

TBP 体系活度系数的测定和微扰理论的研究

丛 威* 陆九芳 李以圭
(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要 在前人工作的基础上, 改进了液上空间气相色谱测活度系数的方法, 实验测定了 TBP、稀释剂和水形成的多个二元系、三元系和四元系的活度系数和密度. 选用的稀释剂有 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 、 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 、 $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ 、 C_6H_6 、 $cy\text{-C}_6\text{H}_{12}$ 、 CCl_4 和 CHCl_3 . 在 Pierotti 理论的基础上, 采用新的硬球作用表达式和径向分布函数, 并计及分子间的排斥能、色散能、取向能和诱导能, 建立了简单的活度系数模型, 并用于 TBP 和稀释剂体系的计算. 从二元系回归得到的分子参数较好地预测了三元系的活度系数.

关键词: TBP 稀释剂 水 活度系数 微扰理论

TBP 是核化工中广为应用的萃取剂, TBP-稀释剂体系是萃取法分离提纯金属铀必不可少的混合溶剂, 这类体系的数据已发表了一些^[1-3], 但只有图示而无数据. 李以圭等^[4]曾用液上空间气相色谱法测定过无水的 TBP-稀释剂体系的活度系数, 但没有测量密度数据. 由于仪器精度有限, 同时样品管中两相是静置的, 气相得不到搅拌. 本文作者用实验证实, 静置 50 小时两相也不能达到平衡, 这就使测量误差较大. 本文采用先进的仪器, 改进了测量方法, 在试剂纯化时对试剂的含水量进行严格的控制, 并进行密度的精密测量. 选择的稀释剂有 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 、 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 、 $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ 、 C_6H_6 、 $cy\text{-C}_6\text{H}_{12}$ 、 CCl_4 和 CHCl_3 .

表 1 试剂纯化结果
Table 1 Results of purification for reagents*

reagent	w (mass fraction)	$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	w^{**} (mass fraction)	$d^{**}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
TBP	0.0062	0.972030	6.6101	0.975830
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	0.00068	0.654819	0.00998	0.654971
$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	0.0013	0.680808	0.00954	0.680989
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	0.0010	0.699624	0.00757	0.699701
C_6H_6	0.0048	0.873225	0.0756	0.873359
$cy\text{-C}_6\text{H}_{12}$	0.00082	0.773707	0.00613	0.773969
CCl_4	0.0012	1.583931	0.01264	1.583717
CHCl_3	0.0016	1.478419	0.1017	1.477675

* w : water content; d : density ** with saturate water

萃取平衡分配的计算在很大程度上依赖于溶液理论的发展, 李以圭^[5]对此进行了系统的研究和总结. 总的说来, 经验和半经验模型由于计算简便, 在工程实践中获得了广泛的应用, 但是参数的物理意义不甚明确, 并且往往在不同体系中不能维持常数.

表 2 稀释剂 - 稀释剂体系活度系数和密度
Table 2 Activity coefficients and densities of diluent-diluent systems

x_1	γ_1	γ_2	$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	x_1	γ_1	γ_2	$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (1)- <i>n</i> -C ₇ H ₁₆ (2)				<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (2)			
.9479	1.0004	1.1171	.657443	.9472	1.0040	1.2383	.6 58617
.8878	1.0008	1.0901	.659101	.8898	1.0081	1.2016	.6 62176
.7830	1.0019	1.0733	.662617	.7806	1.0101	1.1470	.6 67876
.6741	1.0032	1.0514	.665390	.6692	1.0147	1.1057	.6 72935
.5691	1.0049	1.0376	.667723	.5725	1.0222	1.0794	.6 77623
.4523	1.0081	1.0250	.670746	.4470	1.0381	1.0526	.6 82996
.3347	1.0128	1.0152	.673656	.3318	1.0535	1.0354	.6 88005
.2411	1.0203	1.0102	.676065	.2234	1.0889	1.0232	.6 92207
.1271	1.0381	1.0034	.678564	.1162	1.1263	1.0099	.6 96360
.0483	1.0715	1.0006	.680435	.0502	1.1768	1.0051	.6 98757
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆ (1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (2)				C ₆ H ₆ (1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (2)			
.9458	1.0003	1.1105	.682350	.9524	1.0149	1.7876	.8 57563
.8772	1.0007	1.0853	.683790	.8901	1.0286	1.5543	.8 38628
.7789	1.0016	1.0696	.686387	.7802	1.0359	1.4286	.8 09318
.6613	1.0027	1.0476	.688515	.6725	1.0478	1.3260	.7 86067
.5446	1.0042	1.0311	.690561	.5618	1.0676	1.2296	.7 85966
.4368	1.0077	1.0215	.692850	.4631	1.0847	1.1749	.7 50724
.3316	1.0112	1.0133	.694667	.3399	1.1635	1.1305	.7 34259
.2381	1.0193	1.0095	.696387	.2261	1.2576	1.0867	.7 21189
.1246	1.0352	1.0024	.697987	.1259	1.2726	1.0492	.7 11287
.0657	1.0853	1.0005	.699175	.0607	1.3037	1.0221	.7 05134
cy-C ₆ H ₁₂ (1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (2)				CCl ₄ (1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (2)			
.9502	1.0015	1.1531	.767495	.9412	1.0028	1.2803	1.496619
.8918	1.0033	1.1264	.760830	.8938	1.0122	1.2434	1.431120
.7808	1.0077	1.0884	.749575	.7810	1.0243	1.1823	1.293115
.6704	1.0119	1.0618	.739854	.6699	1.0402	1.1275	1.175767
.5645	1.0181	1.0428	.731650	.5598	1.0598	1.0854	1.073025
.4677	1.0274	1.0304	.724909	.4496	1.0851	1.0537	.98 2248
.3439	1.0439	1.0199	.717147	.3376	1.1168	1.0315	.9 00343
.2336	1.0656	1.0143	.711193	.2440	1.1495	1.0215	.8 38953
.1187	1.0976	1.0067	.705266	.1448	1.1963	1.0105	.7 77977
.0491	1.1254	1.0029	.701967	.0628	1.2416	1.0033	.7 32754
CHCl ₃ (1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (2)							
.9492	1.0098	1.6951	1.393091	.4473	1.1691	1.1922	.9 07136
.8901	1.0206	1.6238	1.309138	.3416	1.2402	1.1249	.8 47518
.7798	1.0463	1.4955	1.177889	.2460	1.3304	1.0702	.7 99908
.6738	1.0780	1.3921	1.073320	.1524	1.4522	1.0321	.7 59014
.5614	1.1167	1.2905	.983518	.0624	1.6020	1.0095	.7 24156

分子热力学模型的应用远不及半经验模型普遍。主要是因为分子参数的缺乏和不统一。但是分子热力学模型将体系的宏观性质和分子微观参数直接关联，因此对实践有指导意义。目前分子热力学模型已有多种。严格的微扰理论由于计算繁琐，很难为工程实践所采用。因此开发计算简便、物理意义明晰的分子模型十分必要。Pierotti 首先吸收了定标粒子理论的成果，建立了气体溶解度的热力学模型，这实际上是一种简化的一阶微扰理论。本文在 Pierotti 理论的基础上，采用新的硬球作用能公式和径向分布函数，建立全浓度范围的活度系数模型，并考察该模型对 TBP 和稀释剂体系的适用性。

表 3 TBP- 稀释剂体系活度系数和密度
Table 3 Activity coefficients and densities of TBP-diluent systems

x_1	γ_1	γ_2	$d/g \cdot cm^{-3}$	x_1	γ_1	γ_2	$d/g \cdot cm^{-3}$
TBP(1)- <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (2)				TBP(1)- <i>n</i> -C ₇ H ₁₆ (2)			
.9471	1.0017	1.6126	.964977	.9456	1.0018	1.7679	.9 63743
.8843	1.0061	1.5348	.955378	.8684	1.0076	1.6672	.9 51543
.7822	1.0217	1.4125	.938770	.7815	1.0209	1.5654	.9 36078
.6692	1.0485	1.3148	.916928	.6551	1.0576	1.4261	.9 12891
.5535	1.0869	1.2414	.891200	.5572	1.1049	1.3314	.8 90197
.4439	1.1622	1.1607	.857808	.4504	1.1860	1.2391	.8 60678
.3395	1.2545	1.1049	.827825	.3441	1.3285	1.1508	.8 28585
.2288	1.4290	1.0509	.783619	.2353	1.5505	1.0824	.7 90012
.1203	1.7103	1.0123	.730272	.1203	1.9938	1.0238	.7 41842
.0529	1.8747	1.0041	.690998	.0506	2.5213	1.0033	.7 08585
TBP(1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (2)				TBP(1)-C ₆ H ₆ (2)			
.9504	1.0020	1.8899	.964425	.9410	.9990	.5836	.970538
.8876	1.0058	1.8098	.953672	.8786	.9969	.5962	.968378
.7618	1.0263	1.6440	.930696	.7661	.9837	.6335	.963901
.6699	1.0580	1.5217	.911857	.6714	.9632	.6684	.959259
.5607	1.1207	1.3872	.887373	.5643	.9230	.7151	.953132
.4459	1.2272	1.2663	.858110	.4518	.8463	.7824	.945386
.3396	1.3865	1.1712	.828141	.3429	.7706	.8318	.935686
.2350	1.6292	1.0990	.793596	.2252	.6233	.9026	.921949
.1159	2.2584	1.0292	.749527	.1153	.4398	.9668	.903340
.0530	2.8508	1.0082	.723596	.0529	.3294	.9917	.888266
TBP(1)- <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂ (2)				TBP(1)-CCl ₄ (2)			
.9372	1.0001	1.3043	.967186	.9498	.9992	.6089	.983749
.8794	1.0005	1.2999	.962014	.8873	.9961	.6338	.998483
.7825	1.0039	1.2785	.952428	.7774	.9877	.6606	1.027959
.6727	1.0150	1.2421	.939729	.6701	.9644	.7030	1.062426
.5616	1.0394	1.1962	.924633	.5685	.9217	.7568	1.100705
.4383	1.0834	1.1483	.904818	.4435	.8544	.8168	1.158562
.3374	1.1574	1.1016	.883881	.3372	.7667	.8744	1.220051
.2303	1.2727	1.0622	.857632	.2337	.6582	.9277	1.296467
.1268	1.5234	1.0239	.825369	.1197	.5041	.9815	1.409488
.0510	1.6640	1.0058	.796718	.0503	.4260	.9958	1.498993
TBP(1)-CHCl ₃ (2)							
.9449	.9973	.1089	.981795	.4515	.5112	.3687	1.102951
.8816	.9861	.1226	.990293	.3349	.2975	.5194	1.154954
.7686	.9350	.1570	1.012119	.2287	.1312	.7097	1.218702
.6688	.8551	.1969	1.035609	.1223	.0407	.9016	1.309189
.5597	.7050	.2664	1.065698	.0508	.0142	.9883	1.394799

1 实验

1.1 试剂纯化

TBP 依次用浓 NaOH 洗 2 ~ 3 次, 用去离子水洗至中性, 用无水 Na₂SO₄ 干燥, 过滤和在 6.7×10²Pa 压力下蒸馏, 然后加入 3Å 分子筛, 静置数天后得纯化产品; 稀释剂依次用浓 H₂SO₄ 洗 2 ~ 3 次, 用 NaOH 和去离子水洗至中性, 用无水 CaCl₂ 干燥和过滤, 然后精馏两次, 其中 CCl₄ 在酸洗前先与 KOH 醇溶液在 55 °C 水浴中振摇半小时并水洗。

试剂纯化结果见表 1, 其中密度和含水量的测定方法见下文, 所有测量均在 25 °C 下进行. 第 4 和 5 列是各试剂与纯水平衡后的含水量和密度, 其中 TBP 的饱和水含量与文献 [6] 一致.

表 4 TBP- 稀释剂 - 稀释剂体系活度系数和密度
Table 4 Activity coefficients and densities of TBP-diluent-diluent systems

x_2	γ_2	x_3	γ_3	$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	x_2	γ_2	x_3	γ_3	$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
TBP(1)- <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (2)- <i>n</i> -C ₇ H ₁₆ (3)					TBP(1)- <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (2)-C ₈ H ₁₈ (3)				
.2477	1.2184	.5524	1.2239	.773110	.2494	1.1888	.5484	1.2859	.777566
.5461	1.1520	.2465	1.1915	.773374	.5475	1.1563	.2633	1.3770	.768038
.2168	1.3461	.3950	1.3362	.841635	.2003	1.3349	.3946	1.3970	.846135
.3982	1.2663	.1986	1.2615	.846900	.3900	1.2979	.2028	1.4501	.848489
.1561	1.4875	.2472	1.4779	.898341	.1501	1.4965	.2476	1.5726	.898000
.2658	1.4102	.1529	1.3776	.895275	.2487	1.4662	.1483	1.5646	.899707
.0581	1.6581	.1493	1.6405	.938682	.0544	1.6811	.1470	1.7234	.938378
.1515	1.5686	.0539	1.4628	.940442	.1753	1.6311	.0521	1.7463	.935615
TBP(1)- <i>n</i> -C ₇ H ₁₆ (2)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (3)					TBP(1)-C ₆ H ₆ (2)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (3)				
.2484	1.1571	.5497	1.2045	.779375	.2512	.9607	.5403	1.2938	.814666
.5491	1.2076	.2492	1.2724	.777330	.5588	.9543	.2517	1.7234	.858262
.1974	1.3225	.4021	1.3578	.844621	.2157	.8223	.4062	1.4553	.866340
.3748	1.3434	.2109	1.3863	.848975	.4137	.8277	.1890	1.7617	.904155
.1437	1.4789	.2520	1.5071	.897675	.1506	.7194	.2392	1.6061	.911024
.2444	1.4615	.1492	1.4695	.898515	.2821	.7279	.1438	1.7595	.929389
.0563	1.6481	.1583	1.7116	.935183	.0587	.6332	.1492	1.6871	.943438
.1503	1.5934	.0467	1.6881	.939535	.1550	.6443	.0895	1.7711	.949763
TBP(1)- <i>cy</i> -C ₈ H ₁₂ (2)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (3)					TBP(1)-CCl ₄ (2)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (3)				
.2461	1.0149	.5558	1.2359	.796132	.2467	.9597	.5550	1.3524	.909497
.5274	1.0379	.2780	1.4104	.818182	.5516	.9747	.2498	1.6347	1.111586
.1961	1.0601	.3991	1.3631	.860217	.2009	.8679	.3947	1.5517	.942017
.4002	1.0837	.2051	1.4484	.874930	.4043	.8757	.1973	1.6842	1.054120
.2018	1.1224	.2379	1.4728	.902087	.1678	.7888	.2519	1.6639	.965886
.2685	1.1272	.1520	1.5266	.912505	.2609	.8021	.1535	1.8273	1.012644
.0675	1.1975	.1758	1.6733	.933608	.0530	.7159	.1579	1.7619	.956666
.1761	1.2061	.0796	1.6849	.940648	.1696	.7381	.0930	1.8373	.996883
TBP(1)-CHCl ₃ (2)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (3)									
.2403	.5530	.5637	1.4272	.877941	.1561	.2007	.2550	1.7457	.948931
.5385	.7148	.2576	1.9293	1.040698	.2493	.2156	.1542	1.9660	.987099
.2294	.3098	.3870	1.6020	.929500	.0608	.1537	.1594	1.7715	.953263
.3977	.3724	.2018	1.9524	1.011449	.1873	.1686	.0481	2.0721	.995958

1.2 实验方法

密度测定采用奥地利 PAAR 公司生产的 DMA60 高精度数字密度计, 温度控制达 ± 0.01 °C, 测量灵敏度是 $1.5 \times 10^{-6} \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 含水量的测定采用日本三菱公司的 CA05 型测水仪, 灵敏度是 $0.1 \mu\text{gH}_2\text{O}$. 活度系数的测量原理见文献 [4], 采用的是美国惠普公司的 HP5890A 气相色谱仪和 HP19395A 液上空间自动进样器. 实验中, 给样品管的胶盖垫以聚四氟乙烯薄膜, 并将样品管在恒温箱中振荡 30 分钟再转入自动进样器的样品室, 克服了胶盖溶胀和气相不均匀的问题, 使测量精度比文献 [4] 有了较大提高, 达到 2%.

表 5 TBP- 稀释剂 - 水体系活度系数和密度
Table 5 Activity coefficients and densities of TBP-diluent-water systems

x_1	γ_1	x_2	γ_2	x_3	γ_3	$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
TBP(1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₄ (2)-H ₂ O(3)						
0.4794	1.0192	0.0268	4.1280	0.4938	2.0251	0.967701
0.4725	0.9720	1.0618	3.6427	0.4657	2.1473	0.958583
0.4522	0.9162	0.1259	3.0500	0.4218	2.3708	0.941348
0.4235	0.8673	0.2094	2.5064	0.3671	2.7241	0.920540
0.3854	0.8313	0.3109	2.0828	0.3037	3.2927	0.894876
0.3377	0.8291	0.4232	1.7475	0.2391	4.1823	0.864306
0.2808	0.8770	0.5463	1.4700	0.1729	5.7837	0.829321
0.2057	0.9861	0.6933	1.2543	0.1010	9.9010	0.784519
0.1155	1.3426	0.8450	1.0884	0.0394	25.381	0.731232
0.0523	2.0701	0.9356	1.0160	0.0121	82.645	0.691552
TBP(1)- <i>n</i> -C ₇ H ₁₆ (2)-H ₂ O(3)						
0.4828	1.0099	0.0278	4.6414	0.4893	2.0430	0.966819
0.4711	0.9595	0.0714	3.9960	0.4574	2.1863	0.954757
0.4554	0.9135	0.1273	3.3587	0.4173	2.3964	0.939549
0.4245	0.8574	0.2235	2.7136	0.3520	2.8409	0.913739
0.3934	0.8453	0.3127	2.2311	0.2939	3.4025	0.891508
0.3475	0.8804	0.4241	1.7915	0.2284	4.3733	0.863271
0.2871	0.9616	0.5472	1.4877	0.1657	6.0350	0.830013
0.2119	1.1420	0.6886	1.2506	0.0985	10.050	0.791274
0.1156	1.6810	0.8453	1.0692	0.0391	25.575	0.742872
0.0500	2.0762	0.9385	1.0122	0.0115	86.957	0.708634
TBP(1)- <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (2)-H ₂ O(3)						
0.4813	1.0182	0.0252	4.9126	0.4935	2.0601	0.967660
0.4732	0.9732	0.0598	4.3768	0.4670	2.1413	0.956899
0.4525	0.8967	0.1415	3.4825	0.4060	2.4631	0.933789
0.4344	0.8553	0.2141	2.8847	0.3515	2.8450	0.915244
0.4002	0.8448	0.3135	2.2970	0.2863	3.4928	0.887437
0.3488	0.8769	0.4334	1.8434	0.2178	4.5914	0.860357
0.2860	0.9744	0.5562	1.5286	0.1578	6.3371	0.828738
0.2123	1.1891	0.6913	1.2837	0.0963	10.384	0.794860
0.1121	2.0339	0.8551	1.0644	0.0328	30.488	0.750001
0.0525	2.5057	0.9375	1.0191	0.0100	100.00	0.724111
TBP(1)-C ₆ H ₆ (2)-H ₂ O(3)						
0.4798	1.0096	0.0301	1.2969	0.4901	2.0100	0.973654
0.4674	0.9663	0.0646	1.2630	0.4680	2.1368	0.971286
0.4482	0.8698	0.1369	1.2033	0.4149	2.3201	0.966400
0.4238	0.7944	0.2075	1.1577	0.3687	2.6401	0.961761
0.3909	0.7009	0.3019	1.1115	0.3072	3.2001	0.955249
0.3429	0.6064	0.4161	1.0719	0.2410	4.1494	0.946726
0.2822	0.5133	0.5407	1.0460	0.1771	5.6465	0.936533
0.2041	0.4119	0.6864	1.0221	0.1095	9.1324	0.922112
0.1127	0.2901	0.8405	1.0101	0.0467	21.413	0.903155
0.0519	0.2087	0.9294	1.0076	0.0187	53.476	0.888197

1.3 实验结果

实际测得并整理的各体系的活度系数和密度值列于表 2 ~ 6. 其中表 3 和表 5、表 4

(continued table 5)

x_1	γ_1	x_2	γ_2	x_3	γ_3	$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
TBP(1)- <i>cy</i> -C ₆ H ₁₂ (2)-H ₂ O(3)						
0.4799	1.0065	0.0321	3.1364	0.4880	2.0492	0.970397
0.4730	0.9596	0.0648	2.9466	0.6422	2.1636	0.965247
0.4539	0.8965	0.1262	2.6330	0.4199	2.3815	0.955502
0.4244	0.8460	0.2064	2.2569	0.3692	2.7086	0.942828
0.3858	0.7969	0.3012	1.9908	0.3130	3.1949	0.927430
0.3346	0.7705	0.4288	1.6702	0.2366	4.2265	0.906424
0.2802	0.7861	0.5502	1.4392	0.1696	5.8962	0.886096
0.2063	0.8866	0.6893	1.2385	0.1044	9.5785	0.859041
0.1225	1.1228	0.8299	1.0963	0.0477	20.964	0.827018
0.0504	1.6580	0.9373	1.0177	0.0123	81.301	0.796639
TBP(1)-CCl ₄ (2)-H ₂ O(3)						
0.4852	1.0086	0.0256	1.8579	0.4892	2.0442	0.985817
0.4727	0.9697	0.0601	1.7280	0.4672	2.1404	0.999621
0.4622	0.8646	0.1323	1.5897	0.4055	2.3901	1.027547
0.4355	0.7873	0.2144	1.4712	0.3501	2.8563	1.059750
0.4065	0.7072	0.3085	1.3640	0.2850	3.5088	1.097679
0.3527	0.6244	0.4427	1.2501	0.2046	5.0800	1.155595
0.2900	0.5747	0.5701	1.1602	0.1399	7.1480	1.217556
0.2140	0.5429	0.7015	1.0882	0.0845	11.834	1.295468
0.1152	0.5220	0.8468	1.0342	0.0380	26.316	1.409895
0.0498	0.4894	0.9395	1.0089	0.0197	93.458	1.501369
TBP(1)-CHCl ₃ (2)-H ₂ O(3)						
0.4936	0.9915	0.0286	0.4088	0.4816	2.0764	0.983212
0.4851	0.9287	0.0651	0.4115	0.4498	2.2232	0.991873
0.4829	0.7894	0.1454	0.4145	0.3717	2.7200	1.012315
0.4678	0.6754	0.2317	0.4223	0.3005	3.3600	1.034659
0.4374	0.5430	0.3442	0.4480	0.2184	4.7529	1.064199
0.3866	0.3994	0.4698	0.5085	0.1436	6.9638	1.101006
0.3058	0.2454	0.6073	0.6229	0.0869	11.507	1.153321
0.2163	0.1144	0.7296	0.7909	0.0540	18.519	1.217458
0.1190	0.0384	0.8543	0.9527	0.0267	37.453	1.307503
0.0502	0.0202	0.9388	0.9902	0.0110	90.909	1.391265

和表 6 中各体系的实验点是一一对应的, 是同一样品分为两份而其中之一加水饱和和得到, 故其中 TBP 与稀释剂的配比相同. 表 3 中 TBP 的活度系数由 Gibbs-Duhem 图解积分得到, 取纯 TBP 为参考态. 表 5 中 TBP 的活度系数由三组分 Gibbs-Duhem 图解积分得到, 积分下限为饱和了水的 TBP, 而它相对于纯 TBP 的活度系数是 1.054^[6], 表 5 中所列是以纯 TBP 为参考态的.

2 理论模型

设溶液由 1, 2, ..., k 种分子组成, 其摩尔数分别是 n_1, n_2, \dots, n_k , 溶液体积是 V , $\rho = n/V$ 和 $\rho_j = n_j/V = \rho x_j$ 分别是溶液的总摩尔密度和组分 j 的摩尔密度, x_j 是摩尔分数, 则液相中组分 i 的化学位 μ_i^l 可表示为^[7]

$$\mu_i^l = \overline{g_{hi}} + \overline{g_{si}} + kT \ln(N_i/V) - kT \ln \phi_i(T) \quad (1)$$

式中 $\phi_i(T) = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} \cdot j_i(T)$, $N_i = n_i N_0$, N_0 是 Avogadro 常数, k 是玻尔兹曼因子, $j_i(T)$ 是分子内自由度的配分函数, $\overline{g_{hi}}$ 是在溶液中引入一个 i 分子硬球的可逆功, $\overline{g_{si}}$ 是把硬球充上位能与溶液中分子发生作用的可逆功. 令 f_i 表示与液相呈平衡的汽相中组分 i 的逸度, 设汽相为理想气体, 则汽相中组分 i 的化学位可写成

$$\mu_i^g = kT \ln(f_i/kT) - kT \ln \phi_i(T) \quad (2)$$

两相平衡时有 $\mu_i^l = \mu_i^g$, 因而

$$\ln(f_i/x_i) = \overline{g_{hi}}/kT + \overline{g_{si}}/kT + \ln(kTN/V) \quad (3)$$

令 $\overline{G_{hi}} = N_0 \overline{g_{hi}}$, $\overline{G_{si}} = N_0 \overline{g_{si}}$, 有

$$\ln(f_i/x_i) = \overline{G_{hi}}/RT + \overline{G_{si}}/RT + \ln(RT\rho) \quad (4)$$

$R = N_0 k$ 为气体常数. 令 f_i^0 表示组分 i 标准态的逸度, 则有 $f_i = f_i^0 x_i \gamma_i$, γ_i 是对应于该标准态的活度系数. 取纯态为标准态, 在 (4) 式中令 $x_i = 1$ 得

$$\ln f_i^0 = \overline{G_{hi}^0}/RT + \overline{G_{si}^0}/RT + \ln(RT\rho_{i0}) \quad (5)$$

$\overline{G_{hi}^0}$ 和 $\overline{G_{si}^0}$ 分别是在纯组分 i 中引入 1 摩尔 i 分子硬球和给其充上位能的可逆功, ρ_{i0} 是纯 i 的摩尔密度. 由 (4) 和 (5) 式得

$$\ln \gamma_i = (\overline{G_{hi}} - \overline{G_{hi}^0})/RT + (\overline{G_{si}} - \overline{G_{si}^0})/RT + \ln(\rho/\rho_{i0}) \quad (6)$$

表 6 TBP- 稀释剂 - 稀释剂 - 水体系活度系数和密度
Table 6 Activity coefficients and densities of TBP-diluent-diluent-water systems

x_2	γ_2	x_3	γ_3	x_4	γ_4	$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
TBP(1)- <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (2)- <i>n</i> -C ₇ H ₁₆ (3)-H ₂ O(4)						
0.2278	1.4217	0.5081	1.4038	0.0803	12.4531	0.774361
0.4987	1.3365	0.2251	1.3460	0.0869	11.5070	0.775613
0.1751	1.8314	0.3190	1.8250	0.1923	5.2002	0.844604
0.3173	1.7990	0.1583	1.8367	0.2032	4.9213	0.850056
0.1062	2.6042	0.1682	2.7024	0.3196	3.1289	0.902261
0.1853	2.3975	0.1066	2.4883	0.3030	3.3003	0.899424
0.0338	3.6501	0.0869	3.8192	0.4182	2.3912	0.942430
0.0892	3.3767	0.0317	3.4035	0.4114	2.4307	0.944302
TBP(1)- <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (2)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (3)-H ₂ O(4)						
0.2297	1.3364	0.5051	1.4895	0.0789	12.6740	0.779111
0.5071	1.2859	0.2438	1.5850	0.0739	13.5320	0.769584
0.1610	1.8085	0.3172	2.0050	0.1961	5.1020	0.849198
0.3108	1.7856	0.1616	2.0927	0.2031	4.9237	0.850989
0.1035	2.4724	0.1707	2.8551	0.3106	3.2196	0.902325
0.1688	2.5166	0.1006	2.9855	0.3213	3.1124	0.903461
0.0316	3.5476	0.0854	4.1394	0.4192	2.3855	0.942243
0.1029	3.3511	0.0306	4.1569	0.4131	2.4207	0.939781

(continued table 6)

x_2	γ_2	x_3	γ_3	x_4	γ_4	$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
TBP(1)- $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ (2)- $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (3)- H_2O (4)						
0.2300	1.2859	0.5009	1.3675	0.0740	13.5140	0.780950
0.5081	1.3601	0.2306	1.4450	0.0746	13.4050	0.778948
0.1602	1.8038	0.3263	1.8928	0.1886	5.3022	0.847295
0.2999	1.8685	0.1688	1.9732	0.1999	5.0025	0.851681
0.0995	2.5272	0.1746	2.6733	0.3071	3.2563	0.901010
0.1661	2.6028	0.1014	2.7484	0.3206	3.1192	0.902435
0.0337	3.4579	0.0952	3.7333	0.4010	2.4938	0.938992
0.0862	3.7556	0.0268	3.9831	0.4264	2.3452	0.943583
TBP(1)- C_6H_6 (2)- $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (3)- H_2O (4)						
0.2308	1.0638	0.4965	1.5490	0.0811	12.3305	0.815800
0.5171	1.0750	0.2329	2.0803	0.0747	13.3869	0.858721
0.1842	1.0535	0.3468	2.0077	0.1462	6.8399	0.868604
0.3341	1.0910	0.1526	2.6589	0.1923	5.2002	0.905500
0.1084	1.1267	0.1938	2.9080	0.2800	3.5714	0.914544
0.1964	1.1983	0.1001	3.5210	0.3037	3.2927	0.931868
0.0351	1.2378	0.0892	4.2029	0.4021	2.4869	0.946588
0.0934	1.2586	0.0539	4.4093	0.3973	2.5170	0.952764
TBP(1)- C_6H_{12} (2)- $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (3)- H_2O (4)						
0.2276	1.1387	0.5142	1.4413	0.0750	13.3333	0.797351
0.4867	1.1795	0.2565	1.6227	0.0771	12.9701	0.819028
0.1570	1.4345	0.3397	1.9520	0.1992	5.0201	0.862190
0.3217	1.5126	0.1349	2.0971	0.1962	5.0968	0.876887
0.1433	1.7853	0.1692	2.5828	0.2886	3.4650	0.903106
0.1823	1.9478	0.1032	2.9032	0.3210	3.1153	0.913119
0.0417	2.3495	0.1088	3.9193	0.3813	2.6226	0.935646
0.1068	2.3876	0.0483	3.9425	0.3934	2.5419	0.942613
TBP(1)- CCl_4 (2)- $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (3)- H_2O (4)						
0.2298	1.0829	0.5172	1.5483	0.0682	14.6688	0.910624
0.5152	1.0691	0.2332	1.8035	0.0661	15.1286	1.112425
0.1633	1.1783	0.3208	2.1634	0.1871	5.3447	0.943093
0.3316	1.1534	0.1618	2.4281	0.1799	5.5586	1.053154
0.1186	1.3173	0.1780	3.0142	0.2934	3.4083	0.967275
0.1834	1.3170	0.1079	3.2567	0.2969	3.3681	1.011574
0.0311	1.5076	0.0926	4.1460	0.4131	2.4207	0.959244
0.1045	1.4672	0.0573	4.2389	0.3836	2.6069	0.997677
TBP(1)- CHCl_3 (2)- $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (3)- H_2O (4)						
0.2300	0.6189	0.5396	1.5537	0.0427	23.4192	0.877676
0.5182	0.7690	0.2479	2.0793	0.0377	26.5250	1.041255
0.1994	0.4345	0.3363	2.1038	0.1309	7.6394	0.929401
0.3473	0.4974	0.1762	2.5447	0.1268	7.8864	1.010807
0.1143	0.3882	0.1868	2.9282	0.2674	3.7397	0.950032
0.1849	0.4072	0.1143	3.2162	0.2582	3.8730	0.986177
0.0367	0.4346	0.0962	4.0742	0.3967	2.5208	0.955932
0.1173	0.4188	0.0301	4.6854	0.3735	2.6774	0.995988

各项计算如下:

(a) 硬球作用项 \overline{G}_{hi} 实际上是硬球 i 的摩尔剩余化学位. 从 BMCSL^[8] 的硬球流体剩余

Helmholtz 自由能求偏导得

$$\begin{aligned} \overline{G_{hi}}/RT &= (P_2^* + P_2 - 1)\ln(1 - \xi) \\ &+ [P_1^* - P_2^* - (P_2 - 1)\xi\sigma_i^3/F + P_1 - P_2]/(1 - \xi) \\ &+ [(P_1 - P_2)\xi\sigma_i^3/F + P_2 + P_2^*]/(1 - \xi)^2 \\ &+ [2P_2\xi\sigma_i^3/F]/(1 - \xi)^3 \\ P_1 &= 3DE\xi/F, \quad P_2 = E^3/F^2 \\ P_1^* &= n(\partial P_1/\partial n_i)_{T,V,n_{j \neq i}} = 3\xi(E\sigma_i + D\sigma_i^2 - DE)/F \\ P_2^* &= n(\partial P_2/\partial n_i)_{T,V,n_{j \neq i}} = E^2(3F\sigma_i^2 - 2E\sigma_i^3 - EF)/F^3 \\ D &= \sum_{j=1}^k x_j\sigma_j, \quad E = \sum_{j=1}^k x_j\sigma_j^2, \quad F = \sum_{j=1}^k x_j\sigma_j^3, \quad \xi = \pi\rho N_0 F/6 \end{aligned} \quad (7)$$

式中 $\sigma_j (j = 1, 2, \dots, k)$ 是分子的硬球直径. 容易得到

$$G_{hi}^0/RT = (3 - \xi_i)/(1 - \xi_i)^3 - 3 \quad \xi_i = \pi\rho_{i0}N_0\sigma_i^3/6 \quad (8)$$

(b) 软球作用项 $\overline{G_{si}}$ 是 1 摩尔 i 分子与周围分子的相互作用自由能.

$$\overline{G_{si}} = \overline{U_{si}} + P\overline{V_{si}} - T\overline{S_{si}} \quad (9)$$

略去 $\overline{V_{si}}$ 和 $\overline{S_{si}}$, 并令 $U_{ij} = N_0^2 \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} u_{ij}(r)g_{ij}(r)4\pi r^2 dr$, 得

$$\overline{G_{si}} = \rho \sum_{j=1}^k x_j U_{ij} \quad (10)$$

$$G_{si}^0 = \rho_{i0} U_{ii} \quad (11)$$

U_{ij} 的计算涉及分子间作用能 $u_{ij}(r)$ 和径向分布函数 $g_{ij}(r)$. $u_{ij}(r)$ 以 L-J 位能函数加上取向和诱导作用表示, 即

$$u_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6] - (\alpha_i\mu_j^2 + \alpha_j\mu_i^2)/r^6 - 2\mu_i^2\mu_j^2/(3kTr^6) \quad (12)$$

式中 α 和 μ 分别是极化率和偶极矩. $g_{ij}(r)$ 采用胡英提出的近程有序远程无序模型^[9,10]:

$$\begin{aligned} g_{ij}(r) &= \beta\delta(r - r_{ij}^*) + H(r - r_{ij}^{**}), \quad \beta = (r_{ij}^{**3} - \sigma_{ij}^3)/3r_{ij}^{*2} \\ r_{ij}^* &= 1.150\sigma_{ij}, \quad r_{ij}^{**} = 1.575\sigma_{ij} \end{aligned} \quad (13)$$

式中 δ 和 H 分别是 Dirac 函数和 Heaviside 函数. 由 (12) 和 (13) 式得

$$U_{ij}/N_0^2 = -16.1486\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^3 - 6.3365(\alpha_i\mu_j^2 + \alpha_j\mu_i^2 + 2\mu_i^2\mu_j^2/3kT)/\sigma_{ij}^3 \quad (14)$$

表 7 纯组分的物性参数 (25 °C)
Table 7 Physical parameters of pure components

Component	M^*	μ /Debye	$10^{24} \cdot \alpha/\text{cm}^3$
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	86.1766	0.0	11.8
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	100.2034	0.0	13.7
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	114.2302	0.0	15.5
C ₆ H ₆	78.1134	0.0	10.4
<i>cy</i> -C ₆ H ₁₂	84.1608	0.0	11.0
CCl ₄	153.823	0.0	10.5
CHCl ₃	119.3779	1.01	8.4
TBP	266.315	3.07	27.6

* molecular weight

表 8 分子硬球直径和能量参数
Table 8 Hard sphere diameters and energy parameters

$\epsilon_{ij}/k/K$	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	C ₆ H ₆	<i>cy</i> -C ₆ H ₁₂	CCl ₄	CHCl ₃	TBP	$\sigma_i/\text{Å}$
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	499.6								5.463
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	513.6	532.1							5.757
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	523.2	543.7	558.8						5.997
C ₆ H ₆			446.7	411.7					4.310
<i>cy</i> -C ₆ H ₁₂			503.2		466.3				5.104
CCl ₄			464.7			424.8			4.523
CHCl ₃			430.1				380.2		4.111
TBP	551.7	570.4	586.3	499.5	526.8	513.0	526.8	634.7	6.833

表 9 二元系拟合的平均相对偏差
Table 9 Average relative deviations of regression for activity coefficients of two-component systems

system	$\delta\gamma_1/\%$	$\delta\gamma_2/\%$	system	$\delta\gamma_1/\%$	$\delta\gamma_2/\%$
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (1)- <i>n</i> -C ₇ H ₁₆ (2)	1.8	1.3	TBP(1)- <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (2)	2.0	3.0
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ (1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (2)	2.8	2.2	TBP(1)- <i>n</i> -C ₇ H ₁₆ (2)	0.6	0.4
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆ (1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (2)	1.5	1.3	TBP(1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (2)	2.5	1.9
<i>n</i> -C ₆ H ₆ (1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (2)	3.5	3.0	TBP(1)- <i>n</i> -C ₆ H ₆ (2)	2.1	1.9
<i>cy</i> -C ₆ H ₁₂ (1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (2)	2.7	2.2	TBP(1)- <i>cy</i> -C ₆ H ₁₂ (2)	1.7	0.8
CCl ₄ (1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (2)	2.0	1.1	TBP(1)-CCl ₄ (2)	1.3	0.8
CHCl ₃ (1)- <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ (2)	7.6	2.5	TBP(1)-CHCl ₃ (2)	28.3	28.1

3 计算与讨论

作者用前述活度系数模型回归了表 2 和表 3 中 14 个二元系的活度系数, 计算中采用的混合规则为

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2 \quad (15)$$

所需分子参数列于表 7. 回归得到的各组分的硬球直径和能量参数列于表 8. 表 9 是各体系拟合的平均相对偏差.

用表 7 和表 8 的参数计算了表 4 中三元系的活度系数, 平均相对偏差列于表 10. 从表 10 可见本模型具有一定的预测功能.

需要指出的是, 含 CHCl_3 体系的拟合和预测精度都不高, 这一方面是因为含 CHCl_3 体系的活度系数值本身很小, 主要是因为 CHCl_3 间有弱氢键作用, 而本文模型中没有考虑氢键的贡献. 作者同时对表 5 和表 6 中的体系进行了计算, 未能成功, 也是因为水引起的氢键的原因. 本文模型不能描述这类体系.

表 10 三元系活度系数预测的平均相对偏差
Table 10 Average relative deviation of prediction for activity coefficients of three-component systems

system	$\delta\gamma_2/\%$	$\delta\gamma_3/\%$ *
TBP(1)- <i>n</i> - C_6H_{14} (2)- <i>n</i> - C_7H_{16} (3)	13.0	5.7
TBP(1)- <i>n</i> - C_6H_{14} (2)- <i>n</i> - C_8H_{18} (3)	13.4	5.8
TBP(1)- <i>n</i> - C_7H_{16} (2)- <i>n</i> - C_8H_{18} (3)	7.3	6.0
TBP(1)- C_6H_6 (2)- <i>n</i> - C_8H_{18} (3)	4.6	6.6
TBP(1)- <i>cy</i> - C_6H_{12} (2)- <i>n</i> - C_8H_{18} (3)	2.7	6.5
TBP(1)- CCl_4 (2)- <i>n</i> - C_8H_{18} (3)	8.0	5.1
TBP(1)- CHCl_3 (2)- <i>n</i> - C_8H_{18} (3)	27.3	5.3

现有的各种分子参数都是通过不同的分子热力学模型回归得到的. 由于各模型总有或多或少的近似, 所基于的物性也不同, 因而回归得到的分子参数不能统一. 分子间力的理论也不完善, 以色散能为例, 就有多种不同的计算公式. 不同作者得到的分子参数有自己的理论基础, 但是不能相互预测, 这就大大限制了分子模型的应用. 目前只能通过简单体系预测复杂体系来考察理论模型的预测功能, 而对分子参数的真实性则难以衡量. 尽管如此, 分子热力学模型仍对实践有指导意义.

参 考 文 献

- 1 РозенАМ, Хорхорин, ЛП, НовиковаНМ, ДАНСССР 1963, 153:1387
- 2 ХарченкоСК, МихайловВА, АфанасьевГА, ПономареваЛИ, ДАНСССР, ИЗ СибирскогоотлСерияХим. Наук, 1964, 3:30
- 3 ПушленковМФ, ШуваловОН, Радиохимия, 1963, 5:536
- 4 Li J D, Li Y G, Chen J, et al. *Fluid Phase Equilibria*, 1990, 58(3): 307
- 5 李以圭, 金属溶剂萃取热力学, 北京: 清华大学出版社, 1988
- 6 Roddy J W, Mrochek J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, 28: 3019
- 7 Fowler R H, Guggenheim E A. *Statistical Thermodynamics*, New York: The Macmillan Company, 1949, 823
- 8 Mansoori G A, Carnahan N F, Starling K E, Leland T W. *J. Chem. Phys.*, 1971, 54:1523
- 9 Hu Y, Ludecke D, Prausnitz J M. *Fluid Phase Equilibria*, 1984, 17: 217
- 10 Hu Y, Xu Y N, Prausnitz J M. *Fluid Phase Equilibria*, 1985, 23: 15

**DETERMINATION OF ACTIVITY COEFFICIENTS OF
TBP-CONTAINING SYSTEMS
AND STUDY ON PERTURBATION THEORY**

Cong Wei* Lu Jiufang Li Yigui

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084 China)

ABSTRACT

In this paper, the authors modify the technique for determining the activity coefficients by the method of head-space gas chromatography and improve the accuracy of the measurement. The activity coefficients of volatile components and densities of the solutions are measured for diluent-diluent, TBP-diluent and TBP-diluent-diluent systems and those TBP-containing systems with saturated water. The diluents used are *n*-C₆H₁₄, *n*-C₇H₁₆, *n*-C₈H₁₈, C₆H₆, *cy*-C₆H₁₂, CCl₄ and CHCl₃.

A simple activity coefficient model is derived on the basis of Pierotti's theory with modified hard-sphere residual chemical potential and radial distribution function. Every kinds of forces between molecules are considered. The model is used to calculate the activity coefficients of TBP and diluents systems, From the molecular parameters regressed from two-component systems, the activity coefficients of three-component systems are calculated.

Keywords: TBP, Diluent, Water, Activity coefficient, Perturbation theory