2,6-二甲基哌啶+水体系临界性质的氘代同位素影响

柴守宁¹ 安学勤^{2,3} 王金收¹ 吕和坤¹ 沈伟国^{1,2,*}

(¹ 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000; ² 华东理工大学化学系, 上海 200237;

³ 南京师范大学, 江苏省生物功能材料重点实验室, 南京 210097)

摘要: 用等体积法分别确定 2,6-二甲基哌啶+水和 2,6-二甲基哌啶+重水体系的临界组成, 并测定各自的临界温度. 采用折射率法在较宽温度范围内测定两个体系的温度-折射率($T-n$)共存曲线, 利用标准曲线法将其转化为温度-摩尔分数($T-x$)和温度-体积分数($T-\phi$)共存曲线, 求得临界指数 β 、指前因子 B 、Wegner 校正项因子 B_1 及与共存曲线直径 ρ_d 相关的参数. 研究表明, 氘代后, 体系低临界温度下降了约 3.2 K, 临界组成和共存曲线形状不变, 在近临界点临界指数 β 仍符合三维伊辛模型(3D-Ising)的理论值(0.327).

关键词: 共存曲线; 临界现象; 折射率; 氘代同位素

中图分类号: O642

Deuterium Isotope Effects on the Critical Behavior of 2,6-Dimethylpiperidine+Water System

CHAI Shou-Ning¹ AN Xue-Qin^{2,3} WANG Jin-Shou¹ LÜ He-Kun¹ SHEN Wei-Guo^{1,2,*}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, P. R. China;

² Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China;

³ Jiangsu Key Laboratory of Biofunctional Materials, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, P. R. China)

Abstract: Critical compositions and critical temperatures of (2,6-dimethylpiperidine+water) and (2,6-dimethylpiperidine+heavy water) were determined. Coexistence curves of ($T-n$) (T is temperature and n is refractive index) for two systems were determined by the measurements of refractive indices of coexisting phases. Coexistence curves of ($T-n$) were converted to coexistence curves of ($T-x$) and ($T-\phi$) (x is mole fraction and ϕ is volume fraction) through standard curves determined by the measurements of refractive indices at various mole fractions and temperatures. The experimental data were analyzed to obtain critical exponents (β), critical amplitudes (B), Wegner correction amplitudes (B_1) and parameters for diameters (ρ_d) of coexistence curves. We found that when H_2O was substituted by D_2O in the system the low critical temperature decreased by 3.2 K while the critical exponent was also consistent with the three-dimensional Ising model (3D-Ising) value (0.327) near the critical point. The critical composition and shape of coexistence curves were almost unchanged.

Key Words: Coexistence curve; Critical phenomenon; Refractive index; Deuterium isotope

在混合溶液的氘代同位素影响研究中, 氘代对二元溶液相平衡及临界性质的影响受到关注, 因为氘代仅改变溶液中分子间的相互作用, 不改变分子和溶液的结构, 这对考察分子间相互作用如何影响溶液性质非常重要. Rabinovich^[1]和 Fenby 等^[2]认为

在二元混合溶液中, 某一组份参与形成氢键的 H 被氘代会使两相区扩大, 即高临界温度(UCST)上升, 低临界温度(LCST)下降; 相反若氘代不参与形成氢键的 H, 将使两相区缩小, 即 UCST 降低, LCST 上升. 近年来 Szydłowski 等^[3,4]研究了氘代同位素对乙

Received: December 10, 2008; Revised: January 12, 2009; Published on Web: March 12, 2009.

*Corresponding author. Email: shenwg@lzu.edu.cn; Tel: +8621-64250047.

国家自然科学基金(20173024, 20603014, 20673059), 国家教育部基金(105074)和上海科学技术委员会项目 (0652nm010, 08jc1408100)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

腈和水、乙腈和四氯乙烯、硝基甲烷和四氯乙烯等二元体系相图的影响,发现虽然乙腈和硝基甲烷分子中烷基上的 H 并未参与形成氢键,但被氘代后体系的 UCST 上升;而研究硝基甲烷和正癸醇体系^[4]的结果发现,虽然正癸醇羟基中的 H 参与形成氢键,但该氢被氘代后体系的 UCST 下降,这一实验结果与 Rabinovich^[1]的理论预测结果不符.这说明 Rabinovich 的推论并不适用于所有的二元混合溶液体系.氘代对二元混合溶液其他临界性质影响的研究并不多见,结果还存在争议,需要更多精确的实验积累和深入的理论探讨.

本文用折射率法测定了 2,6-二甲基哌啶+水及 2,6-二甲基哌啶+重水体系的温度-折射率(T - n)共存曲线,用标准曲线将其转化为温度-摩尔分数(T - x)和温度-体积分数(T - ϕ)共存曲线,推导出临界指数、指前因子及其他临界参数,进而讨论氘代对二元溶液临界性质的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

2,6-二甲基哌啶: Merck 公司产品,纯度>99%;
重水(D₂O): Merck 公司产品,纯度>99.9%;去离子水

(H₂O), 导电率<1.8×10⁻⁵ S·m⁻¹.

1.2 临界组份及临界温度的确定

将样品管置于恒温水槽中,用等体积法确定临界组份^[5].在具有内螺旋接口的样品管中,调节两种组分的配比,使样品在液-液相变点附近共存两相体积比近似为 1,此时样品的组成确定为临界组成(x_c).准确配制具有临界组成的二元溶液,测量其相分离温度,将此温度确定为临界温度(T_c).

1.3 折射率的测定

在高于低临界温度的两相区,利用最小偏差法^[6]测量了 2,6-二甲基哌啶+水和 2,6-二甲基哌啶+重水体系的临界组成样品在一系列温度下的共存两相的折射率,测量折射率的方法和仪器与 Shen 等^[5,6]报道的相似.表 1 和表 2 分别列出两个体系在不同温度下共存两相的广义密度值,即实验所测折射率(n_1 , n_2)列于表 1 和表 2.图 1(a)显示了折射率 n 作为广义密度变量时的共存曲线.测量共存曲线时,温度的测量精确度为±0.002 K,折射率的测量精度为±0.0001.

2 结果与讨论

2.1 氘代同位素对临界温度和临界组成的影响

表 1 2,6-二甲基哌啶+水体系共存两相的广义密度
Table 1 General densities of two coexisting phases for 2,6-dimethylpiperidine+H₂O

T/K	n_1	n_2	x_1	x_2	ϕ_1	ϕ_2	T/K	n_1	n_2	x_1	x_2	ϕ_1	ϕ_2
299.774	1.3735	1.3678	0.063	0.052	0.340	0.298	301.197	1.3961	1.3496	0.118	0.024	0.507	0.157
299.777	1.3745	1.3667	0.065	0.051	0.348	0.289	301.494	1.3976	1.3487	0.123	0.023	0.519	0.150
299.781	1.3752	1.3660	0.066	0.049	0.353	0.284	301.801	1.3991	1.3479	0.128	0.022	0.531	0.144
299.786	1.3759	1.3654	0.068	0.048	0.358	0.280	302.277	1.4009	1.3469	0.135	0.020	0.545	0.136
299.792	1.3766	1.3646	0.069	0.047	0.363	0.274	302.813	1.4028	1.3460	0.142	0.019	0.560	0.130
299.798	1.3772	1.3640	0.070	0.046	0.368	0.269	303.372	1.4046	1.3452	0.150	0.018	0.575	0.124
299.806	1.3778	1.3633	0.072	0.045	0.372	0.264	303.958	1.4062	1.3444	0.157	0.017	0.589	0.118
299.815	1.3784	1.3627	0.073	0.044	0.376	0.259	304.526	1.4075	1.3438	0.163	0.016	0.600	0.113
299.826	1.3791	1.3621	0.074	0.043	0.381	0.255	305.234	1.4090	1.3431	0.171	0.016	0.614	0.108
299.845	1.3799	1.3612	0.076	0.041	0.387	0.248	306.312	1.4108	1.3421	0.182	0.014	0.631	0.101
299.878	1.3811	1.3602	0.079	0.040	0.396	0.240	307.649	1.4128	1.3413	0.195	0.014	0.651	0.096
299.906	1.3821	1.3594	0.081	0.038	0.403	0.234	309.007	1.4145	1.3406	0.208	0.013	0.670	0.091
299.962	1.3836	1.3581	0.085	0.036	0.414	0.224	310.394	1.4158	1.3398	0.220	0.012	0.685	0.086
300.018	1.3847	1.3572	0.087	0.035	0.422	0.217	311.601	1.4167	1.3391	0.230	0.011	0.697	0.082
300.104	1.3862	1.3560	0.091	0.033	0.433	0.207	312.760	1.4175	1.3385	0.239	0.011	0.709	0.078
300.202	1.3877	1.3550	0.095	0.032	0.445	0.200	314.114	1.4183	1.3379	0.251	0.010	0.721	0.074
300.300	1.3889	1.3541	0.098	0.030	0.453	0.193	315.578	1.4188	1.3374	0.260	0.010	0.732	0.071
300.498	1.3909	1.3530	0.103	0.029	0.468	0.184	317.131	1.4194	1.3368	0.272	0.009	0.744	0.068
300.695	1.3927	1.3516	0.108	0.027	0.482	0.173	319.214	1.4200	1.3363	0.289	0.009	0.759	0.066
300.895	1.3941	1.3507	0.112	0.025	0.492	0.166							

The critical temperature (T_c) of the system is 299.772 K. Refractive indices (n) were measured at wavelength $\lambda=632.8$ nm; mole fraction and volume fraction are denoted by x and ϕ , separately. Subscripts 1 and 2 relate to upper and lower phases, respectively.

表 2 2,6-二甲基哌啶+重水体系共存两相的广义密度
Table 2 General densities of two coexisting phases for 2,6-dimethylpiperidine+D₂O

T/K	n ₁	n ₂	x ₁	x ₂	φ ₁	φ ₂	T/K	n ₁	n ₂	x ₁	x ₂	φ ₁	φ ₂
296.603	1.3706	1.3637	0.063	0.051	0.338	0.288	297.585	1.3904	1.3472	0.107	0.025	0.477	0.165
296.606	1.3715	1.3628	0.064	0.049	0.344	0.282	297.930	1.3931	1.3459	0.114	0.024	0.496	0.156
296.610	1.3722	1.3620	0.066	0.047	0.349	0.276	298.370	1.3956	1.3445	0.122	0.022	0.514	0.145
296.618	1.3733	1.3610	0.068	0.046	0.357	0.269	298.800	1.3977	1.3435	0.129	0.021	0.530	0.138
296.626	1.3740	1.3602	0.069	0.045	0.362	0.263	299.310	1.3999	1.3425	0.136	0.019	0.546	0.130
296.633	1.3745	1.3597	0.070	0.044	0.365	0.259	299.882	1.4019	1.3416	0.144	0.018	0.562	0.124
296.640	1.3751	1.3593	0.071	0.043	0.369	0.256	300.460	1.4037	1.3409	0.151	0.017	0.576	0.119
296.647	1.3757	1.3588	0.073	0.043	0.374	0.252	301.029	1.4053	1.3402	0.158	0.017	0.589	0.114
296.652	1.3760	1.3585	0.073	0.042	0.376	0.250	301.893	1.4074	1.3393	0.167	0.016	0.606	0.108
296.664	1.3767	1.3579	0.075	0.041	0.381	0.246	302.649	1.4088	1.3386	0.175	0.015	0.618	0.103
296.676	1.3772	1.3574	0.076	0.040	0.384	0.242	303.716	1.4108	1.3379	0.186	0.014	0.636	0.099
296.691	1.3779	1.3569	0.077	0.039	0.389	0.238	304.615	1.4122	1.3373	0.194	0.014	0.649	0.095
296.714	1.3787	1.3561	0.079	0.038	0.395	0.232	305.651	1.4136	1.3366	0.204	0.013	0.663	0.090
296.753	1.3798	1.3551	0.081	0.037	0.402	0.225	306.616	1.4147	1.3360	0.213	0.012	0.675	0.087
296.794	1.3808	1.3542	0.083	0.035	0.409	0.218	307.632	1.4157	1.3356	0.221	0.012	0.686	0.085
296.845	1.3821	1.3532	0.086	0.034	0.419	0.211	308.669	1.4167	1.3351	0.231	0.011	0.698	0.082
296.897	1.3830	1.3525	0.088	0.033	0.425	0.205	309.831	1.4177	1.3345	0.241	0.011	0.710	0.078
296.972	1.3843	1.3516	0.091	0.032	0.434	0.199	311.123	1.4184	1.3339	0.251	0.010	0.721	0.075
297.057	1.3856	1.3507	0.095	0.030	0.443	0.192	312.477	1.4190	1.3334	0.260	0.010	0.731	0.072
297.220	1.3873	1.3494	0.099	0.028	0.455	0.182	314.140	1.4196	1.3329	0.272	0.010	0.742	0.070
297.393	1.3889	1.3484	0.103	0.027	0.466	0.175							

The critical temperature (T_c) of the system is 296.600 K. Refractive indices (n) were measured at wavelength $\lambda=632.8$ nm.

用 1.2 节所述的方法分别确定 2,6-二甲基哌啶+水和 2,6-二甲基哌啶+重水体系的临界组成和临界温度, 列于表 3.

从表 3 可以看出, 两个体系的临界摩尔分数在误差范围内相同, 没有受到氘代同位素的影响, 两个体系的临界温度变化明显, 氘代后体系的低临界温度下降了 3.2 K. 这与 Fenby 等^[2]提出的, 若氘代参与形成氢键的 H 会使低临界温度降低的理论预测结果一致.

根据Fenby等^[2]和Green^[7]对液-液相图同位素影响的分子解释, 氢原子氘代前后分子间作用将发生变化. 在C+D两元体系中, 存在同类分子间作用和异类分子间作用, 它们的作用能分别表示为 ε_{CC} 、 ε_{DD} 和 ε_{CD} . 氘代C中的一个或多个氢原子将改变 ε_{CC} 和 ε_{CD} . ε_{CD} 的增加会使C和D之间的溶解性变好, 从而体系两相区缩小, 即UCST下降, LCST上升; 而 ε_{CC} 的增加会使C和D之间的溶解性变差, 体系两相区扩大, 即UCST上升, LCST下降, 实际发生的临界温度的移动

图 1 2,6-二甲基哌啶+水和 2,6-二甲基哌啶+重水体系的共存曲线

Fig.1 Coexistence curves for 2,6-dimethylpiperidine+H₂O and 2,6-dimethylpiperidine+D₂O

(O), (●) represent experimental values of general densities (ρ) of the coexisting phases for 2,6-dimethylpiperidine+H₂O and 2,6-dimethylpiperidine+D₂O, respectively. (Δ), ($\blacktriangle$) represent experimental values of diameter (ρ_d) of the coexisting phases for 2,6-dimethylpiperidine+H₂O and 2,6-dimethylpiperidine+D₂O, respectively.

表3 2,6-二甲基哌啶+水和 2,6-二甲基哌啶+重水体系的临界组成和临界温度
Table 3 Critical compositions and critical temperatures of 2,6-dimethylpiperidine+H₂O and 2,6-dimethylpiperidine+D₂O

System	Critical mole fraction		T_c/K
	$x_c(2,6\text{-dimethylpiperidine})$	$(1-x_c)(\text{H}_2\text{O/D}_2\text{O})$	
2,6-dimethylpiperidine+H ₂ O	0.055±0.002	0.945±0.002	299.8±0.1
2,6-dimethylpiperidine+D ₂ O	0.054±0.002	0.946±0.002	296.6±0.1

图2 2,6-二甲基哌啶和水分子之间的氢键结构
Fig.2 Structures of hydrogen-bonds between 2,6-dimethylpiperidine and H₂O molecules

是上述两种效用竞争的结果。

在 2,6-二甲基哌啶+水体系中存在四种形式的氢键,即 2,6-二甲基哌啶分子与水分子之间形成的 N—H···O 和 O—H···N, 示于图 2, 水分子之间形成的 O—H···O 以及 2,6-二甲基哌啶分子之间形成的 N—H···N. 当其中的氢被氘取代后, 氘键要强于相应的氢键^[8]. 由于空间位阻效应, 2,6-二甲基哌啶分子之间形成的 N—H···N 可以忽略不计, 2,6-二甲基哌啶分子与水分子之间的氢键作用和氘代效应相对较弱. 体系氘代后在重水分子之间加强的氢键作用大于 2,6-二甲基哌啶和重水分子之间加强的氢键作用, 从而使 2,6-二甲基哌啶和重水的混溶性变差, 低临界温度降低。

2.2 标准曲线的测定和共存曲线的转化

根据临界态理论^[9,10], 当充分接近临界点时, 共存曲线满足以下的标度律关系:

$$\Delta\rho=(\rho_1-\rho_2)=B\tau^\beta \quad (1)$$

式中 τ 为相对温度, $\tau=|T-T_c|/T_c$; ρ 是广义密度变量, 可以是密度、折射率和浓度等; ρ_1 与 ρ_2 分别表示共存曲线上、下相的广义密度值; $\Delta\rho$ 称为序参量; β 为描述共存曲线形状的临界指数, 不同的模型其理论值有所差别, 3D-Ising (三维伊辛模型) 理论值为 0.327, 而经典的平均场理论值为 0.5^[11,12].

摩尔分数和体积分数是溶液热力学研究中常用的密度变量, 我们运用标准曲线法将折射率转化成对应的摩尔分数和体积分数. 在一定的温度范围, 某二元混合溶液的折射率与温度满足以下的关系:

$$n(T, x)=n(T^0, x)+R(x)(T-T^0) \quad (2)$$

$$R(x)=xR_A-(1-x)R_B \quad (3)$$

T^0 为共存曲线起始温度和终止温度的中间值, 2,6-二甲基哌啶+水及 2,6-二甲基哌啶+重水体系的 T^0 值分别为 309.50 和 305.37 K; R_A 和 R_B 分别是纯组分 A 和 B 的折射率随温度的变化率. 本实验中, 下角标 A 代表 2,6-二甲基哌啶, B 代表水或重水. 实验得到 2,6-二甲基哌啶、水和重水的折射率随温度的变化率分别为 -5.1×10^{-4} 、 -1.3×10^{-4} 和 -1.45×10^{-4} . 通过测量一相区内一系列已知浓度的混合溶液在不同温度下的折射率, 分别得到 2,6-二甲基哌啶+水(4)及 2,6-二甲基哌啶+重水体系(5)的标准曲线方程:

$$n(309.50\text{ K}, x)=1.3303+0.8354x-3.1317x^2+6.4836x^3-7.6266x^4+4.7590x^5-1.2201x^6 \quad (4)$$

$$n(305.37\text{ K}, x)=1.3262+0.8566x-3.1123x^2+6.2749x^3-7.2367x^4+4.4592x^5-1.1362x^6 \quad (5)$$

用式(2)–(5), 将折射率 n 转化为摩尔分数 x , 列于表 1 和表 2(x_1, x_2). 图 1(b)显示了摩尔分数 x 作为广义密度变量时的共存曲线.

体积分数 ϕ 与摩尔分数 x 的关系为,

$$1/\phi=(1-K)+K/x \quad (6)$$

$$K=d_A M_B/d_B M_A \quad (7)$$

式中 d 为密度, M 为分子量. 通过式(6)和(7)将摩尔分数 x 转化为体积分数 ϕ , 列于表 1 和表 2(ϕ_1, ϕ_2). 图 1(c)显示了体积分数 ϕ 作为广义密度变量时的共存曲线.

对比图 1 中同一体系的各条共存曲线, 发现($T-\phi$)均比($T-x$)显示出更好的对称性, 说明 $\Delta\phi$ 是较好的序参量^[5,13,14]. 2,6-二甲基哌啶+水体系氘代后, 共存曲线($T-n$)、($T-x$)和($T-\phi$)的形状基本不变. 这和 Oleinikova 等^[15]对四氢呋喃+水和四氢呋喃+重水体系共存曲线的研究结果不同, 四氢呋喃+水体系氘代后($T-n$)、($T-x$)和($T-\phi$)的开口均变大, 其中($T-n$)变化比较明显, 而($T-x$)和($T-\phi$)变化较小. 2,6-二甲基哌啶+水和四氢呋喃+水体系氘代后共存曲线变化差异的原因可能是, 2,6-二甲基哌啶+水体系被氘代后, 其中同类分子间相互作用的变化 $\Delta\varepsilon_{cc}(\Delta\varepsilon_{cc}=$

表 4 拟合式(1)所得临界指数 β 和指前因子 B
Table 4 Values of critical exponent β and critical amplitude B in Eq.(1)

Order parameter	$\tau<0.001$		$\tau<0.065$	
	B	β	B	β
2,6-dimethylpiperidine+H ₂ O				
n	0.281±0.005	0.327±0.002	0.183±0.004	0.263±0.005
x	0.56±0.01	0.334±0.007	0.78±0.02	0.393±0.006
ϕ	2.12±0.03	0.328±0.002	1.54±0.02	0.282±0.003
2,6-dimethylpiperidine+D ₂ O				
n	0.288±0.004	0.325±0.002	0.195±0.003	0.269±0.004
x	0.55±0.01	0.332±0.005	0.75±0.02	0.385±0.006
ϕ	2.09±0.03	0.326±0.002	1.53±0.01	0.283±0.002

$\varepsilon_{\text{cc}}(\text{D})-\varepsilon_{\text{cc}}(\text{H})>0$)稍大于异类分子间作用的变化 $\Delta\varepsilon_{\text{cd}}$ ($\Delta\varepsilon_{\text{cd}}=\varepsilon_{\text{cd}}(\text{D})-\varepsilon_{\text{cd}}(\text{H})>0$), 所以共存曲线形状改变较小, 变化不明显; 而四氢呋喃+水体系被氘代后, $\Delta\varepsilon_{\text{cc}}$ 要明显大于 $\Delta\varepsilon_{\text{cd}}$, 从而共存曲线的改变比较明显.

2.3 氘代同位素对临界指数及指前因子的影响

在近临界点区域, 共存曲线可以用式(1)很好描述. 选择 $\tau<0.001$ 和 $\tau<0.065$ 两个不同的温度范围, 用式(1)拟合实验值 $\Delta\rho$ 得到不同序参量的临界指数 β 及指前因子 B , 列于表 4. 从表中可以看出, 在近临界点 $\tau<0.001$ 时, 2,6-二甲基哌啶+水和 2,6-二甲基哌啶+重水体系的临界指数 β 值都能在实验误差范围内与理论值 0.327 一致, 这说明两个体系的临界性质均符合 3D-Ising 模型, 氘代并不改变体系的临界指数和普适类别.

在远离临界点区域, 为了能够更好地描述共存曲线, 需要考虑Wegner校正项^[16,17]. 因此, 式(1)将变为,

$$\Delta\rho=B\tau^\beta+B_1\tau^{\beta+\Delta}+\cdots \tag{8}$$

使用 β 与 Δ 的理论值: $\beta=0.327$, $\Delta=0.5$ ^[11,12], 用式(8)分别拟合两个体系的不同序参量, 得到对应的指前因子 B 和 B_1 , 列于表5. 根据Gulari^[18]和Bonetti^[19]等的研究, 当二元混合溶液中的H₂O被D₂O替代后, 首项指前因子 B 会增大, 而Szydowski等^[3]则认为氘代对 B 的影响并不确定. 从表5可以看出, 当体系中H₂O被D₂O替代后, 拟合所得 B 基本保持不变.

2.4 共存曲线直径的拟合

常用式(9)拟合各密度变量共存曲线的直径 ρ_d 来检测 $\tau^{2\beta}$ 项的显著性, 并讨论选择序参量的有效性.

$$\rho_d=(\rho_1+\rho_2)/2=\rho_c+D\tau^Z \tag{9}$$

式中 Z 为表观指数, 参数 D 与体系性质有关. 将 Z 的值分别固定在 $(1-\alpha)=0.89$ 和 $2\beta=0.654$, 此处 α 为比热的临界指数, 理论值为 0.11, 用式(9)拟合实验数据, 得到参数 ρ_c 、 D 、 S , 结果列于表 6. 表 6 中, S 是

拟合的标准偏差, 显示拟合实验值的好坏; $\rho_{\text{c,expt}}$ 是实验测量的密度变量的临界值. 在一相区测量具有临界组成的溶液的折射率与温度的关系, 外推到临界温度得到 n_c , x_c 由等体积法测量得到, ϕ_c 是由 x_c 的实验值通过式(6)和(7)计算得到; 所列的各序参量的误差仅是拟合误差, 其中不包括 n 转化为 x , x 转化为 ϕ 的系统误差. 与 2,6-二甲基哌啶+重水体系相比, 2,6-二甲基哌啶+水体系的临界体积分数 $\phi_{\text{c,expt}}$ 稍大. 比较三个不同序参量拟合的标准偏差 S 的值, 发现取 $Z=0.654$ 的拟合精度比取 $Z=0.89$ 都要好, 而且由前者拟合式(9)得到的 ρ_c 更接近 $\rho_{\text{c,expt}}$, 说明 $\tau^{2\beta}$ 项对两个体系共存曲线直径的贡献都比较显著. 就某一序参量而言, 通常通过比较 $Z=1-\alpha=0.89$ 和 $Z=2\beta=0.654$ 的拟合标准偏差来判断 $\tau^{2\beta}$ 项的显著性, 后者比前者越小, 说明 $\tau^{2\beta}$ 项对共存曲线直径 ρ_d 的贡献越显著^[20-22], 则这个序参量越不好. 对于序参量 $\Delta\phi$

表 5 拟合式(8)所得指前因子 B 和 B_1
Table 5 Values of critical amplitudes B and B_1 in Eq. (8)

Order parameter	B	B_1
2,6-dimethylpiperidine+H ₂ O		
n	0.2329±0.0035	
	0.2889±0.0004	-0.330±0.002
x	0.611±0.008	
	0.489±0.004	0.72±0.02
ϕ	1.827±0.018	
	2.116±0.006	-1.70±0.03
2,6-dimethylpiperidine+D ₂ O		
n	0.2445±0.0032	
	0.2987±0.0005	-0.329±0.003
x	0.598±0.007	
	0.485±0.005	0.69±0.03
ϕ	1.820±0.017	
	2.109±0.007	-1.76±0.04

B is the amplitude of the coexistence curve and B_1 is the amplitude of first Wegner correction term in Eq.(8).

表 6 用式(9)拟合共存曲线直径 ρ_d 的各参数值
Table 6 Parameters for diameters ρ_d of coexistence curves in Eq.(9)

	(T-n)	(T-x)	(T- ϕ)
2,6-dimethylpiperidine+H ₂ O			
$\rho_{c, \text{expt}}$	1.3709±0.0002	0.055±0.002	0.317±0.002
		Z=0.654	
ρ_c	1.3708±0.0002	0.056±0.001	0.316±0.001
D	0.056±0.002	0.53±0.01	0.60±0.01
S	0.0007	0.0013	0.0019
		Z=0.89	
ρ_c	1.3713±0.0002	0.060±0.001	0.321±0.001
D	0.107±0.007	1.07±0.01	1.18±0.03
S	0.0010	0.0023	0.0025
2,6-dimethylpiperidine+D ₂ O			
$\rho_{c, \text{expt}}$	1.3674±0.0002	0.054±0.002	0.312±0.002
		Z=0.654	
ρ_c	1.3673±0.0001	0.055±0.001	0.310 ±0.001
D	0.070±0.002	0.53±0.01	0.63±0.01
S	0.0006	0.0013	0.0018
		Z=0.89	
ρ_c	1.3678±0.0002	0.059±0.001	0.314±0.001
D	0.139±0.007	1.08±0.01	1.28±0.03
S	0.0010	0.0019	0.0022

ρ_c is the value of ρ_d at the critical point, $\rho_{c, \text{expt}}$ is the critical value of general density determined by the techniques described in the text, Z is an apparent exponent, D is the system-dependent parameter, and S is standard deviation.

此差值分别为 0.0006 (2,6-二甲基哌啶+水)和 0.0004(2,6-二甲基哌啶+重水); 对于序参量 Δx 此差值分别为 0.001(2,6-二甲基哌啶+水)和 0.0006(2,6-二甲基哌啶+重水); 说明对于上述两个体系, 序参量 $\Delta\phi$ 好于序参量 Δx .

3 结 论

采用折射率法研究了氘代对 2,6-二甲基哌啶+水体系临界性质的影响. 实验发现, 氘代以后, 由于在重水分子之间加强的氢键作用大于 2,6-二甲基哌啶和重水分子之间加强的氢键作用, 体系的低临界温度降低, 混溶性变差; 而临界组成和共存曲线的形状基本不变; 在近临界点, 氘代前后体系的临界指数 β 均符合 3D-Ising 模型值 0.327; 氘代对指前

因子的影响并不明显. 选择 $Z=2\beta$ 拟合各共存曲线直径 ρ_d 的标准偏差比选择 $Z=1-\alpha$ 的标准偏差小; 氘代前后以 Δx 作为序参量比以 $\Delta\phi$ 作为序参量时 $\tau^{2\beta}$ 项的显著性都更明显, 序参量 $\Delta\phi$ 优于序参量 Δx .

References

- 1 Rabinovich, I. B. The effect of the isotope on the physicochemical properties of liquids. New York: Consultants Bureau, 1970
- 2 Fenby, D. V.; Kooner, Z. S.; Khurma, J. R. *Fluid Phase Equilib.*, **1981**, *7*: 327
- 3 Szydłowski, J.; Szykula, M. *Fluid Phase Equilib.*, **1999**, *154*: 79
- 4 Szydłowski, J.; Milewska, A. *Fluid Phase Equilib.*, **1999**, *162*: 181
- 5 An, X. Q.; Shen, W. G.; Wang, H. J.; Zheng, G. K. *J. Chem. Thermodyn.*, **1993**, *25*: 1373
- 6 Shen, W. G.; Simth, G. R.; Knobler, C. M.; Scott, R. L. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*: 7943
- 7 Green, W. J. *J. Chem. Eng. Data*, **1979**, *24*: 92
- 8 Handa, Y. P.; Mattingley, B. I.; Fenby, D. V. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1976**, *72*: 1355
- 9 Ley-Koo, M.; Green, M. S. *Phys. Rev. A*, **1981**, *23*: 2650
- 10 Kleemeier, M.; Wiegand, S.; Schröder, W.; Weingärtner, H. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*: 3085
- 11 Alpert, D. Z. *Phys. Rev. B*, **1982**, *25*: 4810
- 12 Le Guillou, J. C.; Zinn-Justin, J. *Phys. Rev. B*, **1980**, *21*: 3976
- 13 Greer, S. C.; Moldover, M. R. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1981**, *32*: 233
- 14 Greer, S. C.; Das, B. K.; Kumar, A.; Gopal, E. S. R. *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*: 4545
- 15 Oleinikova, A.; Weingärtner, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*: 955
- 16 Wegner, F. J. *Phys. Rev. B*, **1972**, *5*: 4529
- 17 Wagner, M.; Stanga, O.; Schröder, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*: 4421
- 18 Gulari, E.; Chu, B.; Woermann, D. *J. Chem. Phys.*, **1980**, *73*: 2480
- 19 Bonetti, M.; Calmettes, P. *Int. J. Thermophys.*, **1998**, *19*: 1555
- 20 An, X. Q.; Jiang, F. G.; Zhao, H. H.; Shen, W. G. *Acta Chim. Sin.*, **1998**, *56*: 141 [安学勤, 蒋富国, 赵海鸿, 沈伟国. 化学学报, **1998**, *56*: 141]
- 21 Wang, N.; Mao, C. F.; Peng, X. H.; An, X. Q.; Shen, W. G. *J. Chem. Thermodyn.*, **2006**, *38*: 732
- 22 Mao, C. F.; Wang, N.; Peng, X. H.; An, X. Q.; Shen, W. G. *J. Chem. Thermodyn.*, **2008**, *40*: 424