

盐对二元溶液相对挥发度的影响

孙仁义

(河南大学化学系)

提 要

对关联盐对二元溶液相对挥发度影响的Furter经验方程进行理论分析,假定盐分子与液体分子形成不挥发的溶剂化物,改变了溶液可挥发的自由浓度,从而推导出方程中参数与液相浓度及溶剂化数间的函数关系式:

$$K = \eta[(C_1/x_1) - (C_2/x_2)]$$

用甲醇-苯-碘化钠、甲醇-四氯化碳-碘化钠、甲醇-环己烷-碘化钠三体系的汽液平衡实验(760mm-Hg)进行检验,与理论分析结果符合较好。并对Furter方程使用中的特殊情况进行了探讨。

一、引 言

盐对汽液平衡影响的研究对萃取蒸馏具有重要意义。在液相组成固定(无盐基础上,下同)研究盐对二元溶液相对挥发度影响方面,广泛应用的是Furter^[1]提出的经验方程:

$$\ln(a^s/a) = Kz \quad (1)$$

K 是经验参数,液相组成固定时 K 为常值。

Jaques^[2]用四个醇-水-盐体系检验式(1),结果与方程一致。Johnson^[3]、Kogan^[4]发现醇-水-盐体系的 K 随液相组成变化很小,称为 K 对液相组成的非敏感性。Burns与Furter^[5,6]发现当盐的浓度增大时实验值与式(1)发生了尾形偏离(tailing off);具有有机离子的盐特别是 $(C_2H_5)_4NBr$ 对醇-水体系的影响并不遵从式(1)。Johnson^[3]从盐对非电解质活度系数影响的角度对式(1)进行理论研究,结果表明 K 与盐和二液体组分的相互作用有关,但具体函数关系尚不清楚。因而确定 K 与液相组成及有关盐与溶剂相互作用参数之间的函数关系,就上述式(1)应用中的特殊情况进行探讨是必要的。

二、理 论 分 析

盐影响溶液挥发性的机理是极其复杂的。Ohe^[7]用盐与一个组分形成优先溶剂化物从而改变溶液自由浓度的观点研究盐对汽液平衡的影响,但盐未优先溶剂化时不能适用。一般地由于溶液中盐质点(离子、离子团等)与溶剂分子的相互作用,使得有些溶剂分子完全不能挥发,有些溶剂分子挥发性有所减弱,而未受到盐影响的溶剂分子挥发性保持不变。为使复杂的问题简化,设以模拟有盐溶液代替真实有盐溶液。在模拟溶液中盐以分子存在,在盐分子影响下溶剂分子分为完全不能挥发和挥发性与无盐时相同两类,平均每个盐分子与若干不能挥发的溶剂分子形成溶剂化物,其中溶剂 i 的分子数称为溶剂化数。挥发性未受影响的溶剂分子形成自由溶液。本文对模拟溶液采用两点近似处理:

1983年5月17日收到。1984年6月13日收到修改稿。

(1) 有盐溶液的自由浓度与无盐溶液的浓度相同时, 二者具有相同的汽相组成^[7]。

(2) 盐浓度较小时, 溶剂化物主要受自由溶液的影响, 因此自由浓度一定时溶剂化数也一定; 盐浓度增大时, 有些液体分子可同时受到多个盐分子的吸引而挥发性并不减弱, 即自由分子可参予多个盐分子的溶剂化物, 因此溶剂化数随之减小。

当盐浓度小时可对式(1)作如下推导。

设有盐溶液与某无盐溶液汽相组成相同, 由近似(1)前者自由浓度等于后者浓度。现取1摩尔无盐溶液及自由溶液也为1摩尔的有盐溶液为基准, 则

$$x_1 = n_1, x_2 = n_2, x_1^s = n_1^s / (n_1^s + n_2^s), x_2^s = n_2^s / (n_1^s + n_2^s)$$

$$\text{且} \quad n_1^s - C_1 n_3^s = n_1, n_2^s - C_2 n_3^s = n_2 \quad (2a, 2b)$$

$$z = n_3^s / (n_1^s + n_2^s + n_3^s) = n_3^s / [n_1 + n_2 + (1 + C_1 + C_2) n_3^s] \quad (3)$$

将 x_1 、 x_2 、 x_1^s 、 x_2^s 代入 a 、 a^s 可得到

$$\ln \frac{a_2^s}{a_2} = \ln \left(1 + \frac{C_1 n_3^s}{n_1} \right) - \ln \left(1 + \frac{C_2 n_3^s}{n_2} \right) \quad (4)$$

由于 n_3^s 很小, $C_1 n_3^s \ll n_1$ 、 $C_2 n_3^s \ll n_2$, 式(3)分母值约为1mol, $n_3^s \approx z$ mol, 于是式(4)化为

$$\ln(a_2^s/a_2) = [(C_1/x_1) - (C_2/x_2)]z \quad (5)$$

由近似(2), x 一定时 C_1 、 C_2 不变, z 前系数为常值, 令为 k , 则

$$\ln(a_2^s/a_2) = kz \quad (6)$$

式(6)与式(1)形式虽同, 但式(6)适用的条件是汽相组成固定。在极性(1)-非极性(2)二元溶液中, 由于盐与非极性分子的相互作用比与极性偶极子间的强烈静电相互作用小得多, 可认为盐与极性组分发生优先溶剂化^[9], 即 $C_2=0$, 式(5)化为

$$\ln(a_2^s/a_2) = (C_1/x_1)z \quad (7)$$

等温或等压液-液-盐汽液平衡体系有两个自由度, x_1^s 、 y_1^s 、 z 间有如下关系:

$$\left(\frac{\partial y_1^s}{\partial x_1^s} \right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y_1^s} \right)_{x_1^s} \left(\frac{\partial x_1^s}{\partial z} \right)_{y_1^s} = -1$$

设某无盐溶液与一有盐溶液汽相组成相同, 液相组成相差 Δx ; 与另一有盐溶液液相组成相同, 汽相组成相差 Δy 。二有盐溶液 z 相同且很小时, 利用上式

$$\begin{aligned} \frac{\Delta x_1}{\Delta y_1} &= \frac{x_1^s - x_1}{y_1^s - y_1} = \left[\left(\frac{\partial x_1^s}{\partial z} \right)_{y_1^s} / \left(\frac{\partial y_1^s}{\partial z} \right)_{x_1^s} \right]_{z=0} \\ &= - \left(\frac{\partial x_1^s}{\partial y_1^s} \right)_{z=0} = - \frac{dx_1}{dy_1} = - \frac{1}{L} \end{aligned} \quad (8)$$

L 是无盐 $x \sim y$ 曲线上点 (x_1, y_1) 处的斜率。又当汽相组成一定时

$$\begin{aligned} \ln \frac{a_1^s}{a_2^s} &= \ln \frac{x_1^s}{x_1} - \ln \frac{x_2^s}{x_2} = \ln \frac{x_1 + \Delta x_1}{x_1} - \ln \frac{x_2 + \Delta x_2}{x_2} \\ &= \frac{\Delta x_1}{x_1} - \frac{\Delta x_2}{x_2} = \frac{\Delta x_1}{x_1 x_2} \end{aligned} \quad (9)$$

因 $|\Delta x_1/x_1| \ll 1$ 、 $|\Delta x_2/x_2| \ll 1$, 且 $\Delta x_1 = -\Delta x_2$ 。液相组成一定时, 同理有

$$\ln(a_2^s/a_2) = -\Delta y_1/(y_1 y_2) \quad (10)$$

式(6)与(9)联立, 利用式(8), 式(10)可化为

$$\ln(a_1^s/a_2) = [(x_1x_2)/(y_1y_2)]Lkz$$

液相组成即无盐溶液浓度 x 一定时, z 前系数为常值, 令为 K , 则

$$\ln(a_1^s/a_2) = Kz \quad (1)$$

此即Furter经验方程。令换算系数

$$\eta = [(x_1x_2)/(y_1y_2)]L \quad (11)$$

η 值可由无盐 $x \sim y$ 曲线求得。则

$$K = \eta k \quad (12)$$

理论分析结果: 盐浓度小时, 在液相组成或汽相组成固定的条件下 $\ln(a^s/a) \sim z$ 间均呈线性关系, 如图 1 所示。液相组成 x_1 固定时式 (1) 中参数 K 等于以 x_1 为自由浓度以保持汽相组成 y_1 固定时式 (6) 中参数 k 与由点 (x_1, y_1) 决定的换算系数 η 的乘积, 参数 k 是 x_1 及以 x_1 为自由浓度时溶剂化数的函数:

$$K = \eta k = \eta[(C_1/x_1) - (C_2/x_2)] \quad (13)$$

三、实 验

本工作以甲醇 (1)-苯 (2)-碘化钠 (3)、甲醇 (1)-四氯化碳 (2)-碘化钠 (3)、甲醇 (1)-环己烷 (2)-碘化钠 (3) 三体系汽液平衡 (760 mmHg) 实验对式 (1)、(6)、(13) 进行检验。

1. 试剂 所用试剂规格均为 A. R.。甲醇、苯按通常方法^[9]提纯。碘化钠 (8) 用无水甲醇重结晶、120℃烘干、干燥储存。溶剂主要物理常数见表 1。

表 1 溶剂主要物理常数

溶 剂	折 射 率 n_D^t		密 度 d^t	
	实 验 值	文 献 值	实 验 值	文 献 值
甲醇	$n_D^{20} = 1.3286$	1.3288 ^[10]	$d^{20} = 0.7914$	0.7914 ^[10]
苯	$n_D^{25} = 1.4979$	1.49790 ^[9]	$d^{25} = 0.8740$	0.87368 ^[9]
四氯化碳	$n_D^{20} = 1.4603$	1.4603 ^[9]	$d^{20} = 1.5900$	1.5842 ^[9]
环己烷	$n_D^{20} = 1.4262$	1.42623 ^[9]	$d^{20} = 0.7785$	0.77855 ^[9]

2. 仪器 采用傅举孚^[11]设计的全回流平衡釜。试液由绕在釜下部的电阻丝加热, 釜身和上升管用石棉层保温, 防止出现汽相精馏。实测甲醇-苯体系 $x \sim y$ 数据与文献值^[12]符合很好。

3. 操作 用滴定管加入预先配制一定浓度的溶液 180 ml, 盐称重后加入, 使 z 自 0 开始每次递增 0.005。汽相取样 1 ml, 并以相同的溶液补充, 补充溶液浓度及体积的误差经计算不影响本文有效数字。平衡判定以汽液两相温度不变为准。实验在大气压力下进行。

4. 分析 样品分析采用德国 Zeiss 型阿贝折光仪。甲醇-环己烷体系汽相样品分层, 于是样品称重后加入甲醇使其成为均相、称重、测定折光率、计算出样品组成。

实验数据 x_1 、 y_1^s 、 z 、 t 及 K 、 $\ln(a_1^s/a_2)$ 的计算值由表 2 给出, K 的计算用最小二乘法, R 为相关系数。

表2 具有不同浓度NaI的汽液平衡实验 (760mmHg) 数据及参数K的计算

$$(A=t/^{\circ}\text{C} \quad B=y_1^{\circ} \quad C=\ln(a_1^{\circ}/a_2^{\circ}))$$

液相组成		z									K	R
x_1	$\begin{matrix} A \\ B \\ C \end{matrix}$	0	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030	0.035	0.040		
I 甲醇 ₍₁₎ -苯 ₍₂₎ -碘化钠 ₍₃₎												
0.970	A	61.92	61.90	61.88	61.85	61.82	61.79	61.75	61.70	61.69	5.31	0.9980
	B	0.8960	0.8931	0.8904	0.8875	0.8850	0.8825	0.8801	0.8777	0.8755		
	C	0	0.031	0.059	0.088	0.113	0.137	0.160	0.183	0.203		
0.950	A	61.35	61.22	61.10	60.95	60.88	60.80	60.72	60.61	60.55	6.08	0.9993
	B	0.8433	0.8385	0.8340	0.8302	0.8266	0.8221	0.8180	0.8135	0.8089		
	C	0	0.036	0.069	0.096	0.121	0.152	0.180	0.210	0.240		
0.925	A	60.20	60.18	60.15	60.08	59.99	59.95	59.91	59.85	59.80	6.96	0.9937
	B	0.8006	0.7955	0.7890	0.7831	0.7764	0.7700	0.7630	0.7572	0.7570		
	C	0	0.032	0.071	0.106	0.145	0.182	0.221	0.252	0.254		
0.900	A	59.66	59.58	59.50	59.47	59.40	59.31	59.25	59.11	59.09	7.26	0.9984
	B	0.7620	0.7552	0.7485	0.7401	0.7325	0.7273	0.7200	0.7130	0.7075		
	C	0	0.037	0.073	0.117	0.156	0.183	0.219	0.254	0.280		
0.875	A	59.48	59.45	59.40	59.37	59.29	59.25	59.19	59.14	59.09	7.60	0.9942
	B	0.7263	0.7156	0.7073	0.7005	0.6931	0.6856	0.6780	0.6730	0.6682		
	C	0	0.053	0.094	0.126	0.161	0.196	0.231	0.254	0.276		
0.850	A	58.81	58.68	58.58	58.50	58.39	58.29	58.10	58.09	58.08	6.99	0.9970
	B	0.6990	0.6888	0.6801	0.6744	0.6677	0.6613	0.6555	0.6445	0.6390		
	C	0	0.048	0.088	0.114	0.145	0.173	0.202	0.248	0.271		
0.820	A	58.53	58.40	58.30	58.22	58.14	58.05	57.93	57.89	57.85	6.00	0.9984
	B	0.6744	0.6665	0.6595	0.6530	0.6469	0.6405	0.6328	0.6265	0.6221		
	C	0	0.036	0.067	0.096	0.123	0.151	0.184	0.211	0.229		
0.800	A	57.85	57.72	57.65	57.60	57.51	57.45	57.41	57.40	57.40	6.00	0.9992
	B	0.6662	0.6580	0.6525	0.6465	0.6380	0.6320	0.6255	0.6175	0.6116		
	C	0	0.037	0.061	0.087	0.125	0.150	0.178	0.212	0.237		
0.750	A	57.80	57.76	57.70	57.62	57.59	57.58	57.55	57.53	57.52	5.55	0.9930
	B	0.6430	0.6355	0.6280	0.6210	0.6148	0.6088	0.6025	0.5973	0.5955		
	C	0	0.032	0.065	0.094	0.121	0.146	0.172	0.194	0.201		
0.700	A	57.60	57.48	57.44	57.44	57.47	57.48	57.49	57.54	57.59	5.06	0.9956
	B	0.6301	0.6223	0.6155	0.6089	0.6045	0.5992	0.5938	0.5895	0.5842		
	C	0	0.033	0.062	0.090	0.108	0.131	0.153	0.170	0.193		
0.650	A	57.59	57.53	57.66	57.73	57.75	57.78	57.80	57.90	58.01	4.96	0.9922
	B	0.6222	0.6145	0.6075	0.6010	0.5955	0.5905	0.5866	0.5822	0.5780		
	C	0	0.032	0.062	0.089	0.111	0.133	0.149	0.167	0.184		
0.550	A	57.69	57.75	57.80	57.88	57.93	58.02	58.08	58.14	58.28	4.02	0.9958
	B	0.6075	0.6028	0.5983	0.5915	0.5878	0.5821	0.5758	0.5750	0.5698		
	C	0	0.019	0.038	0.066	0.081	0.104	0.130	0.134	0.156		

续表

液相组成 x_1	A B C	0	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030	0.035	0.040	K	R
---------------	-------------	---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	---	---

II 甲醇(1)-四氯化碳(2)-碘化钠(3)

0.970	A	61.30	61.22	61.18	61.13	61.09	61.04	61.01	61.00	60.99		
	B	0.8727	0.8695	0.8665	0.8630	0.8600	0.8574	0.8550	0.8531	0.8529	4.81	0.9857
	C	0	0.029	0.057	0.085	0.110	0.131	0.151	0.166	0.168		
0.950	A	59.81	59.76	59.71	59.68	59.60	59.55	59.50	59.45	59.40		
	B	0.8102	0.8061	0.8022	0.7983	0.7950	0.7907	0.7866	0.7817	0.7769	4.99	0.9994
	C	0	0.026	0.051	0.076	0.096	0.122	0.147	0.176	0.203		
0.920	A	58.55	58.41	58.31	58.20	58.11	57.86	57.73	57.68	57.58		
	B	0.7475	0.7419	0.7355	0.7302	0.7244	0.7190	0.7138	0.7082	0.7006	5.83	0.9994
	C	0	0.030	0.063	0.090	0.119	0.146	0.172	0.199	0.236		
0.880	A	57.30	57.07	56.91	56.78	56.68	56.55	56.45	56.30	56.20		
	B	0.6832	0.6750	0.6667	0.6588	0.6521	0.6460	0.6375	0.6305	0.6242	6.73	0.9988
	C	0	0.038	0.075	0.111	0.140	0.167	0.204	0.234	0.261		
0.840	A	56.49	56.29	56.17	56.02	55.88	55.76	55.68	55.60	55.49		
	B	0.6425	0.6341	0.6225	0.6163	0.6075	0.5995	0.5928	0.5864	0.5790	6.95	0.9976
	C	0	0.036	0.073	0.113	0.149	0.183	0.211	0.237	0.267		
0.800	A	55.75	55.64	55.56	55.45	55.38	55.28	55.24	55.18	55.15		
	B	0.6122	0.6033	0.5969	0.5911	0.5835	0.5760	0.5690	0.5618	0.5558	5.92	0.9994
	C	0	0.037	0.064	0.089	0.119	0.150	0.179	0.208	0.232		
0.750	A	55.41	55.35	55.27	55.23	55.15	55.12	*				
	B	0.5890	0.5800	0.5735	0.5678	0.5602	0.5539				5.86	0.9979
	C	0	0.037	0.064	0.087	0.118	0.143					
0.700	A	55.26	55.15	55.11	55.09	*						
	B	0.5760	0.5688	0.5625	0.5550						5.63	0.9990
	C	0	0.029	0.055	0.089							

III 甲醇(1)-环己烷(2)-碘化钠(3)

0.970	A	59.31	59.17	59.10	58.99	59.00	59.15	59.11				
	B	0.813	0.809	0.805	0.802	0.799	0.797	0.794			4.25	0.9926
	C	0	0.026	0.052	0.071	0.090	0.102	0.120				
0.950	A	57.10	56.95	56.90	56.85	56.80	56.76	56.73				
	B	0.734	0.727	0.723	0.718	0.713	0.709	0.704			5.09	0.9983
	C	0	0.026	0.057	0.080	0.105	0.125	0.149				
0.925	A	55.55	55.40	55.16	54.88	54.72	54.50	54.40				
	B	0.673	0.669	0.664	0.659	0.655	0.650	0.645			4.13	0.9996
	C	0	0.018	0.041	0.063	0.081	0.103	0.125				
0.898	A	54.78	54.60	54.40	54.25	54.05	53.90	53.80				
	B	0.637	0.631	0.626	0.622	0.618	0.612	0.608			4.19	0.9979
	C	0	0.026	0.047	0.064	0.081	0.107	0.123				
0.867	A	54.30	54.10	53.88	53.78	53.75	53.71	53.70				
	B	0.610	0.605	0.601	0.597	0.592	0.585	0.579			4.07	0.9948
	C	0	0.021	0.038	0.054	0.075	0.104	0.129				
0.840	A	53.85	53.74	53.69	53.67	53.58	*					
	B	0.601	0.596	0.591	0.585	0.581					4.23	0.9990
	C	0	0.021	0.042	0.066	0.083						

* 表示液相分为两层。

计算 k 采取作等盐浓度 $x \sim y$ 图的方法。将盐浓度相同的实验点连成一条条平滑曲线, 经无盐曲线上点 (x_1, y_1) 作水平线与一族曲线相交见 (图 2)。各个交点的横标为汽相组成等于 y_1 或自由浓度等于 x_1 的各有盐溶液的液相组成, 由此计算 $\ln(a_2^s/a_2)$ 。 k 的计算用最小二乘法, 相关系数为 r 。 η 由无盐曲线求出。从 k 、 η 由式 (12) 求出 K^* 。三体系的组分 (2) 皆为非极性溶剂, $C_2=0$, C_1 由式 (7) 求出。 k 、 η 、 K^* 、 C_1 的计算值及 K^* 与 K 的比较由表 3 给出 (图 2)。以 C_1 对 x_1 作图外推到纵座标, 三体系所得结果相同, 均表明纯甲醇中碘化钠分子的溶剂化数 $C_1^0=6$ (图 3)。

由图和表的结果表明:

(1) 液相组成一定或汽相组成一定时 $\ln(a^s/a) \sim z$ 间线性关系都很好。

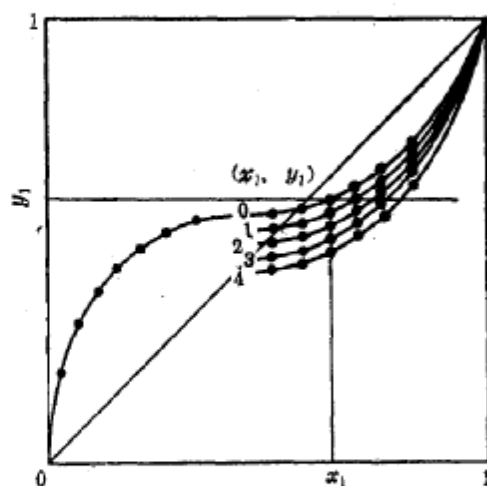
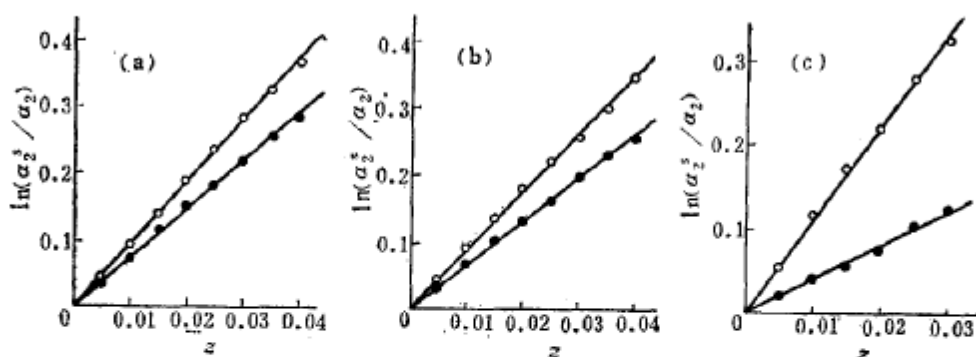


图 1 等浓度 $x \sim y$ 图

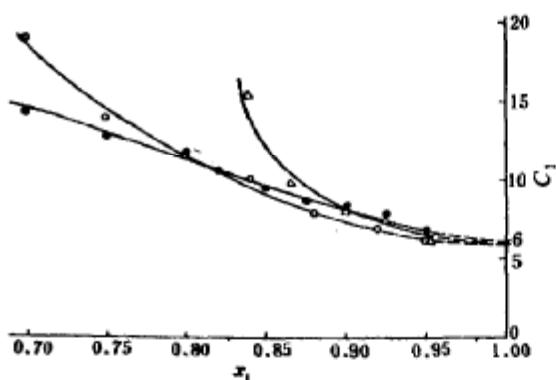
实验点 0— $z=0$; 1— $z=0.01$; 2— $z=0.02$; 3— $z=0.03$; 4— $z=0.04$

表 3 C_1 、 K^* 的计算及 K^* 与 K 的比较

体 系	液相组成 自由浓度 x_1	η	k	r	C_1	K^*	K	$\frac{ \Delta K }{K}$
甲醇 ₍₁₎ -苯 ₍₂₎ -碘化钠 ₍₃₎	0.950	0.83	7.10	0.9966	6.75	5.89	6.08	0.031
	0.925	0.78	8.34	0.9972	7.71	6.51	6.96	0.065
	0.900	0.74	9.18	0.9985	8.26	6.79	7.26	0.065
	0.875	0.71	9.94	0.9937	8.70	7.06	7.60	0.071
	0.850	0.60	11.02	0.9903	9.37	6.61	6.99	0.054
	0.820	0.47	13.10	0.9941	10.74	6.16	6.00	0.027
	0.800	0.41	14.91	0.9961	11.93	6.11	6.00	0.018
	0.750	0.31	17.43	0.9988	13.07	5.40	5.55	0.027
	0.700	0.21	20.74	0.9958	14.52	4.36	5.06	0.138
av. 5.5%								
甲醇 ₍₁₎ -四氯化碳 ₍₂₎ -碘化钠 ₍₃₎	0.950	0.80	6.34	0.9995	6.02	5.07	4.99	0.016
	0.920	0.78	7.34	0.9988	6.75	5.73	5.83	0.017
	0.880	0.69	8.70	0.9973	7.65	6.00	6.73	0.108
	0.840	0.59	11.98	0.9920	10.06	7.01	6.95	0.009
	0.800	0.43	14.37	0.9975	11.50	6.18	5.92	0.044
	0.750	0.31	18.82	0.9966	14.11	5.83	5.86	0.005
	0.700	0.22	26.70	0.9860	18.69	5.87	5.63	0.043
av. 3.5%								
甲醇 ₍₁₎ -环己烷 ₍₂₎ -碘化钠 ₍₃₎	0.950	0.79	6.28	0.9957	5.97	4.96	5.09	0.026
	0.925	0.54	7.96	0.9966	7.36	4.30	4.13	0.041
	0.898	0.44	8.83	0.9992	7.93	3.89	4.19	0.072
	0.867	0.33	11.20	0.9973	9.71	3.70	4.07	0.091
	0.840	0.21	18.30	0.9904	15.37	3.84	4.23	0.092
av. 6.4%								

图 2 液相组成、自由浓度 x_1 固定时三体系 $\ln(a_2^*/a_2) \sim z$ 关系图

- 汽相组成固定 ● 液相组成固定
 a—甲醇(1)-苯(2)-碘化钠(3) ($x_1=0.900$)
 b—甲醇(1)-四氯化碳(2)-碘化钠(3) ($x_1=0.880$)
 c—甲醇(1)-环己烷(2)-碘化钠(3) ($x_1=0.867$)

图 3 三体系 $C_1 \sim x_1$ (自由浓度) 关系图

- 甲醇(1)-苯(2)-碘化钠(3)
 ○—甲醇(1)-四氯化碳(2)-碘化钠(3)
 △—甲醇(1)-环己烷(2)-碘化钠(3)

溶解度较大的低醇区间,该区间上 η 变化不大。故由式(13)知 K 必对液相组成呈现非敏感性。可以预言,如果盐在两个组分中均可溶解, K 将随 η 对液相组成呈现相同变化。乙醇(1)-水(2)-醋酸钾(3)体系的 K 在 x_1 大于0.5后开始增大的现象已为Meranda^[14]发现。

表 4 醇-水体系不同液相浓度时的 η 值 (760mmHg)

体 系	x_1	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
甲醇(1)-水(2)		0.73	0.72	0.70	0.66	0.72	0.78	0.81	0.95	1.11
乙醇(1)-水(2)		0.61	0.39	0.34	0.38	0.42	0.57	0.67	0.79	0.90

(2) 盐浓度增大时,式(4)不能近似为式(5)。重排式(3)

$$n_2^* = \{z/[1 - z(1 + C_1 + C_2)]\} \quad (3)'$$

(2) K^* 与 K 平均相对误差较小,与(12)式基本一致。

(3) 图3中外推结果与式(13)中参数 C 的物理意义相符。

四、讨 论

(1) 醇(1)-水(2)皆为极性组分,盐在醇、水中均可溶解,一般的盐可与醇、水共同形成溶剂化物。随 x_1 从0增至1, C_1 从0增至 C_1^0 ; x_2 从1减至0, C_2 从 C_2^0 减至0。 C_1/x_1 、 C_2/x_2 程度不同地呈现对液相组成的非敏感性。采用文献[13]的无盐 $x \sim y$ 数据计算的醇-水体系 η 值由表4给出。 K 的测定主要限于盐

式(3)'代入式(4)

$$\ln \frac{a_2^*}{a_2} = \ln \left\{ 1 + \frac{1}{x_1} \left[\frac{C_1}{1 - z(1 + C_1 + C_2)} \right] z \right\} - \ln \left\{ 1 + \frac{1}{x_2} \left[\frac{C_2}{1 - z(1 + C_1 + C_2)} \right] z \right\} \quad (14)$$

C_1 、 C_2 随 z 增大而减小,因此式(14)方括号中分子分母皆减小。作为一般情况假定分数值不变,式(14)可化为

$$\ln \frac{a_2^*}{a_2} = \ln \left(1 + \frac{C_1}{x_1} z \right) - \ln \left(1 + \frac{C_2}{x_2} z \right) \quad (15)$$

C_1 、 C_2 是 z 很小时的溶剂化数。 z 很小时上式可化为式(6),故可作为式(6)较精确的形式。式(1)与式(6)仅相差 η ,将 η 引入式(15)可得(1)式较精确的形式

$$\ln \frac{a_2^*}{a_2} = \ln(1 + a_1 z) - \ln(1 + a_2 z) \quad (16)$$

式中 $a_1 = \eta(C_1/x_1)$ 、 $a_2 = \eta(C_2/x_2)$ 。 z 很小时(16)式可化为式(1), z 增大时式(16)将偏离式(1)。图4中实验点当 $z > 0.05$ 时偏离直线,用式(16)关联, $a_1 = 0$ 、 $a_2 = 5.5$ 时得到满意结果(表5)。

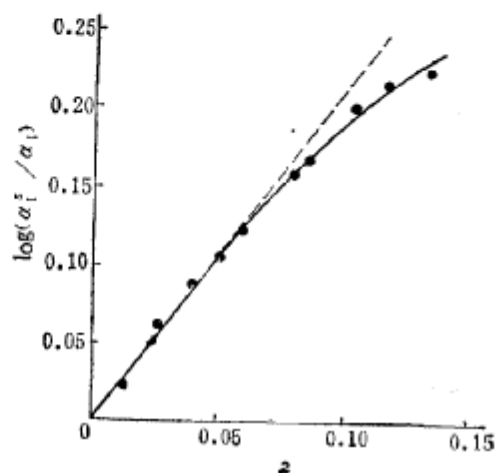


图4 乙醇₍₁₎-水₍₂₎-氯化铵₍₃₎体系 (760mmHg) 的 $\log(a_2^*/a_1)^* \sim z$ 关系图
(液相组成固定, $x_1 = 0.309$)

表5 乙醇₍₁₎-水₍₂₎-氯化铵₍₃₎体系 (760mmHg) $\log(a_2^*/a_1)$ 的实验值*及关联值 ($x_1 = 0.309$)

z	$\log/(a_2^*/a_1)$		
	实验值*	关联值	误差
0	0	0	0
0.0125	0.0256	0.0288	0.0032
0.0231	0.0537	0.0519	0.0018
0.0252	0.0594	0.0563	0.0031
0.0413	0.0917	0.0888	0.0029
0.0508	0.1062	0.1061	0.0001
0.0588	0.1210	0.1216	0.0006
0.0798	0.1549	0.1546	0.0003
0.0865	0.1690	0.1690	0.0000
0.1034	0.2005	0.1955	0.0050
0.1162	0.2183	0.2146	0.0037
0.1305	0.2268	0.2349	0.0081
(sat'd)			av. 0.0026

* 图4及表5中实验值取自文献[6]

(3) Burns和Furter⁽⁶⁾研究具有大的有机离子的盐——KBr、NH₄Br、(CH₃)₄NBr、(C₂H₅)₄NBr、(n-C₃H₇)₄NBr、(n-C₄H₉)₄NBr，对乙醇(1)-水(2)体系相对挥发度的影响，得到图5。其中(C₂H₅)₄NBr使 $\log(\alpha^s/\alpha) \sim z$ 曲线发生显著弯曲。试用式(16)关联。曲线(16)取决于参数 a_1 、 a_2 ，或取决于 $a_2 - a_1$ 与 a_1/a_2 两者之值。前者是 z 小时曲线的斜率，斜率一定时 a_1/a_2 之值越接近于1， a_1 、 a_2 自身的值就越大，曲线就越弯曲(图6)。因 x 、 η 已固定， a_1/a_2 仅取决于 C_1 、 C_2 的相对大小。随着盐中碳原子数增多，盐的性质越接近醇，对醇的亲合力越大， C_1 越大， C_2 越小。因此碳原子少的盐 $a_1/a_2 \ll 1$ ，碳原子多的盐 $a_1/a_2 \gg 1$ ，唯有碳原子数介于中间的四乙基铵化溴[(C₂H₅)₄NBr]使 a_1/a_2 最接近1，从而导致曲线显著弯曲。用式(16)关联，果然 $a_2 - a_1 = 2.4$ ， $a_1/a_2 = 0.833$ 时与实验值很好一致(表6)。

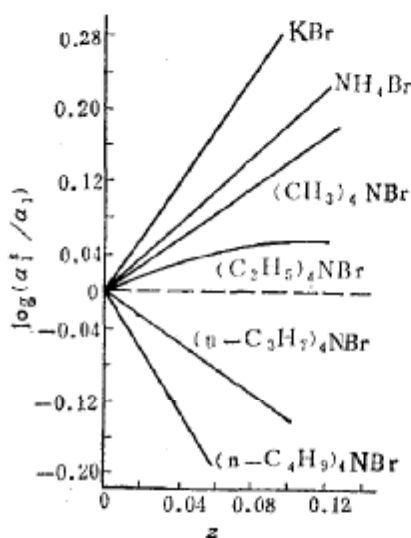


图5 KBr和R₄NBr对乙醇(1)-水(2)体系相对挥发度的影响
(液相组成固定 $x_1 = 0.206$)

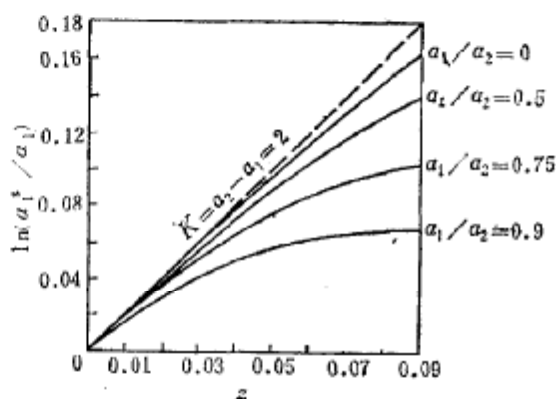


图6 不同 a_1/a_2 比值下的曲线(16)

表6 乙醇(1)-水(2)-四乙基铵化溴(3)体系(760mmHg) $\log(\alpha^s/\alpha_1)$ 的实验值与关联值($x_1 = 0.206$)

z	$\log(\alpha^s/\alpha_1)$			z	$\log(\alpha^s/\alpha_1)$		
	实验值	关联值	误差		实验值	关联值	误差
0	0	0	0	0.0642	0.0380	0.0362	0.0018
0.0049	0.0055	0.0048	0.0007	0.0735	0.0397	0.0389	0.0008
0.0126	0.0105	0.0112	0.0007	0.0788	0.0410	0.0403	0.0007
0.0240	0.0194	0.0190	0.0004	0.0869	0.0421	0.0422	0.0001
0.0293	0.0225	0.0220	0.0005	0.0993	0.0431	0.0436	0.0005
0.0377	0.0261	0.0262	0.0001	0.1029	0.0438	0.0455	0.0017
0.0511	0.0325	0.0318	0.0007	0.1071	0.0447	0.0462	0.0015
0.0590	0.0355	0.0346	0.0009				av. 0.0008

表6中实验值取自文献(6)

五、结 论

(1) 盐浓度小时，式(1)普遍适用于盐对二元溶液相对挥发度的影响。式(1)中

参数 K 与液相浓度及溶剂化数的函数关系由式(13)表示。

(2) 盐浓度增大时, 实验数据将偏离式(1), 偏离程度因不同体系而异, 一般用式(16)代替式(1)关联, 结果较好。

承蒙卢锦梭教授、傅举孚教授指导, 借此致以谢忱。

符 号 说 明

c ——溶剂化数

n ——物质的量, mol

x ——液相摩尔分数(无盐基础上计算)

y ——汽相摩尔分数

s ——液相中盐的摩尔分数

a ——相对挥发度 $a_1 = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2}$ $a_2 = \frac{y_2/y_1}{x_2/x_1}$

角标:

1、2、3——组分1、组分2、盐

s——有盐体系

o——纯组分的量

参 考 文 献

- [1] Furter, W. F., & Ph. D. Thesis, University of Toronto, Toronto, Canada, (1958).
- [2] Jaques, D. & Furter, W. F., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**, 238(1974).
- [3] Johnson, A. I. & Furter, W. F., *Can. J. Chem. Eng.*, **38**, 78(1960).
- [4] Kogan, V. B., Bulushev, S. F. & Moskovets, V. M., *zh. Prikl. Khim.*, **32**, 2409(1959).
- [5] Burns, J. A. & Furter, W. F., *Advan. Chem. Ser.*, **177**, 11(1979).
- [6] Burns, J. A. & Furter, W. F., *Advan. Chem. Ser.*, **155**, 99(1976).
- [7] Ohe, S., *Advan. Chem. Ser.*, **155**, 53(1976).
- [8] 李芝芬、刘瑞麟、黄子卿, 中国科学, [3]240(1980)。
- [9] Weissberger, A. et al., "Technique of Organic Chemistry", 2nd ed., New York, (1955).
- [10] Robert, C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", 55th ed., CRC Press, Inc. (1974~1975).
- [11] 傅举孚等, 化工学报, [3]281(1980)。
- [12] Nagata, I., *J. Chem. Eng. Data*, **14**, 418(1969).
- [13] Ju Chin Chu, et al., "Vapor-Liquid Equilibrium Data", Michigan, (1956).
- [14] Meranda, D. & Furter, W. F., *Can. J. Chem. Eng.*, **44**, 298(1966).

Effect of Salt on Relative Volatility of Binary Solution

Sun Renyi

(Department of Chemistry, Henan University)

Abstract

In this paper, the effect of salt on vapor-liquid equilibria for binary solutions is considered to be due to the formation of solvates, thus leading to a model of salt effect from which Furter's equation can be deduced. The

parameter of Furter's equation is represented by

$$K = \eta[(C_1/x_1) - (C_2/x_2)]$$

where C_1, C_2 are the solvation numbers of the two components, Some problems involved in the application of Furter's equation were discussed. Experiments on vapor-liquid equilibria at atmospheric pressure for the systems, methanol-benzene-sodium iodide, methanol-carbon tetrachloride-sodium iodide and methanol-cyclohexane-sodium iodide were carried out, showing good agreement with the proposed mechanism and the deduced conclusions.