.15 K 时二元体系 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-DMF(苯-*N,N*-二甲基甲酰胺)溶液的密度, 利用最小二乘法确立了溶液密度与组成的函数关系. 利用密度数据分别计算了二元体系中 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 和 DMF 的表观摩尔体积, 并利用非线性最小二乘拟合法, 分别拟合得到了优化的 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 和 DMF 的表观摩尔体积和摩尔分数的函数关系, 以及 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 和 DMF 的表观摩尔体积和质量分数的函数关系. 通过对函数关系的极限运算得到了 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 和 DMF 的标准偏摩尔体积和摩尔体积. 此外, 还计算了不同组分下体系的超额摩尔体积, 数据可用四参数 Redlich-Kister 方程很好地关联拟合, 得到方程系数及体系的超额摩尔体积极值位置.

**关键词** 苯-*N,N*-二甲基甲酰胺; 密度; 表观摩尔体积; 超额摩尔体积

**中图分类号** O645.16

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)03-0563-05

关于二元或多元体系体积性质的研究已有较多报道<sup>[1-7]</sup>. 苯和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)都是化学化工领域常用的有机溶剂<sup>[8,9]</sup>, 其中, DMF 是应用广泛的非质子型有机溶剂, 在生物化学研究领域可作为模板分子<sup>[10,11]</sup>, 具有优良的溶剂和模板效应<sup>[12,13]</sup>, 因此, 关于 DMF 的二元和拟二元体系性质的研究较多<sup>[4,10,11,14-16]</sup>. 本文通过测量 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(1)-DMF(2)二元体系在全浓度范围( $x_1 = 0 \sim 1$ )内溶液的密度, 计算了二组分体系中每一个组分的表观摩尔体积、超额摩尔体积以及体积数据与组成的优化函数关联, 得到了 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 和 DMF 的标准偏摩尔体积及摩尔体积.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

DMF(质量分数 >99.5%, 上海化学试剂厂); 苯(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 质量分数 >99.7%, 天津化学试剂厂). 试剂按文献[17]的方法纯化, 再用 0.4 nm 的分子筛干燥. 处理后的试剂在 298.15 K 时的密度和折射率与文献值的对照见表 1.

**Table 1** Densities at 298.15 K and refractive index values of the pure components, and comparison with those in literatures

Species	This work		Reference	
	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$n_D^{20}$	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$n_D^{20}$
DMF	943.85	1.4307	944.9 <sup>[15]</sup> , 943.87 <sup>[18]</sup>	1.4305 <sup>[18]</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	873.56	1.5009	873.70 <sup>[18]</sup>	1.5011 <sup>[18]</sup>

Anton Paar DMA 4500 振动管密度计, 测量精度为 0.01 kg/m<sup>3</sup>; 超级恒温槽, 控温精度为 0.01 K; 电子天平, 精度为 0.0001 g.

### 1.2 实验过程

用电子天平采用称重法配制 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 摩尔分数( $x$ )分别为 0.0000, 0.0785, 0.1347, 0.2036, 0.2699, 0.3352, 0.4034, 0.4874, 0.5432, 0.6044, 0.6705, 0.7413, 0.8056, 0.8710, 0.9214, 0.9785 和

收稿日期: 2008-05-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20673080)和西安工程大学科研启动基金(批准号: BS0704)资助.

联系人简介: 侯海云, 女, 博士, 副教授, 主要从事溶液化学和胶体与界面化学研究. E-mail: houhaiyun77@126.com

1.0000 的待测 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-DMF 二组分溶液, 通过振动管密度计分别测定其在 293.15 K 时的密度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果与计算方法

在 293.15 K 时分别测量了上述二元体系 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(1)-DMF(2) 溶液的密度(见表 2).

Table 2 Molar fractions, molalities, apparent molar volumes, densities and excess molar volumes of the binary solution C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-DMF at 293.15 K and atmospheric pressure

$x_1$	$m_1/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$x_2$	$m_2/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	${}^\phi V_1/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})^*$	${}^\phi V_2/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})^*$	$V_m^E/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
0.0000	0.0000	1.0000	—	948.58	—	—	0.0000
0.0785	1.1656	0.9215	150.2900	943.13	88.0443	76.9769	-0.0644
0.1347	2.1300	0.8653	82.2439	939.28	88.0578	76.9212	-0.1086
0.2036	3.4980	0.7964	50.0793	934.59	88.0859	76.8478	-0.1584
0.2699	5.0582	0.7301	34.6325	930.11	88.1159	76.7701	-0.2019
0.3352	6.8990	0.6648	25.3917	925.71	88.1515	76.6874	-0.2389
0.4034	9.2518	0.5966	18.9344	921.13	88.1915	76.5919	-0.2713
0.4874	13.0100	0.5126	13.4647	915.49	88.2471	76.4600	-0.3008
0.5432	16.2707	0.4568	10.7664	911.72	88.2905	76.3647	-0.3116
0.6044	20.9045	0.3956	8.3799	907.55	88.3446	76.2530	-0.3140
0.6705	27.8429	0.3295	6.2916	903.00	88.4095	76.1217	-0.3048
0.7413	39.2075	0.2587	4.4679	898.06	88.4867	75.9653	-0.2798
0.8056	56.7016	0.1944	3.0895	893.49	88.5653	75.8086	-0.2407
0.8710	92.3847	0.1290	1.8962	888.73	88.6557	75.6393	-0.1816
0.9214	160.3974	0.0786	1.0921	884.99	88.7309	75.4849	-0.1228
0.9785	622.7219	0.0215	0.2813	880.66	88.8231	75.1818	-0.0401
1.0000	—	0.0000	0.0000	878.96	—	—	0.0000

\*  ${}^\phi V_1, {}^\phi V_2$ : the apparent molar volume of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and DMF, respectively.

通过下式可以将 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 的摩尔分数  $x_1$  转变为质量摩尔浓度  $m_1$ , 结果列于表 2.

$$m_B = \frac{x_B}{(1-x_B)M_A} \quad (1)$$

式中,  $x_B$  和  $m_B$  分别表示溶质的摩尔分数和质量摩尔浓度(mol/kg),  $M_A$  表示溶剂 A 的摩尔质量(g/mol). 同时, 将转化得到的 DMF 的摩尔分数( $x_2$ )和质量摩尔浓度( $m_2$ )的值列于表 2 中; 溶液以及纯组分的密度及表观摩尔体积的计算方法如下:

$${}^\phi V_B = \frac{M_B}{\rho} - \frac{1000(\rho - \rho_A)}{m_B \rho \rho_A} \quad (2)$$

式中,  ${}^\phi V_B, M_B$  和  $m_B$  分别表示溶质 B 的表观摩尔体积( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )、摩尔质量(g/mol)和质量摩尔浓度(mol/kg).  $\rho$  和  $\rho_A$  分别表示溶液及溶剂 A 的密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ). 通过式(2)可以计算出 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 和 DMF 在溶液中的表观摩尔体积 ${}^\phi V_1$  和 ${}^\phi V_2$ (结果见表 2). 二组分体系超额摩尔体积与密度的关系式如下:

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 + (1-x_1)M_2}{\rho} - \left[ \frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{(1-x_1)M_2}{\rho_2} \right] \quad (3)$$

式中,  $V_m^E$  表示超额摩尔体积( $\text{cm}^3/\text{mol}$ );  $x_1$  表示组分 1 的摩尔分数;  $M_1$  和  $M_2$  分别表示组分 1 和组分 2 的摩尔质量(g/mol);  $\rho, \rho_1$  和  $\rho_2$  分别表示溶液、组分 1 和组分 2 的密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ). 通过式(3)可以计算出不同  $x_1$  时 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-DMF 二元溶液的超额摩尔体积(结果见表 2).

### 2.2 密度与组成之间的关系

将密度值与对应的摩尔分数值进行多项式的非线性最小二乘拟合, 得到描述二元体系 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-DMF 在 293.15 K 时的密度与组分  $x_1$  相关性的函数关系:

$$\rho = 948.2264 - 65.2896x_1 - 3.6612x_1^2 \quad (4)$$

式中,  $\rho$  表示溶液的密度( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $x_1$  表示 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 的摩尔分数.  $R=0.9999$ , 预测标准偏差为  $0.2 \text{ kg}/\text{m}^3$ .

通过式(4)可以算出 293.15 K 时任意组成的二元体系 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-DMF 的密度. 计算出的纯 DMF 在 293.15 K 时的密度为 948.2264 kg/m<sup>3</sup>, 与实验测定值 948.58 kg/m<sup>3</sup> 在 ±0.2 kg/m<sup>3</sup> 范围内一致, 与 949.1 kg/m<sup>3</sup><sup>[15]</sup> 在 ±0.5 kg/m<sup>3</sup> 范围内一致. 将表 2 中的密度与对应的摩尔分数按式(4)的函数关系作图(见图 1). 从图 1 中可以看出, 实验点与拟合曲线吻合得很好.

### 2.3 表观摩尔体积与摩尔分数间的关系

将每一个组分的表观摩尔体积  ${}^{\phi}V$  分别对摩尔分数和质量分数作图, 得到不同的曲线形状, 对不同的函数关系进行非线性最小二乘拟合对照, 得到优化的表观摩尔体积与组成之间的函数关系, 并依此关系做出相应的函数图形. 其中, 组分 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 的表观摩尔体积  ${}^{\phi}V_1$  与组成  $x_1$  的关系可以通过多项式的展开<sup>[1]</sup>-三次多项式的非线性拟合得到

$${}^{\phi}V_1 = 88.0185 + 0.2742x_1 + 0.2422x_1^2 + 0.3246x_1^3 \quad (5)$$

式中,  $R=0.9999$ , 预测标准偏差为 0.0015 cm<sup>3</sup>/mol. 将对应的实验数据依照式(5)作图[图 2(A)]; 但是, 组分 DMF 的表观摩尔体积  ${}^{\phi}V_2$  与组成  $x_2$  的关系通过多项式展开<sup>[1]</sup>, 拟合时效果不佳, 所以, 通过选择不同的函数关系进行拟合比较发现,  ${}^{\phi}V_2 = a + bx_2^c$  的函数形式相对效果较好, 如:

$${}^{\phi}V_2 = 74.8643 + 2.2266x_2^{0.5106} \quad (6)$$

式中,  $R=0.9997$ , 预测标准偏差为 0.0143 cm<sup>3</sup>/mol. 将对应的实验数据依照式(6)作图[图 2(B)]. 从图 2(A)和(B)可以看出,  ${}^{\phi}V_1-x_1$  和  ${}^{\phi}V_2-x_2$  间函数图形形状明显不同, 这也是进行数据的相对优化拟合时选择函数形式不同的根本原因.

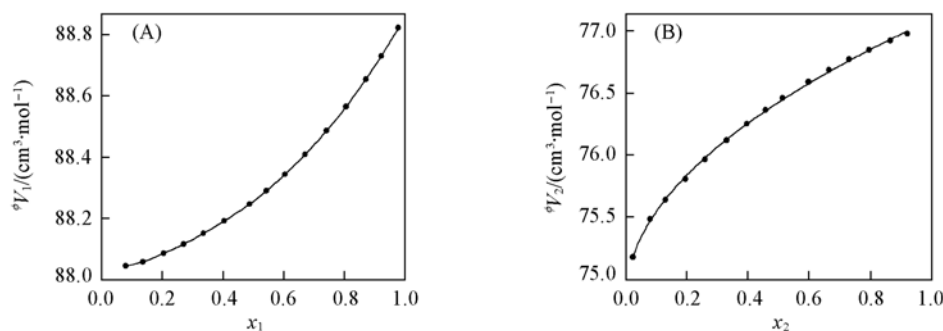


Fig. 2 Plot of the apparent molar volume vs. the molar fraction for binary system C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-DMF at 293.15 K

(A)  ${}^{\phi}V_1-x_1$ ; (B)  ${}^{\phi}V_2-x_2$ .

### 2.4 表观摩尔体积与质量摩尔浓度间的关系

在稀溶液中, 表观摩尔体积  ${}^{\phi}V$  与质量摩尔浓度  $m$  的关系可以通过 Redlich-Mayer 方程, 即  ${}^{\phi}V = {}^{\phi}V^0 + S_v m^{1/2} + B_v m$  表示, 但由于实验体系不是稀溶液, 更重要的是由此方程关联的效果不佳. 因此, 将表观摩尔体积  ${}^{\phi}V_1$  与组成  $m_1$  的关系用优化函数形式  ${}^{\phi}V_1 = am_1/(b + m_1) + cm_1/(d + m_1)$  进行非线性最小二乘拟合, 得到

$${}^{\phi}V_1 = \frac{87.9766m_1}{-0.0005 + m_1} + \frac{0.8917m_1}{29.7211 + m_1} \quad (7)$$

式中,  $R=0.9999$ , 预测标准偏差为 0.0032 cm<sup>3</sup>/mol. 将实验数据依式(7)作图[图 3(A)]. 将表观摩尔体积  ${}^{\phi}V_2$  与组成  $m_2$  的关系用优化函数形式  ${}^{\phi}V_2 = am_2/(b + m_2) + cm_2/(d + m_2)$  进行非线性最小二乘拟合得到

$${}^{\phi}V_2 = \frac{75.2703m_2}{-0.0006 + m_2} + \frac{1.7912m_2}{6.7929 + m_2} \quad (8)$$

式中,  $R = 0.9999$ , 预测标准偏差为  $0.0052 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . 将实验数据依式(8)做图[图 3(B)]. 从图 3(A)和(B)可以看出,  ${}^\phi V_1 - m_1$  和  ${}^\phi V_2 - m_2$  间函数图形的形状明显相似, 这也是进行数据的相对优化拟合时选择函数形式相同的原因.

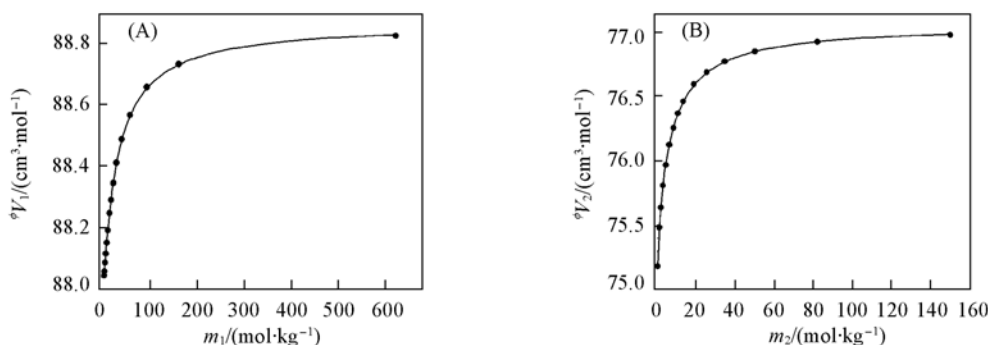


Fig. 3 Plot of the apparent molar volume vs. the molality of  ${}^\phi V_1 - m_1$  (A) and  ${}^\phi V_2 - m_2$  (B) for binary system  $\text{C}_6\text{H}_6$ -DMF at 293.15 K

## 2.5 标准偏摩尔体积和摩尔体积

对式(5)和(6)进行极限运算:  $\lim_{x_1 \rightarrow 0} {}^\phi V_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (88.0185 + 0.2742x_1 + 0.2422x_1^2 + 0.3246x_1^3) = 88.0185 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $\lim_{x_2 \rightarrow 0} {}^\phi V_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (74.8643 + 2.2266x_2^{0.5106}) = 74.8643 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , 可分别得到  $\text{C}_6\text{H}_6$ -DMF 二元溶液中  $\text{C}_6\text{H}_6$  无限稀释时的表观摩尔体积, 即极限表观摩尔体积, 在数值上等于  $\text{C}_6\text{H}_6$  的标准偏摩尔体积  $\lim_{x_1 \rightarrow 0} {}^\phi V_1 = V_1^\ominus = 88.0185 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , DMF 的标准偏摩尔体积  $\lim_{x_2 \rightarrow 0} {}^\phi V_2 = V_2^\ominus = 74.8643 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

对式(7)和(8)进行极限运算:

$$\lim_{m_1 \rightarrow \infty} {}^\phi V_1 = \lim_{m_1 \rightarrow \infty} \left( \frac{87.9766m_1}{-0.0005 + m_1} + \frac{0.8917m_1}{29.7211 + m_1} \right) = 88.8683 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (9)$$

$$\lim_{m_2 \rightarrow \infty} {}^\phi V_2 = \lim_{m_2 \rightarrow \infty} \left( \frac{75.2703m_2}{0.0006 + m_2} + \frac{1.7912m_2}{6.7929 + m_2} \right) = 77.0615 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (10)$$

分别得到  $\text{C}_6\text{H}_6$ -DMF 二元溶液中  $\text{C}_6\text{H}_6$  在无限浓溶液中的表观摩尔体积, 在数值上等于纯组分  $\text{C}_6\text{H}_6$  的摩尔体积  $\lim_{m_1 \rightarrow \infty} {}^\phi V_1 = V_{m,1}^* = 88.8683 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , 纯组分 DMF 的摩尔体积  $\lim_{m_2 \rightarrow \infty} {}^\phi V_2 = V_{m,2}^* = 77.0615 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

## 2.6 超额摩尔体积与组成的关系

将  $\text{C}_6\text{H}_6$ -DMF 二元溶液的超额摩尔体积  $V_m^E$  与组成  $x_1$  的关系用四参数的 Redlich-Kister 多项式(如下式)进行最小二乘联合拟合:

$$V_m^E = x_1(1-x_1) \sum_{i=0}^j A_i(1-2x_1)^i \quad (11)$$

式中,  $A_0 = -1.2129$ ,  $A_1 = 0.4517$ ,  $A_2 = -0.1099$ ,  $A_3 = 0.0338$ , 且超额摩尔体积的极值位于  $x_1 = 0.5916$ ,  $V_m^E(\text{max}) = -0.3140 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .  $R = 0.9999$ , 预测标准偏差为  $0.0009 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . 将实验点按式(11)作图(图4). 从图4中可以看出, 实验点与拟合曲线吻合得很好.

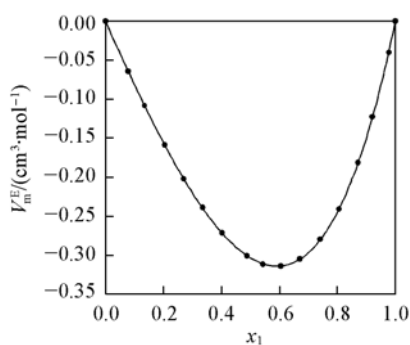


Fig. 4 Plot of the excess molar volume  $V_m^E$  vs. the molar fraction  $x_1$  for binary system  $\text{C}_6\text{H}_6$ -DMF at 293.15 K

## 参 考 文 献

- [1] Liu D. X., Li H. R., Deng D. S., et al.. Chin. J. Chem. Eng. [J], 2002, 10(4): 454—458
- [2] CHEN Da-Shu(陈大树), FANG Wen-Jun(方文军), LEI Qun-Fang(雷群芳), et al.. Journal of Zhejiang University, Science Edition (浙江大学学报, 理学版)[J], 2002, 29(4): 430—436

- [ 3 ] MA Lin(马林), XU Li(许莉), LIN Rui-Sen(林瑞森), *et al.*. Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2008, **66**(1): 129—137
- [ 4 ] Peng S. J., Hou H. Y., Zhou C. S., *et al.*. J. Chem. Thermodyn. [J], 2007, **39**: 474—482
- [ 5 ] Peng S. J., Hou H. Y., Zhou C. S., *et al.*. J. Solution Chem. [J], 2007, **36**: 981—995
- [ 6 ] ZHUO Ke-Lei(卓克垒), LIU Yao-Hui(刘耀辉), ZHANG Qiu-Fen(张秋芬), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(5): 963—968
- [ 7 ] XU Li(许莉), WANG Xu(王旭), MA Lin(马林), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(8): 1549—1551
- [ 8 ] Mehrotra K. N., Sharma N.. Chemical Monthly[J], 1996, **127**(3): 257—264
- [ 9 ] Mehrotra K. N., Jain M.. J. Applied Polymer Science[J], 1993, **50**(1): 41—47
- [ 10 ] Kent H. E., Lilley T. H., Millburn P. J., *et al.*. J. Solution Chem. [J], 1985, **14**: 101—115
- [ 11 ] BAI Tong-Chun(白同春), HAN Shi-Jun(韩世钧). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(2): 273—277
- [ 12 ] Xu H., Song Y. L., Hou H. W.. Inorganic Chimica Acta[J], 2004, **357**(12): 3541—3548
- [ 13 ] Zhang Z. J., Chen X. Y., Zhang X. F., *et al.*. Solid State Communications[J], 2006, **139**(8): 403—405
- [ 14 ] BAI Tong-Chun(白同春), YAO Jia(姚加), HAN Shi-Jun(韩世钧). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(5): 777—781
- [ 15 ] Geng Y. F., Wang T. F., Yu D. H., *et al.*. Chin. J. Chem. Eng. [J], 2008, **16**(2): 256—262
- [ 16 ] WANG Xu(王旭), XU Li(许莉), ZHANG Rui(张锐), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(9): 1752—1754
- [ 17 ] Riddick J. A., Bunger W. B.. Techniques of Chemistry, 3rd Ed., Organic Solvents, Vol. I[M], New York: Wiley, 1970: 1189—1311
- [ 18 ] Acree W. E.. Thermodynamic Properties of Non Electrolyte Solutions[M], New York: Academic Press, 1984: 82—93

## Volumetric Properties of Binary System C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-DMF at 293.15 K

HOU Hai-Yun<sup>1\*</sup>, PENG San-Jun<sup>2</sup>, WANG Xiao-Xian<sup>1</sup>, GENG Xin-Peng<sup>1</sup>

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China;

2. Department of Chemistry and Environmental Engineering,  
Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China)

**Abstract** The densities of binary solution C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-DMF(benzene-*N,N*-dimethylformamide) at 293.15 K were measured by use of the Anton Paar vibrating-tube densimeter, the molar fractions of benzene for the binary solution is from 0 to 1. The apparent molar volumes of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and DMF in the binary system C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-DMF were separately calculated from the density data, and the optimized dependences between apparent molar volumes and molar fractions and mass fractions were also determined, respectively, by the nonlinear least-square Regression, and further more, the standard partial molar volumes and the molar volumes of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and DMF were also obtained from the functions limits. At the same time, the excess molar volumes for the binary solution were calculated and were fitted by the fourth-order Redlich-Kister equation well, so the Redlich-Kister coefficients and the excess molar volume extremum were obtained.

**Keywords** Benzene-*N,N*-dimethylformamide; Density; Apparent molar volume; Excess molar volume  
(Ed.: S, I)