

二元体系 $C_6H_5CH_3$ -DMF 在 293.15 K 时的体积性质

侯海云¹, 王晓先¹, 彭三军², 耿信鹏¹

(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 时二元体系甲苯-*N,N*-二甲基甲酰胺 ($C_6H_5CH_3$ -DMF) 在 $C_6H_5CH_3$ (摩尔分数 0 ~ 1) 中的溶液密度, 利用最小二乘法关联了溶液密度与组成的函数关系, 关联精度为 $\pm 0.005 \text{ kg/m}^3$. 通过密度数据分别计算了二元体系中 $C_6H_5CH_3$ 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 $C_6H_5CH_3$ 和 DMF 的表观摩尔体积和摩尔分数的函数关系, 以及 $C_6H_5CH_3$ 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 $C_6H_5CH_3$ 和 DMF 的极限偏摩尔体积、标准偏摩尔体积和摩尔体积. 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 方程关联拟合得到方程系数. 计算关联了 $C_6H_5CH_3$ 和 DMF 的超额偏摩尔体积与摩尔分数的关系. 由三参数多项式极限法得到组分的极限超额偏摩尔体积值与 Redlich-Kister 系数法得到的值在误差范围内一致.

关键词 甲苯-*N,N*-二甲基甲酰胺; 表观摩尔体积; 超额摩尔体积; 极限偏摩尔体积; 标准偏摩尔体积; 超额偏摩尔体积; 极限超额偏摩尔体积

中图分类号 O642.5

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)07-1386-06

二元有机溶剂体系体积性质的研究已有一些报道^[1-5]. 甲苯和 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 都是重要的有机原料和溶剂^[6,7], 其中, DMF 因可能作为生物化学的模板分子而备受关注^[8,9]. 在材料领域, DMF 也表现出优良的溶剂和模板效应^[10,11], 关于 DMF 的二元/拟二元体系性质已有报道^[4,8,11-16], 但关于 $C_6H_5CH_3$ (1)-DMF (2) 二元体系热力学性质中体积性质的研究主要集中在体系的密度和超额摩尔体积方面^[15,16], 对于超额偏摩尔体积、极限超额偏摩尔体积、表观摩尔体积、极限偏摩尔体积和标准偏摩尔体积等体积性质却很少见报道. 本文通过 $C_6H_5CH_3$ (1)-DMF (2) 二元体系在全浓度范围 ($C_6H_5CH_3$ 摩尔分数 0 ~ 1) 内溶液的密度, 计算了二组分体系中每种组分的表观摩尔体积、超额摩尔体积和超额偏摩尔体积, 得到了体积数据与组成的优化函数关联, 推得了 $C_6H_5CH_3$ 和 DMF 的极限偏摩尔体积、标准偏摩尔体积、摩尔体积以及极限超额偏摩尔体积.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 质量分数 > 0.995 (上海化学试剂厂); 甲苯 ($C_6H_5CH_3$), 质量分数 > 0.997 (天津化学试剂厂). 试剂使用前按照文献^[17]的方法纯化, 再用 0.4 nm 的分子筛干燥除去水分. 试剂在 298.15 K 时的密度和折射率与文献值对照见表 1.

Table 1 Densities at $T=298.15 \text{ K}$ and refractive index values of the pure components, and comparison with those in literatures

Species	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	n_D^{20}
DMF	943.85 (944.9 ^[15] , 944.5 ^[16] , 943.87 ^[18])	1.4307 (1.4305 ^[18])
$C_6H_5CH_3$	862.14 (862.2 ^[16] , 862.31 ^[18])	1.4965 (1.4960 ^[18])

Anton Paar DMA 4500 振动管密度计, 密度测量精度 0.01 kg/m^3 ; 超级恒温槽, 控温精度 0.01 K ,

收稿日期: 2008-08-27.

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: BS07047) 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

与密度计相连, 控制密度计的 U 型样品管中待测样品的温度; 精密电子天平, 称重精度 0.0001 g.

1.2 实验过程

用称重法利用精密电子天平配制 C₆H₅CH₃ 的摩尔分数 (x) 分别为 0.0000, 0.0587, 0.0924, 0.1596, 0.2106, 0.2706, 0.3202, 0.3823, 0.4504, 0.5171, 0.5636, 0.7212, 0.7647, 0.8114, 0.8715, 0.9412 和 1.0000 的待测 C₆H₅CH₃-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

通过振动管密度计分别测量了 293.15 K 时二元体系 C₆H₅CH₃(1)-DMF(2) 中 C₆H₅CH₃ 的摩尔分数 (x) 分别为 0.0000, 0.0587, 0.0924, 0.1596, 0.2106, 0.2706, 0.3202, 0.3823, 0.4504, 0.5171, 0.5636, 0.7212, 0.7647, 0.8114, 0.8715, 0.9412, 1.0000 时溶液的密度(表 2), 将摩尔分数 x_1 转变为质量摩尔浓度 m_1 及转化得到的 x_2 和 m_2 均列于表 2; 利用溶液以及纯组分的密度, 结合表观摩尔体积的计算方法:

$$\phi V_B = \frac{M_B}{\rho} - \frac{1000(\rho - \rho_A)}{m_B \rho \rho_A} \quad (1)$$

式中, ϕV_B 表示溶质 B 的表观摩尔体积 (cm³/mol); M_B 表示溶质 B 的摩尔质量 (g/mol); ρ, ρ_A 分别表示溶液、溶剂 A 的密度 (g/cm³); m_B 表示溶质的质量摩尔浓度 (mol/kg). 通过式 (1), (2) 可以计算出 C₆H₅CH₃(1) 和 DMF(2) 在溶液中的表观摩尔体积 $\phi V_1, \phi V_2$ 和超额摩尔体积, 分别列于表 2.

$$V_m^E = \frac{x_1 M_1 + (1 - x_1) M_2}{\rho} - \left[\frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{(1 - x_1) M_2}{\rho_2} \right] \quad (2)$$

式中, V_m^E 表示超额摩尔体积 (cm³/mol); x_1 表示组分 1 的摩尔分数; M_1, M_2 分别表示组分 1, 2 的摩尔质量 (g/mol); ρ, ρ_1, ρ_2 分别表示溶液、组分 1, 2 的密度 (g/cm³).

Table 2 Molar fractions, molalities, apparent molar volumes, densities, excess molar volumes and excess partial molar volumes of the binary solution C₆H₅CH₃(1)-DMF(2) at 293.15 K and atmospheric pressure

x_1	$m_1/$ (mol·kg ⁻¹)	x_2	$m_2/$ (mol·kg ⁻¹)	$\rho/$ (kg·m ⁻³)	$\phi V_1/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$\phi V_2/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$V_m^E/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$V_1^E/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$V_2^E/$ (cm ³ ·mol ⁻¹)
0.0000	0.0000	1.0000	—	948.58	—	—	0.0000	-1.6787	0.0000
0.0587	0.8533	0.9413	174.0484	943.21	104.7154	76.9484	-0.0925	-1.4761	-0.0062
0.0924	1.3930	0.9076	106.6111	940.15	104.7852	76.8933	-0.1392	-1.3645	-0.0145
0.1596	2.5985	0.8404	57.1522	934.15	104.8957	76.7815	-0.2229	-1.1573	-0.0455
0.2106	3.6503	0.7894	40.6835	929.65	104.9867	76.6985	-0.2749	-1.0108	-0.0786
0.2706	5.0761	0.7294	29.2562	924.43	105.0912	76.6012	-0.3250	-0.8524	-0.1294
0.3202	6.4448	0.6798	23.0430	920.16	105.1804	76.5231	-0.3560	-0.7313	-0.1792
0.3823	8.4683	0.6177	17.5369	914.89	105.2892	76.4260	-0.3834	-0.5941	-0.2530
0.4504	11.2130	0.5496	13.2443	909.20	105.4073	76.3217	-0.3985	-0.4613	-0.3470
0.5171	14.6517	0.4829	10.1359	903.73	105.5194	76.2193	-0.3996	-0.3500	-0.4527
0.5636	17.6709	0.4364	8.4042	899.97	105.5968	76.1488	-0.3919	-0.2825	-0.5332
0.7212	35.3944	0.2788	4.1958	887.54	105.8567	75.9204	-0.3140	-0.1101	-0.8415
0.7647	44.4673	0.2353	3.3397	884.19	105.9281	75.8636	-0.2784	-0.0765	-0.9347
0.8114	58.8661	0.1886	2.5228	880.65	106.0019	75.7980	-0.2355	-0.0485	-1.0400
0.8715	92.7974	0.1285	1.6004	876.16	106.0956	75.7139	-0.1713	-0.0224	-1.1811
0.9412	219.0163	0.0588	0.6781	871.04	106.2032	75.6235	-0.0837	-0.0045	-1.3512
1.0000	—	0.0000	0.0000	866.80	—	—	0.0000	0.0000	-1.5007

2.2 密度与组成之间的关系

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 C₆H₅CH₃(1)-DMF(2) 在 293.15 K 时的密度与组分 x_1 相关性的函数关系, 如下式,

$$\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) = 948.5761 - 92.0298x_1 + 10.2523x_1^2 \quad (3)$$

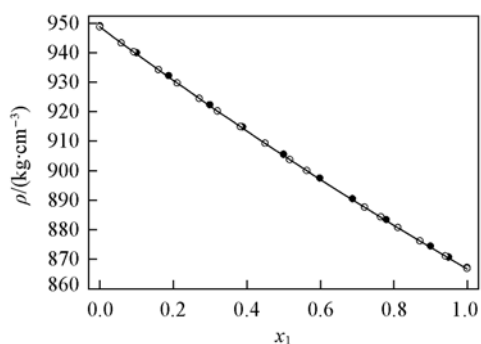


Fig. 1 Dependence of the density ρ of binary system $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(1)$ -DMF(2) on the molar fraction x_1 at 293.15 K

○ This work; ● ref. [12].

式中, ρ 表示溶液的密度 (kg/m^3), x_1 表示 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 的摩尔分数. 函数拟合的标准偏差 $s = 0.005 \text{ kg}/\text{m}^3$ [$s = \sqrt{(d_{\text{calcd.}} - d_{\text{expt.}})^2 / (n - m)}$, $d_{\text{calcd.}}$, $d_{\text{expt.}}$ 分别代表计算值和实验值, n , m 分别表示数据个数和参数个数]. 通过式(3)可以算出 293.15 K 时任意组成的二元体系 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(1)$ -DMF(2) 的密度. 计算出的纯 DMF 在 293.15 K 时的密度为 $948.5761 \text{ kg}/\text{m}^3$, 与实验测定值 $948.58 \text{ kg}/\text{m}^3$ 在 $\pm 0.005 \text{ kg}/\text{m}^3$ 内一致. 将表 2 中的密度与对应的摩尔分数按式(3)的函数关系作图(图 1), 由图 1 可以明显看出, 其与文献值^[12]基本一致.

2.3 表观摩尔体积与摩尔分数间的关系

将每一组分的表观摩尔体积 ϕV_B 分别对组成(摩尔分数和质量分数)作图, 可以得到不同的曲线形状, 通过对不同的函数关系进行非线性最小二乘拟合对比, 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. 组分 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(1)$ 和 DMF(2) 的表观摩尔体积 ϕV_B 与组成摩尔分数的关系可以通过多项式(4)展开^[1]的非线性拟合得到, 拟合结果列于表 3.

$$\phi V_B = \phi V_B^0 + B_1 x_B + B_2 x_B^2 + B_3 x_B^3 \quad (4)$$

Table 3 Coefficients ϕV_B^0 , B_1 , B_2 , B_3 and standard deviations s of equation (4), the experimental molar volume $V_{m, B(\text{expt.})}^*$ and calculated molar volume $V_{m, B(\text{calcd.})}^*$ from equation (4) for $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(1)$ and DMF(2)

B	$\phi V_B^0 /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$B_1 /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$B_2 /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$B_3 /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$s /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$V_{m, B(\text{calcd.})}^* /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$V_{m, B(\text{expt.})}^* /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(1)$	104.6144	1.7792	-0.0090	-0.0940	0.0026	106.2906	106.2921
DMF(2)	75.5475	1.2746	0.2579	-0.0323	0.0012	77.0477	77.0467

将对应的实验数据按照式(4)作图(图 2 和图 3). 无论从图形还是从数据拟合结果都可以明显看出, 在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(1)$ -DMF(2) 体系中, 表观摩尔体积与摩尔分数的关系在全组成范围内可以通过四参数的三次多项式关联拟合, 且效果很好.

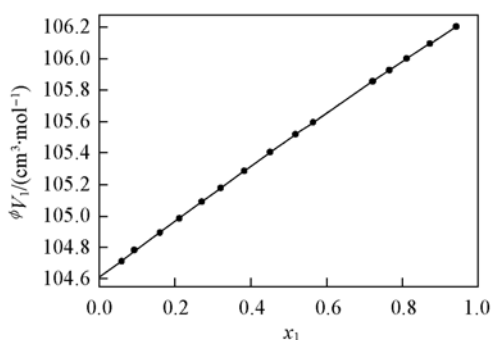


Fig. 2 Fitting curve of the apparent molar volume ϕV_1 vs. the molar fraction x_1 for binary system $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(1)$ -DMF(2) at 293.15 K

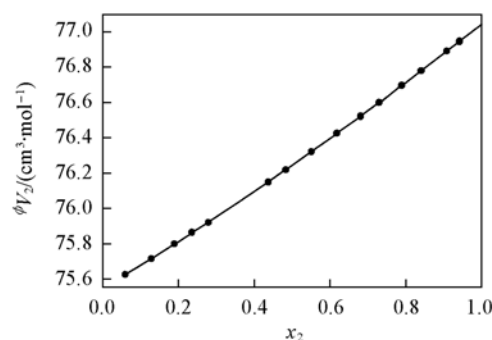


Fig. 3 Fitting curve of the apparent molar volume ϕV_2 vs. the molar fraction x_2 for binary system $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(1)$ -DMF(2) at 293.15 K

2.4 表观摩尔体积与质量摩尔浓度间的关系

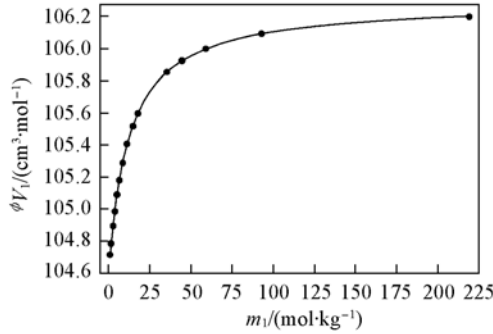
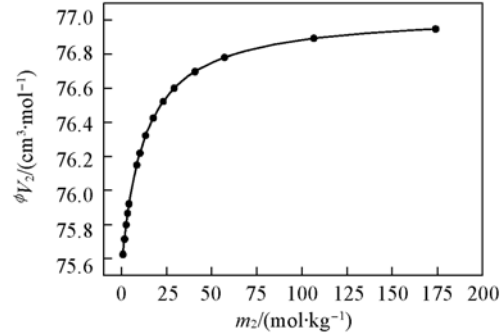
在稀溶液中, 溶质的表观摩尔体积 ϕV_B 与质量摩尔浓度 m_B 的关系可以通过 Redlich-Mayer 方程关联表示, 但由于所研究的体系不是稀溶液, 而且由此方程关联的效果不好. 所以, 将表观摩尔体积 ϕV_B 与组成 m_B 的关系用优化函数形式(5)进行非线性最小二乘拟合, 结果列于表 4.

$$\phi V_B = \frac{am_B}{b + m_B} + \frac{cm_B}{d + m_B} \quad (5)$$

Table 4 Coefficients a , b , c , d and standard deviations s of equation (5), the experimental molar volume $V_{m, B}^*$ and calculated molar volume $V_{m, B}^*$ from equation (5) for $C_6H_5CH_3$ (1) and DMF(2)

B	$a/$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$b/$ ($mol \cdot kg^{-1}$)	$c/$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$d/$ ($mol \cdot kg^{-1}$)	$s/$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$V_{m, B}^*$ (calcd.)/ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$V_{m, B}^*$ (expt.)/ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
$C_6H_5CH(1)$	104.6007	-0.00007	1.6953	12.4118	0.0030	106.2960	106.2921
DMF(2)	75.5384	-0.00006	1.5113	12.3519	0.0014	77.0497	77.0467

同时, 将对应的实验数据按照式(5)作图(图4和图5). 从最小二乘拟合结果以及图4和图5可以看出, 在全浓度的范围内, ϕV_1-m_1 和 ϕV_2-m_2 间的函数关系可以利用相对优化的四参数双曲线方程很好地关联拟合.

**Fig. 4** Fitting curve of the apparent molar volume ϕV_1 vs. the molality m_1 for binary system $C_6H_5CH_3(1)$ -DMF(2) at 293.15 K**Fig. 5** Fitting curve of the apparent molar volume ϕV_2 vs. the molality m_2 for binary system $C_6H_5CH_3(1)$ -DMF(2) at 293.15 K

2.5 标准偏摩尔体积和摩尔体积

对式(4), (5)对应的函数关系分别进行极限运算, 如下:

$$\lim_{x_B \rightarrow 0} \phi V_B = \lim_{x_B \rightarrow 0} (\phi V_B^0 + B_1 x_B + B_2 x_B^2 + B_3 x_B^3) = \phi V_B^0 \quad (6)$$

$$\lim_{x_B \rightarrow 1} \phi V_B = \lim_{x_B \rightarrow 1} (\phi V_B^0 + B_1 x_B + B_2 x_B^2 + B_3 x_B^3) = \phi V_B^0 + B_1 + B_2 + B_3 \quad (7)$$

$$\lim_{m_B \rightarrow 0} \phi V_B = \lim_{m_B \rightarrow 0} \left(\frac{am_B}{b + m_B} + \frac{cm_B}{d + m_B} \right) \approx \lim_{m_B \rightarrow 0} \left(a + \frac{cm_B}{d + m_B} \right) = a \quad (8)$$

$$\lim_{m_B \rightarrow \infty} \phi V_B = \lim_{m_B \rightarrow \infty} \left(\frac{am_B}{b + m_B} + \frac{cm_B}{d + m_B} \right) \approx \lim_{m_B \rightarrow \infty} \left(a + \frac{cm_B}{d + m_B} \right) = a + c \quad (9)$$

通过极限式(6)可以得到 $C_6H_5CH_3(1)$ -DMF(2)二元溶液中 $C_6H_5CH_3(1)$ 和DMF(2)的无限稀释时的表观摩尔体积 ϕV_B^0 , 即极限偏摩尔体积 V_B^0 , 在数值上等于组分的标准偏摩尔体积 V_B^θ , 即 $\lim_{x_B \rightarrow 0} \phi V_B = \phi V_B^0 = V_B^0 = V_B^\theta$.

通过极限式(7)可以得到 $C_6H_5CH_3(1)$ -DMF(2)二元溶液中 $C_6H_5CH_3(1)$ 和DMF(2)无限浓时的表观摩尔体积, 在数值上等于纯组分的摩尔体积, 记为 $V_{m, B}^*$, 即 $\lim_{x_B \rightarrow 1} \phi V_B = \phi V_B^0 + B_1 + B_2 + B_3 = V_{m, B}^*$. 其次, 通过式 $V_{m, B}^* = M_B/\rho$ 可以得到纯组分摩尔体积的实验值, 记作 $V_{m, B}^*$, 对比数据列于表3.

由于表4中拟合结果显示式(5)中的参数 b 值近于零, 所以, 可以通过近似极限式(8)和(9)得到:

$$\lim_{m_B \rightarrow 0} \phi V_B = a = V_B^0 = V_B^\theta, \quad \lim_{m_B \rightarrow \infty} \phi V_B = a + c = V_{m, B}^*, \quad \text{且 } V_{m, B}^* \text{ (calcd.) 与 } V_{m, B}^* \text{ (expt.) 的对比数据列于表4.}$$

从以上的极限运算分析及表3和表4所列的数据可以得出: 在 $\pm 0.01 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 内, $\lim_{x_B \rightarrow 0} \phi V_B = \phi V_B^0 = \lim_{m_B \rightarrow 0} \phi V_B = a = V_B^0 = V_B^\theta$; 在 $\pm 0.006 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 内, $\lim_{x_B \rightarrow 1} \phi V_B = \phi V_B^0 + B_1 + B_2 + B_3 = \lim_{m_B \rightarrow \infty} \phi V_B = a + c = V_{m, B}^* \text{ (calcd.)} = V_{m, B}^* \text{ (expt.)}$. 这也充分说明, 在全组成范围内, $C_6H_5CH_3(1)$ -DMF(2)二元溶液中任一组分的表观摩尔体积与组成之间的关系不仅可以通过 $\phi V_B = \phi V_B^0 + B_1 x_B + B_2 x_B^2 + B_3 x_B^3$ 关联拟合, 也可以通过

$$\phi V_B = \frac{am_B}{b + m_B} + \frac{cm_B}{d + m_B} \text{ 关联拟合.}$$

2.6 超额摩尔体积和超额偏摩尔体积

将 $C_6H_5CH_3$ (1)-DMF(2) 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, 如式(10), 进行最小二乘关联拟合, 拟合结果列于表 5.

$$V_m^E = x_1(1-x_1) \sum_{i=0}^{j=3} A_i(1-2x_1)^i \quad (10)$$

将实验点按式(10)作图, 如图 6 所示, 从图 6 也可以看出, 实验数据与文献[12]中的符合得很好.

Table 5 Coefficients A_0, A_1, A_2, A_3 and standard deviations s_1 of equation 6 and coefficients c_0, c_1, c_2 and s_2 of equation (9)

B	$c_0/$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$c_1/$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$c_2/$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$s_2/$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$A_0/$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$A_1/$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$A_2/$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$A_3/$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$s_1/$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
$C_6H_5CH_3$	-1.6727	3.5171	-1.8567	0.0061	-1.6034	-0.0951	0.0137	0.0061	0.0004
DMF	0.0169	-0.2244	-1.3126	0.0110					

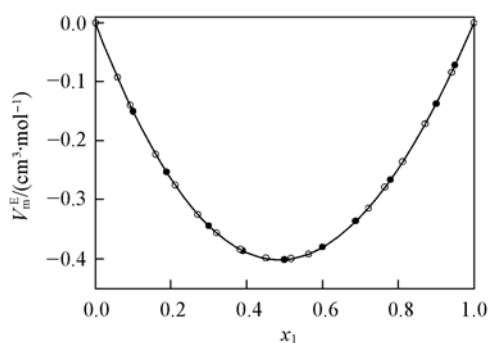


Fig. 6 Fitting curve of the excess molar volume V_m^E vs. the molar fraction x_1 for binary system $C_6H_5CH_3$ (1)-DMF(2) at 293.15 K

○ This work; ● ref. [12].

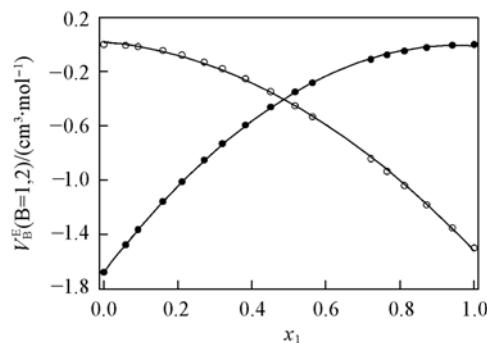


Fig. 7 Fitting curves of the excess partial molar volume V_B^E ($B=1,2$) vs. the molar fraction x_1 for binary system $C_6H_5CH_3$ (1)-DMF(2) at 293.15 K

● V_1^E ; ○ V_2^E .

为了体现 $C_6H_5CH_3$ (1)-DMF(2) 二组分混合体系中每一个组分对超额摩尔体积的贡献, 可以通过 $C_6H_5CH_3$ (1) 和 DMF(2) 的超额偏摩尔体积 V_B^E ($B=1,2$) 表示^[19], 如式(11)和(12), 其值列于表 2, 对 V_B^E - x_1 的关系按多项式(13)拟合并作图, 如图 7 所示, 拟合结果列于表 5.

$$V_1^E = V_m^E + (1-x_1) \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} \right)_{T,p} \quad (11)$$

$$V_2^E = V_m^E - x_1 \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} \right)_{T,p} \quad (12)$$

$$V_B^E = c_0 + c_1 x_1 + c_2 x_1^2 \quad (13)$$

对式(13)求极限, 可分别得到 $C_6H_5CH_3$ (1) 和 DMF(2) 的极限超额偏摩尔体积 $V_1^{E(0)}$, $V_2^{E(0)}$. 同时, 根据 Redlich-Kister 多项式的系数也可以得到 $C_6H_5CH_3$ (1) 和 DMF(2) 的极限超额偏摩尔体积 $V_B^{E(0)}$ [19,20], 如式(14)和(15), 结合表 5 中所列的参数值可以得出: 两种不同的方法所得到的极限超额偏摩尔体积 $V_1^{E(0)}$ 和 $V_2^{E(0)}$ 在 $\pm 0.01 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 和 $\pm 0.02 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 内一致.

$$V_1^{E(0)} = \sum_{i=0}^{j=3} A_i \quad (14)$$

$$V_2^{E(0)} = \sum_{i=0}^{j=3} A_i (-1)^i \quad (15)$$

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] Mehrotra K. N., Sharma N.. Chemical Monthly[J], 1996, **127**(3): 257—264
- [7] Mehrotra K. N., Jain M.. J. Applied Polymer Science[J], 1993, **50**(1): 41—47
- [8] Kent H. E., Lilley T. H., Millburn P. J., *et al.*. J. Solution Chem. [J], 1985, **14**: 101—115
- [9] 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
- [10] Xu H., Song Y. L., Hou H. W.. Inorganic Chemica Acta[J], 2004, **357**(12): 3541—3548
- [11] Zhang Z. J., Chen X. Y., Zhang X. F., *et al.*. Solid State Communications[J], 2006, **139**(8): 403—405
- [12] 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
- [13] Geng Y. F., Wang T. F., Yu D. H., *et al.*. Chin. J. Chem. Eng. [J], 2008, **16**(2): 256—262
- [14] HOU Hai-Yun(侯海云), PENG San-Jun(彭三军), WANG Xiao-Xian(王晓先), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2009, **30**(3): 563—567
- [15] Nikos G. T., Alexander C. F.. J. Chem. Thermodyn. [J], 2006, **38**: 952—961
- [16] Pandharinath S. N., Sanjeevan J. K.. J. Chem. Eng. Data[J], 2005, **50**: 455—459
- [17] Riddick J. A., Bunger W. B.. Techniques of Chemistry, 3rd, Organic Solvents, Vol. I [M], New York: Wiley, 1970
- [18] Acree W. E.. Thermodynamic Properties of Non Electrolyte Solutions[M], New York: Academic Press, 1984
- [19] Mokata O., Ddamba W. A.. Journal of Solution Chemistry[J], 2005, **34**(11): 1327—1339
- [20] Orge B., Iglesias M., Marino G., *et al.*. J. Chem. Thermodyn. [J], 1999, **31**(4): 497—512

Volumetric Properties of Binary System $C_6H_5CH_3$ -DMF at 293.15 K

HOU Hai-Yun^{1*}, WANG Xiao-Xian¹, PENG San-Jun², GENG Xin-Peng¹

(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 $C_6H_5CH_3$ -DMF (toluene-*N,N*-dimethylformamide) at 293.15 K were measured by use of the Anton Paar 4500 vibrating-tube densimeter and the dependence of density on molar fraction was fitted by the least-square method with the standard deviation 0.005 kg/m^3 , the molar fractions of toluene for the binary solution is from 0 to 1. The apparent molar volumes of $C_6H_5CH_3$ and DMF in the binary system $C_6H_5CH_3$ -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 limiting partial molar volumes, the standard partial molar volumes and the molar volumes of $C_6H_5CH_3$ 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. Furthermore, the excess partial molar volumes of $C_6H_5CH_3$ and DMF were calculated and the dependences of the excess partial molar volumes on molar fractions of $C_6H_5CH_3$ were fitted with the three-parameter polynomial. The limiting excess partial molar volumes of $C_6H_5CH_3$ and DMF were also obtained from the polynomials limits as well as from the Redlich-Kister equation coefficients.

Keywords Toluene-*N,N*-dimethylformamide; Apparent molar volume; Excess molar volume; Limiting partial molar volume; Standard partial molar volume; Excess partial molar volume; Limiting excess partial molar volume

(Ed.: S, I)