

液相色谱过量热力学函数变化规律性探讨

侯镜德* 徐秀珠 王国庆

(浙江大学分析测试中心, 杭州)

本文从溶液热力学和色谱理论推导出过量热力学函数与色谱参数间的关系, 测定了苯的同系物在液-液分配过程中, 过量焓变等函数与流动相组成、样品碳数的线性关系, 并求得经验方程式。同时研究了不同样品焓变和熵变的线性补偿规律, 并试图从溶液理论进行计算。

利用色谱法研究热力学参数, 可以快速测定某些系统的热力学函数, 以供工程设计所用, 还可以为研究溶液理论提供实验依据。目前关于气相色谱过程的热力学函数研究报道较多^[1-3]。但利用液相色谱的研究报告中, 不少作者混淆了平衡常数和分配系数两种不同概念^[4-5], 提出了不适当的计算公式, 并且所测定的焓变随流动相组成变化的数据波动很大^[4]。本文以溶液热力学和色谱理论为依据, 推导出过量热力学函数与色谱参数间的关系, 并试图进行理论计算, 然后根据实验结果, 探讨了流动相组成及样品结构对它们的影响。

基 本 理 论

容量因子 k' 和分配系数 k 之间的关系为:

$$k' = kV_s/V_m = (t_R - t_0)/t_0 \quad (1)$$

式中 V_s 、 V_m 分别表示固定相和流动相的体积。

两组份的分离因子 α 为

$$\alpha = k'_2/k'_1 \quad (2)$$

根据溶液理论, 两种溶液混合时形成实际溶液自由能变 $\Delta\bar{G}_t$ 、焓变 $\Delta\bar{H}_t$ 和熵变 $\Delta\bar{S}_t$ 为:

$$\Delta\bar{G}_t = \bar{G}_t^E + \Delta\bar{G}_t^{id} \quad (3)$$

$$\Delta\bar{H}_t = \bar{H}_t^E + \Delta\bar{H}_t^{id} \quad (4)$$

$$\Delta\bar{S}_t = \bar{S}_t^E + \Delta\bar{S}_t^{id} \quad (5)$$

式中上标 id 表示形成理想溶液, E 表示过量, 横线表示偏摩尔。为此 \bar{G}_t^E 表示形成实际溶液时偏摩尔过量自由能变。

对于二元系统在无限稀释情况下

$$\bar{G}_t^{E,\infty} = RT \ln \gamma_i^\infty \quad (6)$$

组份 i 在固定相 s 和流动相 m 进行平衡分配过程中, 过量热力学函数的变化为

$$\Delta\bar{G}^* = \bar{G}_{t(i,s)}^{E,\infty} - \bar{G}_{t(i,m)}^{E,\infty} = RT \ln(\gamma_{i,s}^\infty/\gamma_{i,m}^\infty) \quad (7)$$

式中 $\Delta\bar{G}^*$ 表示 i 组份由流动相转入固定相偏摩尔过量自由能变之差。 $\gamma_{i,s}^\infty$ 、 $\gamma_{i,m}^\infty$ 分别表示 i 组份在无限稀释情况下, 在固定相和流动相中的活度系数。根据活度系数定义

$$\gamma_i = \hat{a}_i/x_i = \hat{f}_i^L/(f_i^L x_i) \quad (8)$$

式中 \hat{a}_i 为组份 i 在溶液中的活度, x_i 为组份 i 在溶液中的摩尔分数, \hat{f}_i^L 、 f_i^L 分别为组份 i 在溶液中逸度和同温度下纯液体 i 的逸度。

当组份 i 在两相中达到平衡时

$$\hat{f}_{i,s}^L = \hat{f}_{i,m}^L \quad (9)$$

$$\overline{\Delta G}^* = RT \ln(x_{i,m}/x_{i,s}) = RT \ln K = -RT \ln k + RT \ln(n_s/n_m) \quad (10)$$

式中 K 是平衡常数, n_s, n_m 为单位体积固定相、流动相的摩尔数。

Laub^[5]指出:

$$\overline{\Delta G}_T^0 = -RT \ln K_R \quad (11)$$

他指出 K_R 为平衡常数也是分配系数。我们认为 K_R 既不能代表平衡常数, 也不能代表分配系数。将式(1)代入式(10)得

$$\ln k' = -\overline{\Delta G}^*/(RT) + \ln(V_s/V_m) + \ln(n_s/n_m) \quad (12)$$

因 $\overline{\Delta G}^* = \overline{\Delta H}^* - T\overline{\Delta S}^*$, 并设 $\Phi = \ln[V_s n_s/(V_m n_m)]$ 。

$$\ln k' = -\overline{\Delta H}^*/(RT) + \overline{\Delta S}^*/R + \Phi \quad (13)$$

Jinno 等^[4]认为相比 $\Phi = \ln(V_s/V_m)$, 而少 $\ln(n_s/n_m)$ 项, 这主要是他们混淆了分配系数和平衡常数两种不同的概念。由于 $V_s n_s$ 不易测准, 但它是常数, 所以引入新的参数 D , 设

$$D = \overline{\Delta S}^*/R + \Phi \quad (14)$$

则

$$\ln k' = -\overline{\Delta H}^*/(RT) + D = A/T + D \quad (15)$$

式中 $A = -\overline{\Delta H}^*/R$, 并设

$$\Delta x^* = \overline{\Delta G}^* - TR\Phi = \overline{\Delta H}^* - TRD \quad (16)$$

由式(10)知, 不同组份在分配过程中的自由能变化之差值 $\overline{\Delta G}^0$ 为:

$$\overline{\Delta G}^0 = \overline{\Delta G}_2^* - \overline{\Delta G}_1^* = -RT \ln(k'_2/k'_1) = -RT \ln \alpha \quad (17)$$

因

$$\overline{\Delta H}^* = \overline{H}_{t(i,s)}^{E,\infty} - \overline{H}_{t(i,m)}^{E,\infty} \quad (18)$$

$$\ln \gamma_i^\infty = \overline{H}_i^{E,\infty}/(RT) - \overline{S}_i^{E,\infty}/R \quad (19)$$

用 Null 公式^[6]计算不同温度下的 γ_i^∞ , 进一步求得 $\overline{H}_i^{E,\infty}$ 和 $\overline{\Delta H}^*$, 并与实验值进行比较。本文首先计算了对二甲苯-正十八碳烷的 γ_1^∞

$$\ln \gamma_1^\infty = 1 + \ln(v_1/v_2) - v_1/v_2 + v_1(\lambda_1 - \lambda_2)^2/(RT) \quad (20)$$

式中 v 为纯组份的分子比容, $v = M/(\alpha - bt)$, λ 为非极性溶解度参数部分

$$\lambda^2 = 2.303RB_\lambda[T/(t+T_L)]^2/v - RT/v \quad (21)$$

式中 B_λ 、 T_L 等常数均可从手册中查得。因为甲醇系缔合极性物质, 故对二甲苯-甲醇二元系采用下式计算

$$\ln \gamma_1^\infty = v_1[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + \eta_{12}(\tau_1 - \tau_2)^2]/RT + 1 + \ln(v_1/v_2) - \{1/(1+K'_2) + [\ln(1+K'_2) - K'_2/(1+K'_2)](\ln K'_2)/K'_2\}v_1/v_2 \quad (22)$$

式中

$$\tau^2 = \delta^2 - \lambda^2 - \xi^2 \quad (23)$$

$$\delta^2 = 2.303RB[T/(t+O)]^2/v - RT/v \quad (24)$$

$$\xi^2 = -\Delta h[K' - \ln(1+K')]/vK' \quad (25)$$

$$K' = \exp[1 - \Delta s'/R + \Delta h/(RT)] \quad (26)$$

$$\eta_{12} = d - e(\lambda_1 - \lambda_2)^2 \quad (27)$$

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta s' \quad (28)$$

式中 τ 为极性溶解度参数部分, B 、 d 、 e 、 Δs 和 Δh 等参数均可查得。

实 验

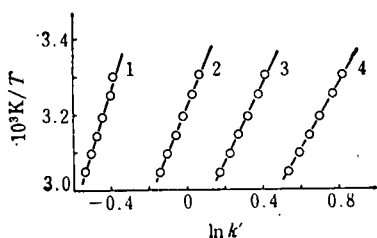
日本岛津 LC-4A 液相色谱仪, 涂覆柱, 空管为 $\phi 4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, 固定液为正十八碳烷, 装柱泵自行装填. 本实验流程较短, 同一样品在实验前后测定保留值变化不大, 说明固定液流失较少. 流动相为分析纯甲醇和去离子重蒸水. 样品为色谱纯苯、甲苯、乙苯、对二甲苯和正丙苯.

结 果

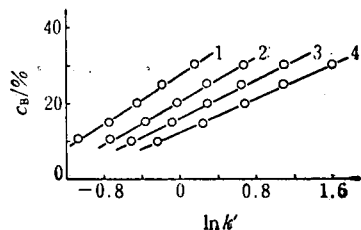
测定了不同柱温、不同流动相配比下的 k' 值. 结果表明在 303—328K 间, $\ln k'$ 与 $1/T$ 成线性关系. 相关系数接近 1, 其斜率 A 、截矩 D 和相关系数 r 值见表 1 和图 1. $\ln k'$ 与流动相中水组成 c_B 亦成线性关系 (见图 2).

表 1 斜率、截矩和相关系数值

测 定 样 品		甲醇:水(v/v)				
		90:10	85:15	80:20	75:25	70:30
苯	A	467	474	624	665	841
	D	-2.56	-2.25	-2.24	-2.30	-2.53
	r	0.992	0.987	0.999	0.995	0.993
甲 苯	A	611	650	828	911	1105
	D	-2.68	-2.49	-2.67	-2.63	-2.86
	r	0.996	0.994	0.999	0.998	0.997
乙 苯	A	699	754	961	1063	1273
	D	-2.73	-2.49	-2.76	-2.74	-2.98
	r	0.998	0.996	0.999	0.999	0.998
正丙苯	A	816	899	1143	1276	1531
	D	-2.83	-2.63	-2.96	-3.00	-3.32
	r	0.999	0.997	0.999	0.999	0.999

图 1 容量因子与温度 T 的关系流动相: 80:20 甲醇-水, 柱压 P 60 kg/cm²

1—苯; 2—甲苯; 3—乙苯; 4—正丙苯

图 2 容量因子与 c_B 关系 $T=313.15 \text{ K}$, $P=60 \text{ kg/cm}^2$

1—苯; 2—甲苯; 3—乙苯 4—正丙苯

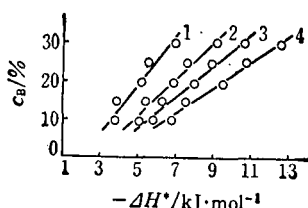
由表 1 可求得 $\overline{\Delta H}^*$ (见表 2), 将 $\overline{\Delta H}^*$ 与 c_B 作图 (见图 3), 得下列经验方程式:

$$\text{苯: } \overline{\Delta H}^* = -15.6c_B - 1.98 \text{ kJ/mol}, \quad r = 0.961 \quad (29)$$

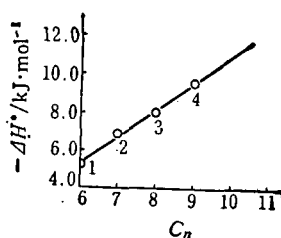
$$\text{甲苯: } \overline{\Delta H}^* = -20.8c_B - 2.67 \text{ kJ/mol}, \quad r = 0.981 \quad (30)$$

表 2 $\overline{\Delta H}^*$ 值(kJ/mol)

测定样品	甲醇:水(v/v)				
	90:10	85:15	80:20	75:25	70:30
苯	-3.88	-3.94	-5.19	-5.53	-6.99
甲 苯	-5.08	-5.40	-6.89	-7.58	-9.19
乙 苯	-5.82	-6.27	-8.00	-8.84	-10.58
正丙苯	-6.78	-7.48	-9.50	-10.61	-12.73

图 3 $\overline{\Delta H}^*$ 与 c_B 的关系 $P=60 \text{ kg/cm}^2$, $T=30-55^\circ\text{C}$

1—苯; 2—甲苯; 3—乙苯; 4—正丙苯

图 4 过剩焓差值 $\overline{\Delta H}^*$ 与样品碳数的加和规律 $P=60 \text{ kg/cm}^2$, $T=30-55^\circ\text{C}$

1—苯; 2—甲苯; 3—乙苯; 4—正丙苯

$$\text{乙苯: } \overline{\Delta H}^* = -24.2c_B - 3.05 \text{ kJ/mol}, \quad r=0.985 \quad (31)$$

$$\text{正丙苯: } \overline{\Delta H}^* = -30.1c_B - 3.41 \text{ kJ/mol}, \quad r=0.989 \quad (32)$$

以流动相 80:20 甲醇-水为例, 将 $\overline{\Delta H}^*$ 与样品碳数 C_n 作图(见图 4), 得下列方程:

$$\overline{\Delta H}^* = -1.41C_n + 3.14 \text{ kJ/mol}, \quad r=0.997 \quad (33)$$

由式(14), Φ 是常数, 因 ΔS^* 有加和性, 所以 D 对 C_n 为线性关系

$$D = 0.167C_n - 1.45, \quad r=0.990 \quad (34)$$

因为 $\overline{\Delta H}^*$ 和 D 具有加和性, 根据式(16) Δx^* 也具有加和性, 以 80:20 甲醇-水为例, Δx^* 对 C_n 得下列经验方程式

$$\Delta x^* = -0.969C_n + 6.93 \text{ kJ/mol}, \quad r=0.998 \quad (35)$$

根据方程(17), 求得在 313.15 K 时, $\overline{\Delta G}^\circ$ 与流动相组成 c_B 的关系为

$$\text{甲苯-苯} \quad -\overline{\Delta G}^\circ = 2.22c_B + 0.648, \quad r=0.999 \quad (36)$$

$$\text{乙苯-甲苯} \quad -\overline{\Delta G}^\circ = 2.37c_B + 0.373, \quad r=0.999 \quad (37)$$

$$\text{正丙苯-乙苯} \quad -\overline{\Delta G}^\circ = 2.67c_B + 0.442, \quad r=0.998 \quad (38)$$

实验证明 $\overline{\Delta G}^\circ$ 与温度 T 亦成线性关系.分别用式(20)、(22)计算对二甲苯-正十八碳烷和对二甲苯-甲醇二元系的不同温度下的 γ_1^∞ (见表 3).表 3 $\ln \gamma_1^\infty$ 值

系 统	温 度 (K)					
	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15
对二甲苯-甲醇	-0.389	-0.341	-0.295	-0.252	-0.210	-0.169
对二甲苯-正十八碳烷	-0.345	-0.344	-0.344	-0.343	-0.341	-0.338

由上述数据分别求得 $\overline{H}_{i(l,s)}^{\text{E},\infty}$ 、 $\overline{H}_{i(l,m)}^{\text{E},\infty}$ 为 -7.31 kJ/mol 、 -0.19 kJ/mol . 由方程(18)得

$\overline{\Delta H}^*$ 为 -7.12 kJ/mol , 实验值为 -6.27 kJ/mol . 偏差 13.6%. 结果表明用 Null 公式计算有一定的准确性, 故可以用其热力学函数通过计算预测出峰次序, 以便选择合适的固定相、流动相和柱温等操作条件.

讨 论

样品碳数和过量热力学函数的关系 有机化合物同系物中, 分子骨架的支链程度是影响其物理化学性质的关键因素. 对于液相色谱, 组份分子与流动相与固定相之间进行平衡分配, 完全取决于组份分子与流动相及固定相分子的两种作用力. 如在相同的流动相和固定相情况下, 则完全取决于组份分子结构. 实验结果表明 $\overline{\Delta H}^*$ 与组份碳数 C_n 存在线性关系. 并得到了在研究的温度范围内, 对于单取代的正烷基苯系列 $\overline{\Delta H}_{\text{CH}_3}^*$ 为 -1.41 kJ/mol . 故此系列 $\overline{\Delta H}^*$ 的经验方程为:

$$\overline{\Delta H}_{\text{C}_n\text{H}_{2n-6}}^* = \overline{\Delta H}_{\text{C}_6\text{H}_6}^* + (C_n - 6)\overline{\Delta H}_{\text{CH}_3}^* = -5.29 - 1.41(C_n - 6) \text{ kJ/mol} \quad (39)$$

由于组份分子体积亦随着碳数的增加而增加, 因此 $\overline{\Delta S}^*$ 也应与碳数呈线性关系. 由方程 (14) 式得:

$$\overline{\Delta S}^* = RD - R\Phi \quad (40)$$

因 $R\Phi$ 不变, 则

$$\overline{\Delta S}_{\text{CH}_3}^* = RD_{\text{CH}_3} = 1.39 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K} \quad (41)$$

$$\overline{\Delta S}_{\text{C}_n\text{H}_{2n-6}}^* = \overline{\Delta S}_{\text{C}_6\text{H}_6}^* + (C_n - 6)\overline{\Delta S}_{\text{CH}_3}^* = -12.1 \times 10^{-3} - R\Phi - 1.39C_n \times 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K} \quad (42)$$

由于 $\overline{\Delta G}^* = \overline{\Delta H}^* - T\overline{\Delta S}^*$, 所以 $\overline{\Delta G}^*$ 与 C_n 亦存在线性关系. 因 Φ 是未知常数, 所以引入参数 $\Delta\omega^*$, 由此可得 $\overline{\Delta G}_{\text{CH}_3(313.15\text{K})}^* = -0.969 \text{ kJ/mol}$, 并得在 313.15K 下

$$\overline{\Delta G}_{\text{C}_n\text{H}_{2n-6}}^* = \overline{\Delta G}_{\text{C}_6\text{H}_6}^* + (C_n - 6)\overline{\Delta G}_{\text{CH}_3}^* = 6.927 + 0.313R\Phi - 0.969C_n \text{ kJ/mol} \quad (43)$$

将 RD 与 $\overline{\Delta H}^*$ 作图, 得线性关系

$$RD = 9.95 \times 10^{-4} \overline{\Delta H}^* - 15.16 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K} \quad (44)$$

$$\overline{\Delta S}^* = RD - R\Phi = 9.95 \times 10^{-4} \overline{\Delta H}^* - 15.16 - R\Phi \quad (45)$$

由于 $R\Phi$ 是常数, 故 $\overline{\Delta S}^*$ 与 $\overline{\Delta H}^*$ 呈线性关系, 这说明对于本文所研究的同系物, $\overline{\Delta S}^*$ 与 $\overline{\Delta H}^*$ 存在着线性补偿关系.

流动相组成对过量热力学函数的影响 当流动相中水含量增加时, $\overline{H}_{i(t,s)}^E$ 不变, 但 $\overline{H}_{i(t,m)}^E$ 变化, 从而使 $\overline{\Delta H}^*$ 变化, 从图 3 知, $\overline{\Delta H}^*$ 与 c_B 呈线性关系. 这说明文献 [4] 的数据是值得商榷的. 从表 1 可以看出, 对于烷基苯同系物, 其 $\ln k'$ 与 c_B 具有 Grushka^[7] 所述的近似聚焦现象. 按理说 $\overline{\Delta S}^*$ 也应该随着 c_B 的变化而变. 但从表 1 看, 其变化不大. $\overline{\Delta G}^*$ 的绝对值随 c_B 的增加而增, 从而使两组份容易分开. 实验证明当温度增加使 $\overline{\Delta G}^*$ 下降, 对分离不利.

参 考 文 献

- [1] 侯镜德, 方舟, 色谱, 1984, 1, 46.
- [2] 侯镜德, 王丽华, 范星河, 分析化学, 1983, 11, 889.
- [3] 侯镜德, 方舟, 高等学校化学学报, 1983, 4, 661.
- [4] Jinno, K.; Ozaki, N., *J. Liq. Chro.*, 1984, 7, 877.
- [5] Laub, R. J.; Madden, S. J., *J. Liq. Chro.*, 1985, 8, 187.
- [6] Null, H. R., "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley-Interscience, New York, 1970, p. 58.
- [7] Grushka, E.; Colin, H.; Guiochon, G., *J. Chromatogr.*, 1982, 248, 325.

The Study of Excess Thermodynamic Properties in Liquid Chromatography

Hou Jing-De* Xu Xiu-Zhu Wang Guo-Qing

(The Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University, Hangzhou)

Abstract

The excess thermodynamic properties of benzene and alkyl benzenes in liquid chromatography have been studied. The linear relationships between the excess enthalpy and the compositions of the mobile phase, carbon numbers of the samples have been determined. The experimental equations were obtained. The enthalpy-entropy compensation has been investigated. Theoretical calculation was processed on the basis of the solution theory.