

拟静态法测定混和溶剂的汽化热和汽化熵

倪 良 卢 洁

(江苏镇江师专化学系, 镇江 212003)

摘要 讨论了沸点升高法测定混和溶剂汽化热和汽化熵的原理, 并用拟静态法测定了乙醇-丙酮, 苯-四氯化碳和苯-甲苯三组混和溶剂在不同组成下的正常沸点, 根据沸点数据求得了混和溶剂的微分汽化热和汽化熵. 实验结果表明, 二元混和溶剂与理想溶液偏离不大时, 其正常汽化熵符合 Trouton 规则.

关键词: 混和溶剂, 沸点升高, 拟静态法, 微分汽化热

众所周知, 溶剂的汽化热数据在化工生产中是不可缺少的. 一方面可以为冷凝器的设计、能源的合理利用提供很有价值的依据; 另一方面对汽液平衡关系的推算、液体的结构及相互作用力预测起到参考作用. 纯溶剂的汽化热, 人们已研究了很久, 实验测定方法也多种多样. 最常见的方法是用静态法测定纯溶剂的 p - T 关系, 然后根据克拉贝龙-克劳修斯方程用数值方法求得汽化热. 而混和溶剂的汽化热与纯溶剂的汽化热不同, 分为微分汽化热和积分汽化热两种. 这两种汽化热只对恒沸物才相等. 积分汽化热通常用量热法测定, 微分汽化热则由实验测定的等液相组成总压与平衡温度的关系得到. 由于混和溶剂汽化热测定的困难, 至今文献报导的实测数据很少, 微分汽化热数据则更少^[1]. 因此对混和溶剂汽化热的间接推算很有实际意义. Edmister^[2] 和 Tamir^[3] 等人的工作在推算微分汽化热中起到了重要作用. 本文结合前人对混合溶剂汽化热的研究, 利用沸点升高这一稀溶液的依数性, 用拟静态法^[4] 测定混和溶剂的汽化热和汽化熵, 并由此得到汽化热和汽化熵与溶剂组成的关系曲线. 结果表明, 本方法是混和溶剂汽化热测定的简单可行方法.

1 测定原理

1.1 混和溶剂的稀溶液, 总蒸气压与溶质以及溶剂组成的关系

某温度下, 设有组成为 x_1 和 x_2 混和溶剂, 活度系数分别为 γ_1 和 γ_2 , 其纯组分的饱和蒸气压分别为 p_1^0 和 p_2^0 . 那么该温度下液体的总蒸气压为 $p^0 = p_1^0 x_1 \gamma_1 + p_2^0 x_2 \gamma_2$. 当加入物质的量分数为 x_3 (x_3 很小) 的某种难挥发性非电解后, 第一组分和第二组分溶剂的浓度分别变为 x'_1 和 x'_2 , 活度系数相应为 γ'_1 和 γ'_2 . 此时液体的总蒸气压为 $p = p_1^0 x'_1 \gamma'_1 + p_2^0 x'_2 \gamma'_2$. 那么总蒸气压下降值为

$$\Delta p = p^0 - p = p_1^0 x_1 \gamma_1 + p_2^0 x_2 \gamma_2 - p_1^0 x'_1 \gamma'_1 - p_2^0 x'_2 \gamma'_2 \quad (1)$$

由于 $x_1 + x_2 = 1$, $x'_1 + x'_2 + x_3 = 1$, 同时注意 $x_1/x_2 = x'_1/x'_2$, 因此有 $x'_1 = (1 - x_3)x_1$,

1995-05-10 收到初稿, 1995-10-09 收到修改稿. 联系人: 倪 良.

$x_2' = (1 - x_3)x_2$. 考虑在稀溶液中, $\gamma_1 \approx \gamma_1'$, $\gamma_2 \approx \gamma_2'$, 则

$$\Delta p = (p_1^0 x_1 \gamma_1 + p_2^0 x_2 \gamma_2) x_3 = p^0 x_3 \quad (2)$$

如果在相同条件下对纯溶剂进行讨论, 同样可得 $\Delta p_1 = p_1^0 x_3$ 和 $\Delta p_2 = p_2^0 x_3$, 将此代入 (2) 式, 有

$$\Delta p = \Delta p_1 x_1 \gamma_1 + \Delta p_2 x_2 \gamma_2 \quad (3)$$

当混和溶剂与理想溶液偏离不大时, 则可假设 $\gamma_1 \approx \gamma_2 \approx 1$. 那么 (3) 式简化为

$$\Delta p = \Delta p_1 x_1 + \Delta p_2 x_2 \quad (4)$$

1.2 混和溶剂的稀溶液, 其沸点升高与溶质以及溶剂组成的关系

可以导出, 当混和溶剂中加入难挥发性非电解质时, 稀溶液的克-克方程的积分形式为

$$\ln \frac{p^0}{p} = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{T - T_0}{TT_0} \quad (5)$$

式中 ΔH_v 为微分汽化热; p 、 p^0 分别温度为 T_0 、 T 时稀溶液的蒸气压. 同时注意 p^0 是混和溶剂在正常沸点 T_0 时的蒸气压, 显然稀溶液的正常沸点即为 T .

表 1 乙醇 (1)- 丙酮 (2) 体系稀溶液的沸点升高值 (溶质: 尿素)

Table 1 Boiling point elevation of dilute solution for the system of ethanol (1)-acetone (2) (solute: urea)

x_1	T_0/K	x_3	$\Delta T_b/K(\text{exp.})$	$\Delta T_b/K(\text{Cal.})$	$\Delta H_v^*/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.2082	330.95	0.0121	0.344	0.350	32.03
0.4100	333.19	0.0101	0.286	0.285	32.60
0.6218	336.85	0.0180	0.490	0.494	34.66
0.7890	341.02	0.0152	0.406	0.408	36.20

Note: ΔH_v^* was obtained from relation No.6 using experimental ΔT_b

由于是稀溶液, 所以 $TT_0 \approx T_0^2$. 据 (2) 式又可得 $p/p^0 = 1 - x_3$. 将以上两结论代入 (5) 式, 并进行合理的数学处理, 结果有

$$\Delta T_b = \frac{RT_0^2}{\Delta H_v} x_3 \quad (6)$$

设 n_{12} 为混和溶剂的总物质的量. 由于 $x_3 \approx n_3/n_{12}$, 所以 (6) 式可改写为

$$\Delta T_b = K_b m \quad (7)$$

其中 $K_b = RT_0^2 M_{12}/1000 \Delta H_v$, 称混和溶剂的沸点升高常数; m 为溶质的质量摩尔浓度; M_{12} 为混和溶剂的平均分子量.

由 (4) 式按类比的方法可得

$$\Delta T_b = \Delta T_{b1} x_1 + \Delta T_{b2} x_2 \quad (8)$$

为了说明此式的可靠性, 本文从理论上和实验上分别进行了考证. 理论考核见附录, 实验考核列于表 1.

进一步可得

$$K_b = K_{b1}x_1 + K_{b2}x_2 \quad (9)$$

1.3 混和溶剂的微分汽化热和汽化熵

将 K_b 、 K_{b1} 和 K_{b2} 的表达式代入 (9) 式, 并考虑 $M_{12} = M_1x_1 + M_2x_2$, 则可得

$$\Delta H_v = \frac{\Delta H_{v,1} \cdot \Delta H_{v,2} T_0^2 (M_1x_1 + M_2x_2)}{\Delta H_{v,1} \cdot T_{0,2}^2 M_2x_2 + \Delta H_{v,2} T_{0,1}^2 M_1x_1} \quad (10)$$

如果式中仍保留 K_{b1} 和 K_{b2} , 则

$$\Delta H_v = \frac{RT_0^2 (M_1x_1 + M_2x_2)}{1000 (K_{b1}x_1 + K_{b2}x_2)} \quad (11)$$

进一步得到混和溶剂的汽化熵

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_{v,1} \Delta H_{v,2} T_0 (M_1x_1 + M_2x_2)}{\Delta H_{v,1} T_{0,2}^2 M_2x_2 + \Delta H_{v,2} T_{0,1}^2 M_1x_1} \quad (12)$$

或

$$\Delta S_v = \frac{RT_0 (M_1x_1 + M_2x_2)}{1000 (K_{b1}x_1 + K_{b2}x_2)} \quad (13)$$

从得到的结论可以看出, 只要知道第一和第二纯组分溶剂的正常汽化热或沸点升高常数, 实验测出不同组成混和溶剂的正常沸点, 即可方便地求出不同组成混和溶剂的微分汽化热和汽化熵。

表 2 乙醇 (1)- 丙酮 (2) 体系的微分汽化热和汽化熵

Table 2 The differential heats and the entropies of vaporization for the system of ethanol (1)-acetone (2)

x_1	T_b/K	$\Delta H_v/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S_v/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
0.0000	329.27	30.44	92.44
0.0623	329.76	30.71	93.13
0.1725	330.69	31.23	94.45
0.2428	331.34	31.59	95.35
0.3260	332.12	32.04	96.46
0.4100	333.19	32.56	97.72
0.4758	334.26	33.03	98.82
0.6057	336.45	34.03	101.1
0.7581	339.90	35.48	104.4
0.8457	343.04	36.62	106.8
0.9523	348.37	38.42	110.3
1.0000	351.45	39.42	112.2

Note: $M_1=46.068$, $K_{b1}=1.20^{[6]}$, $T_{0,1}=351.45$ (Exp.)

$M_2=58.078$, $K_{b2}=1.72^{[6]}$, $T_{0,2}=329.27$ (Exp.)

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

2.1.1 仪器 自制控压装置, 调压变压器, 铂电阻温度计, CP-I 型沸点仪^[5], 磁力搅拌器.

2.1.2 试剂 乙醇、丙酮、苯、甲苯、四氯化碳均为分析纯, 并经 1.5m 分馏柱分馏, 收集折光指数不变馏分.

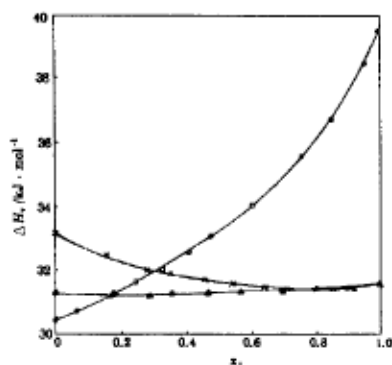


图 1 混和溶剂微分汽化热与溶剂组成之关系

Fig.1 The relation between the differential heats of vaporization and the composition of solvent mixture

- C₂H₅OH(1)-(CH₃)₂CO(2),
- ▲ C₆H₆(1)-CCl₄(2),
- × C₆H₆(1)-CH₃C₆H₅(2)

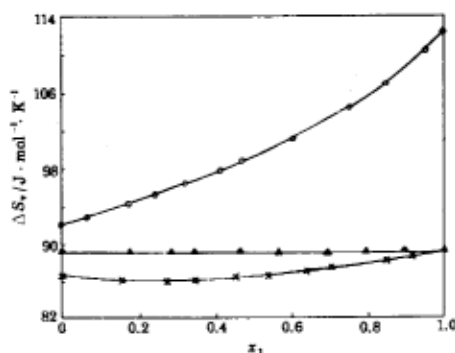


图 2 混和溶剂汽化熵与溶剂组成之关系

Fig.2 The relation between the entropies of vaporization and the composition of solvent mixture

- C₂H₅OH(1)-(CH₃)₂CO(2),
- ▲ C₆H₆(1)-CCl₄(2),
- × C₆H₆(1)-CH₃C₆H₅(2)

2.2 实验步骤

称量法配制所需组成的混和溶剂, 加入沸点仪中, 接通冷凝水并开始加热. 当液体沸腾时, 不断调节调压变压器, 使汽相冷凝液尽可能少, 约 15-20 秒一滴的速度, 同时观察沸点温度是否稳定, 只有当温度稳定, 且回流比尽量小时, 整个系统的状态才处于拟静态状态. 这时液相组成 x 就非常接近于原配制组成 x_0 , 记录下沸点温度 T_b , 即为该组成下混和溶剂的正常沸点.

表 3 苯 (1)- 四氯化碳 (2) 体系的微分汽化热和汽化熵

Table 3 The differential heats and the entropies of vaporization for the system of benzene (1)-carbon tetrachloride (2)

x_1	T_b/K	$\Delta H_v/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S_v/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
1.0000	353.25	31.53	89.26
0.8954	352.52	31.47	89.28
0.7975	351.95	31.43	89.29
0.6941	351.42	31.38	89.30
0.5650	350.88	31.34	89.31
0.4623	350.52	31.31	89.32
0.3476	350.19	31.28	89.33
0.2856	350.05	31.27	89.34
0.1750	349.89	31.27	89.38
0.0000	349.79	31.29	89.46

Note: $M_1=78.108$, $K_{b1}=2.57^{[6]}$, $T_{b,1}=353.25$ (Exp.)

$M_2=153.81$, $K_{b2}=5.00^{[6]}$, $T_{b,2}=349.79$ (Exp.)

表 4 苯 (1)- 甲苯 (2) 体系的微分汽化热和汽化熵
Table 4 The differential heats and the entropies of vaporization for
the system of benzene (1)-toluene (2)

x_1	T_0/K	$\Delta H_v/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S_v/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
0.0000	383.75	33.18	86.46
0.1580	376.82	32.47	86.18
0.2765	372.39	32.09	86.18
0.3493	370.05	31.93	86.29
0.4550	366.63	31.71	86.48
0.5390	364.21	31.59	86.73
0.6398	361.45	31.48	87.11
0.7045	359.76	31.44	87.39
0.8455	356.38	31.42	88.15
0.9518	354.75	31.42	88.58
1.0000	353.25	31.53	89.26

Note: $M_2=92.134$, $\Delta H_{v,2}=33.18kJ \cdot mol^{-1}$ [7], $T_{0,2}=383.75$ (Exp.)

3 结果与讨论

测定了乙醇 (1)- 丙酮 (2)、苯 (1)- 四氯化碳 (2) 和苯 (1)- 甲苯 (2) 三组混和溶剂各种组成下的正常沸点, 进而计算出混和溶剂的微分汽化热和汽化熵, 同时描述了汽化热和汽化熵与混和溶剂组成的关系. 具体结果见表 2, 3, 4 和图 1, 2.

从测定结果可以看出, (1) 以沸点升高法为原理, 同时采用纯组分的某些物性数据, 用拟静态法可方便地估测混和溶剂的微分汽化热和汽化熵. 表 1 和表 2 中的 ΔH_v 的基本吻合也说明了本方法的可行性; (2) 当混和溶剂与理想溶液偏离不大时, 混和溶剂的汽化熵与溶剂组成的关系接近一条水平线, 同时似乎也遵循 Trouton 规则. 即 $\Delta S_v \approx 88J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; (3) 混和溶剂汽化热和汽化熵的数据, 在某种程度上可以探讨混和溶剂中各组分之间的作用力以及溶剂结构情况, 为推测二元体系汽液平衡关系提供有价值的信息.

参 考 文 献

- 1 Tamir A, Tamir E, Slephan K. Heat of Phase Change of Pure Compounds and Mixtures, A Literature Source Book, Elsevier, 1983
- 2 Edmister W C. *Hydrocarbon Processing*, 1973, 52:169
- 3 Tamir A. *Fluid Phase Equilibria*, 1982, 8:131
- 4 周星风, 倪 良, 韩世钧. 化工学报, 1990, 1:122
- 5 周星风, 倪 良, 兰贵全, 韩世钧. 物理化学学报, 1989, 6:664
- 6 Samuel H Maron, Jerome B Lando. Fundamentals of Physical Chemistry, New York: Macmillan Publishing Co. Inc. 1974, 454
- 7 John A Dean. Lange's Hand Book of Chemistry, Thirteen Ed. McGraw-Hill Book Company, 1985, 9-170

Quasi-static Method for the Determination of the Heat and Entropy of Vaporization of the Solvent Mixture

Ni Liang Lu Jie

(Department of Chemistry, Zhenjiang Teachers' College, Zhenjiang, 212003)

Abstract The principles of the method of boiling point elevation with which the heat and entropy of vaporization of solvent mixture are determined are discussed in detail. Quasi-static method is used to determine the normal boiling points for different concentrations of binary systems of ethanol-acetone, benzene-carbon tetrachloride and benzene-toluene. According to the data of boiling point, the differential heats and the entropies of vaporization are calculated. The obtained results show that when the deviations of the binary solvent mixture from the ideal solution are not notable the normal entropy of vaporization of the solvent mixture conforms to Trouton's rule.

Keywords: The solvent mixture, Boiling point elevation, Quasi-static method, The differential heat of vaporization

附录 公式 (8) 的数学证明

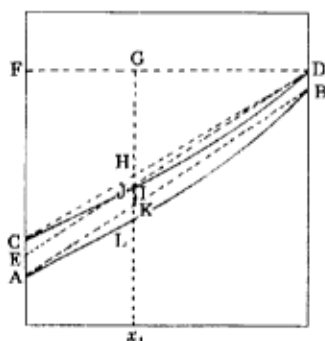


图 3 稀溶液的沸点升高与混和溶剂组成之关系
Fig.3 The relation between boiling point elevation of dilute solution and composition of solvent mixture

如图 3 所示, 设曲线 ALB 表示混和溶剂的沸点 - 组成曲线, CID 表示稀溶液的沸点 - 组成曲线, 线段 AC、BD 的长度分别表示纯溶剂稀溶液的沸点升高值 ΔT_{b1} 和 ΔT_{b2} , 线段 IL 的长度即为混和溶剂稀溶液在 x_1 时的沸点升高值 ΔT_b . 当溶液很稀时, IL 和 HK 的长度应近似相等.

在 $\triangle CDE$ 和 $\triangle HDJ$ 中, $CE = \Delta T_{b1} - \Delta T_{b2}$, $HJ = \Delta T_{b1} - \Delta T_{b2}$, 按相似三角形的性质, 有

$$\frac{HJ}{CE} = \frac{DH}{DC},$$

而

$$\frac{DH}{DC} = \frac{DG}{DF} = \frac{x_1}{1}$$

则

$$\frac{\Delta T_b - \Delta T_{b2}}{\Delta T_{b1} - \Delta T_{b2}} = x_1$$

所以, 得

$$\Delta T_b = \Delta T_{b1}x_1 + \Delta T_{b2}x_2$$