

# 气液色谱法研究 C<sub>8</sub> 芳烃在 *N*-(对乙氧基苄叉) 对氨基苯甲腈液晶中的溶液热力学, 液晶的相变

郑国康\* 周效贤 杨怀玉 徐 微

(兰州大学化学系, 兰州)

在不同温度下测量了 C<sub>8</sub> 芳烃在 *N*-(对乙氧基苄叉)对氨基苯甲腈向列相及各向同性相中的活度系数、过量偏摩尔焓及过量偏摩尔熵。引入无因次量  $\sigma$  和  $\tau$  以处理实验数据, 发现所研究的体系, 处于相同的  $\tau$  下, 近似具有相同的  $\sigma$ 。

气液色谱法可提供组分  $i$  的无限稀活度系数  $\gamma_i^\infty$  以及过量偏摩尔焓  $H_i^E$ 、过量偏摩尔熵  $S_i^E$  等溶液热力学数据。将气液色谱法用于液晶的研究, 能够从宏观上揭示液晶溶剂对于所溶解的几何异构体溶质的特殊选择性和揭示液晶溶液的结构<sup>[1-3]</sup>。本文报道用气液色谱法在不同温度下测量具有典型性的乙苯和二甲苯异构体在 *N*-(对乙氧基苄叉)对氨基苯甲腈 (EBO) 的向列相与各向同性相中溶液热力学数据, 探讨各溶质在向列相和各向同性相中的热力学行为。此外, 本文以总结液晶的溶液热力学性质为依据, 基于向列相液晶对于自二甲苯异构体中分离对二甲苯具有特殊的选择性, 提出一种处理实验数据的方法。

## 实 验

**仪器与操作** 上海分析仪器厂 102G 型气相色谱仪, 经过改装, 柱温用二级铂电阻温度计测定, 柱温精度在 120°C 时为  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , 其它条件同文献[1]和[2]。

**试剂** 乙苯、邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯均为二级试剂, 邻苯二甲酸二壬酯为上海试剂总厂色谱固定液, 液晶 EBO ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{CN}$ ) 为上海试剂三厂产品, 其相变温度用美国 Dupont 公司 1090B 型差热分析仪测得, 固相至向列相转变温度 (实验值:  $104.9^\circ\text{C}$ , 文献值<sup>[4]</sup>:  $105.0^\circ\text{C}$ ), 向列相至各向同性相转变温度 (实验值:  $126.3^\circ\text{C}$ , 文献值<sup>[4]</sup>:  $127.0^\circ\text{C}$ )。

## 数据处理方法

各溶质经气体非理性校正的无限稀活度系数  $\gamma_i^\infty$  按下式计算<sup>[1]</sup>

$$\ln \gamma_i^\infty = \ln \frac{273.2 R}{V_g P_1^0 M_L} + \frac{P_0}{j R T} (2B_{12} - \bar{V}_1) - \frac{P_1^0}{R T} (B_{11} - \bar{V}_1)$$

其中比保留体积  $V_g$  为

$$V_g = \frac{u_0 j}{W_L} \cdot \frac{P_0 - P_w}{P_0} \cdot \frac{273.2}{T_0} \cdot t_r$$

过量偏摩尔热力学函数按下式计算

$$\ln \gamma_i^\infty = \frac{G_i^E}{R T} = \frac{H_i^E}{R T} - \frac{S_i^E}{R}$$

## 结果与讨论

**液晶的溶液热力学** 在不同温度下, 测得  $C_8$  芳烃溶质在 EBC 向列相及各向同性相的  $V_g$  和  $\gamma_1^\infty$  值列于表 1. 图 1 为  $V_g$  对  $1/T$  所作的图, 可看出向列相转变为各向同性相的转变温度为 398.2K, 与差热分析的结果 399.5K 相比较, 可以认为是接近的. 以  $\ln \gamma_1^\infty - 1/T$  作图示于图 2, 由图 2 可以看出, 在向列相转变为各向同性相的转变温度附近,  $\ln \gamma_1^\infty$  与  $1/T$  的关系的斜率发生变化, 在稍离相变温度,  $\ln \gamma_1^\infty$  与  $1/T$  的关系分别表现为一直线, 按线性方程拟合所得各溶质的  $H_1^F$ 、 $S_1^F$  及标准偏差列于表 2, 直线的相关系数  $r$  均在 0.99 以上.

(1) 在非电解质溶液理论中,  $H_1^F$  与  $S_1^F$  的关系是引人注意的问题<sup>[5]</sup>, 从表 2 可以看出, 在 EBC 的同一物相中, 所研究的四种溶质的  $S_1^F$  均随  $H_1^F$  的增大而增大, 按线性方程  $H_1^F = A + BS_1^F$  拟合得

$$\text{向列相} \quad H_1^F/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 1.24 + 0.437 S_1^F/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

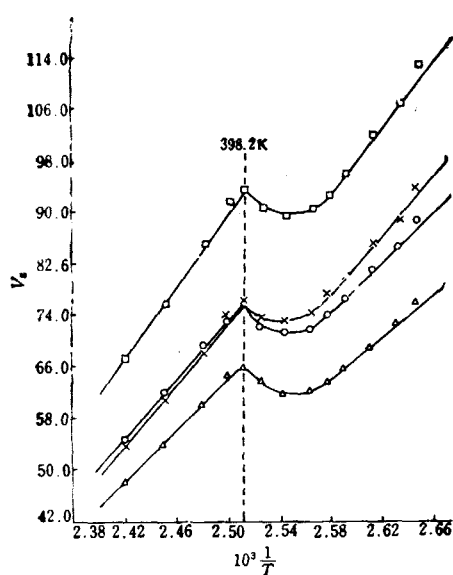
表 1 各溶质在 EBC 中不同温度下的  $\gamma_1^\infty$  值

温度(°C)	乙 苯	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯
105	3.024	2.601	2.828	2.609
107	2.961	2.574	2.805	2.576
110	2.818	2.451	2.641	2.450
113	2.723	2.362	2.548	2.386
115	2.651	2.304	2.473	2.313
117	2.553	2.224	2.407	2.265
120	2.851	2.049	2.214	2.108
123	2.097	1.847	1.995	1.929
125	1.922	1.694	1.823	1.770
127	1.854	1.628	1.757	1.713
130	1.824	1.613	1.733	1.704
135	1.787	1.581	1.696	1.677
140	1.755	1.560	1.676	1.658

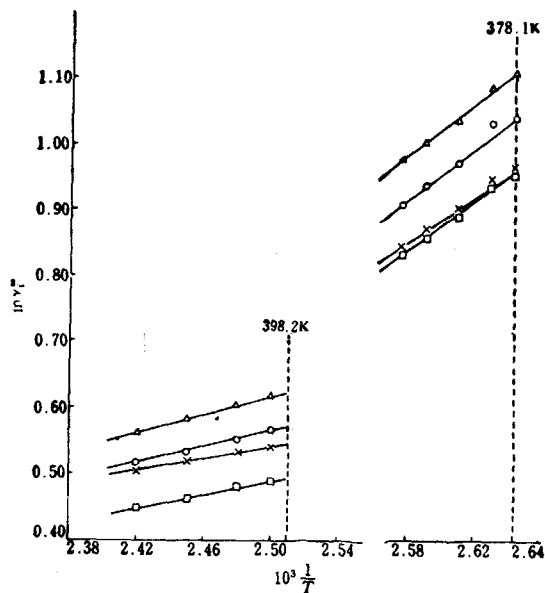
表 2 各溶质在 EBC 中的  $H_1^F$ 、 $S_1^F$ 、 $G_1^F$  及  $\Delta H_1^F$ 、 $\Delta S_1^F$ 、 $\Delta G_1^F$  值

溶 质		乙 苯	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯
向 列 相	$H_1^F(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$16.37 \pm 0.60$	$15.00 \pm 0.82$	$17.19 \pm 1.31$	$14.62 \pm 0.88$
	$S_1^F(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$34.07 \pm 1.56$	$31.70 \pm 0.84$	$36.75 \pm 3.41$	$30.66 \pm 2.29$
	$G_1^F(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	2.80	2.38	2.56	2.41
	相关系数 $r$	0.998	0.999	0.991	0.995
各向同性相	$H_1^F(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$5.74 \pm 0.24$	$4.53 \pm 0.26$	$5.14 \pm 0.49$	$3.62 \pm 0.24$
	$S_1^F(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$9.23 \pm 0.60$	$7.35 \pm 0.65$	$8.17 \pm 1.21$	$4.56 \pm 0.53$
	$G_1^F(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	2.06	1.63	1.89	1.80
	相关系数 $r$	0.998	0.997	0.991	0.993
转移热力学函数	$\Delta H_1^F(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	10.63	10.44	12.05	11.00
	$\Delta S_1^F(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	24.84	24.35	28.53	26.10
	$\Delta G_1^F(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.74	0.74	0.67	0.61

注:  $G_1^F$  和  $\Delta G_1^F$  为相变温度 398.2K 的值。

图1 各溶质在EBC中的  $V_g-1/T$  图

△—乙苯;      □—邻二甲苯;  
○—间二甲苯;    ×—对二甲苯

图2 各溶质在EBC中的  $\ln \gamma_i^E-1/T$  图

图注同图1

相关系数  $r=0.991$

各向同性相  $H_i^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=1.50+0.445S_i^E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

相关系数  $r=0.986$

两式中的  $B$  值( $H_i^E$  对  $S_i^E$  变化的斜率)很为接近, 作者的其它工作<sup>[3]</sup>, 也发现有类似结果。

(2) 从表2看出, 在向列相和各向同性相中, 各溶质的  $H_i^E$  和  $S_i^E$  值均以分子的线性程度较高的对二甲苯为最小, 这是由于对二甲苯与周围的EBC分子(或EBO分子划分的链段)的作用, 采取了能量较低的有利位形, 导致  $H_i^E$  值也较其它溶质分子为低, 另一方面, 对二甲苯分子更适应地被嵌入EBO相邻分子的空隙中, 呈现较为长程的有规则的排列以及在溶剂的环境中, 溶质分子的运动受到较大的约束, 导致  $S_i^E$  值较其它异构体为低。

(3) 从表2还可看出, 所研究的溶质的  $H_i^E$  和  $S_i^E$  均为正值, 同种溶质在向列相的  $H_i^E$  大于在各向同性相的  $H_i^E$ , 这是由于在向列相中, EBC分子中呈现相互平行的有序排列, EBC分子与EBO分子的相互作用能大于EBO分子与溶质分子的相互作用能, 导致  $H_i^E$  为正值。在各向同性相中, EBC的有序度减小, EBC分子与EBO分子的相互作用能有所降低, 导致其  $H_i^E$  值较向列相中的  $H_i^E$  值为低。

(4) 在向列相转变为各向同性相的转变温度(398.2K)下, 按图2外推得相转移自由焓:

$$\Delta G_i^E = G_i^E(\text{向列相}) - G_i^E(\text{各向同性相})$$

均为正值, 且以对二甲苯的  $\Delta G_i^E$  为最小, 即对二甲苯从各向同性相迁移至向列相所需的功最小。在相变温度下,  $G_i^E(\text{向列相}) > G_i^E(\text{各向同性相})$ 、 $H_i^E(\text{向列相}) > H_i^E(\text{各向同性相})$ 、 $S_i^E(\text{向列相}) > S_i^E(\text{各向同性相})$ 。可以看出, 焓因素而非熵因素是决定溶质在向列相的活度系数大于在各向同性相的活度系数的原因。

从向列相转变为各向同性相, 由于没有明显的潜热, 过去人们曾把它归属于第二类相变。从表2看出, 各溶质的两相转移焓  $\Delta H_i^E = H_i^E(\text{向列相}) - H_i^E(\text{各向同性相})$  均在  $10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

表 3 不同温度下各溶质在 EBC 中的  $\alpha$  及  $\sigma$  值

温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T/T_{\text{NI}}$	$\alpha$				$\sigma$		
		乙 苯	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯	乙 苯	邻二甲苯	间二甲苯
105	0.950	1.16	1.00	1.09	1.00	1.00	1.00	1.00
107	0.955	1.15	1.00	1.09	1.00	0.90	1.00	1.00
110	0.962	1.15	1.00	1.08	1.00	0.90	1.00	0.88
113	0.970	1.14	0.99	1.07	1.00	0.80	0.83	0.75
115	0.975	1.14	0.99	1.07	1.00	0.80	0.83	0.75
117	0.980	1.13	0.98	1.06	1.00	0.70	0.67	0.63
120	0.987	1.12	0.97	1.05	1.00	0.60	0.50	0.50
123	0.995	1.09	0.93	1.03	1.00	0.30	0.33	0.25
125	1.000	1.08	0.93	1.03	1.00	0.20	0.33	0.25
127	1.005	1.08	0.95	1.02	1.00	0.20	0.17	0.13
130	1.013	1.07	0.95	1.02	1.00	0.10	0.17	0.13
135	1.025	1.03	0.94	1.01	1.00	0	0	0
140	1.038	1.06	0.94	1.01	1.00	0	0	0

表 4 不同温度下各溶质在邻苯二甲酸二酯中的  $\alpha$  值

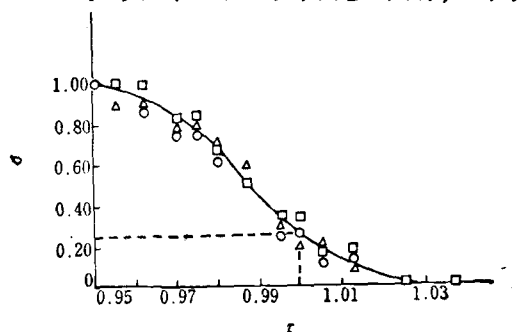
温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	乙 苯	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯
80	1.04	0.97	1.01	1.00
90	1.03	0.97	1.01	1.00
100	1.03	0.98	1.01	1.00
110	1.02	0.97	1.02	1.00
120	1.02	0.97	1.01	1.00

以上(参见图 2, 两相中  $\ln \gamma_i^{\infty}-1/T$  直线的斜率显著不同), 而两相的相变潜热仅为  $0.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  左右, 相转移焓远较相变潜热为显著。

**液晶的相变** 本文前一部分表明, 对二甲苯在向列相液晶固定液中具有特殊的保留, 为了比较液晶和非液晶的保留行为, 在不同温度下, 测得  $\text{C}_8$  芳烃溶质在 EBC 向列相及各向同性相和非液晶邻苯二甲酸二酯中的相对活度系数  $\alpha = \gamma_i^{\infty}/\gamma_{\text{p-xy}}^{\infty}$  值(以对二甲苯为参考物), 列于表 3 及表 4。

引入相对活度系数的物理意义为: 如果几种溶质在某种溶剂中的各个相对活度系数与在另一种溶剂中的各个相对活度系数相近, 意味着这两种溶剂对所研究的溶质具有相似的选择性。表 3 及表 4 的数据表明, 在邻苯二甲酸二酯中各溶质的相对活度系数  $\alpha$  值几乎不随温度而改变, 在 EBC 的向列相中, 各溶质的  $\alpha$  值与在非液晶邻苯二甲酸二酯中的  $\alpha$  值显著不同, 它随着温度的升高而减小, 但随着温度的进一步升高, 在 EBC 各向同性相中的  $\alpha$  值与温度的关系却逐渐与在非液晶固定液的  $\alpha$  值与温度的关系相似, 即  $\alpha$  值不随温度而改变。

引入经验参量  $\sigma$ ,  $\sigma = (\alpha_{\infty} - \alpha) / (\alpha_{\infty} - \alpha_0)$ , 式中  $\alpha$  为测量温度下的相对活度系数,  $\alpha_0$  为晶体转变为向列相的相变温度下的相对活度系数,  $\alpha_{\infty}$  为当温度足够高, 以至不再随温度而变的

图 3 EBC 液晶的  $\sigma$ - $\tau$  图

图注同图 1

相对活度系数。  $\sigma$  为无因次量, 在形式上与固体物理的有序-无序问题中短程序参量的定义相似。若再引入另一无因次量  $\tau$ ,  $\tau = T/T_M$ , 称为对比温度,  $T$  为实验温度(K),  $T_M$  为自向列相转变为各向同性相的相变温度。以  $\sigma$  为纵坐标,  $\tau$  为横坐标作图, 见图 3, 各溶质的数据都落在同一曲线上, 与探测溶质无关, 说明在液晶的相变中, 也可以观察到符合对应态原理的实例, 即处于相同的对比温度  $\tau$  下, 具有相同的  $\sigma$  (近似)。这条曲线表明,  $\sigma$  具有短程序参量若干特性, 即  $\sigma$  随温度的升高而降低, 在  $\tau=1$  处,  $\sigma$  并不等于零, 转变至各向同性相时, 仍保留有若干各向异性的特点, 随着温度的进一步升高,  $\sigma$  最终趋于零。

### 参 考 文 献

- [1] 周效贤, 龚 桦, 陈武锋, 司俊芳, 郑国康, 物理化学学报, 1986, 2, 385.
- [2] 周效贤, 龚 桦, 郑国康, 色谱, 1987, 5, 1.
- [3] 周效贤, 郑国康, 陈铭之, 陈武锋, 龚 桦, “中日联合量热学热分析论文报告会摘要集”, 杭州, 1986, 第 204 页.
- [4] 顾庆超, 楼书聪, 戴庆平, 黄炳荣, 李乔钧, 黄剑龄, “化学用表”, 江苏科学技术出版社, 南京, 1979, 第 8 页.
- [5] Prigogine, I.; Bellemans, A.; Mathot, V., “The Molecular Theory of Solutions”, North-Holland, Amsterdam, 1957, p. 84.

# Thermodynamic Studies on Solutions of C<sub>8</sub> Aromatics in *N*-(*p*-Ethoxybenzylidene)-*p*-aminobenzonitrile Liquid Crystal, the Phase Transition of Liquid Crystal by Gas-Liquid Chromatography

Zheng Guo-Kang\* Zhou Xiao-Xian Yang Huai-Yu Xu Wei

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

## Abstract

The infinite dilution activity coefficients of C<sub>8</sub> aromatics were measured in the nematic phase and isotropic phase of *N*-(*p*-ethoxybenzylidene)-*p*-aminobenzonitrile over a wide temperature range. The partial molar excess enthalpies and entropies of the solutes were evaluated and the results were explained from the view point of statistical theory of solutions. Basing on *p*-xylene being retained in the nematic phase, a reduced variable was offered, which was defined as:

$$\sigma = (\alpha_{\infty} - \alpha) / (\alpha_{\infty} - \alpha_0)$$

where,  $\alpha = \gamma_1^{\infty} / \gamma_{p-ey}^{\infty}$ ,  $\alpha_0$  is the value of  $\alpha$  at the crystal-nematic transition point, and  $\alpha_{\infty}$  is the limit value at high temperatures. It is found that the relationship of  $\sigma$  with  $\tau$  ( $\tau = T/T_{NI}$ , where  $T_{NI}$  is the nematic-isotropic transition temperature) is consistent with the principle of corresponding states, i.e. at the same  $\tau$ , it should have (nearly) the same  $\sigma$ . It is also found that the variable  $\sigma$  has some character of short range orientational order, which falls with rising temperature, and approaches zero at high temperatures, but isn't zero at the temperature  $T_{NI}$ .