

研究简报

## 液体内聚能的统计热力学研究

于成峰 黑恩成 刘国杰\*

(华东理工大学化学系 上海 200237)

**摘要** 用统计热力学方法建立了一个液体内聚能模型. 它能用来计算各种液体的内聚能和溶解度参数. 考虑到液体分子间的强相互作用, 引入了一个阻碍因子, 以修正其转动和振动对内配分函数的贡献. 这个因子依赖于液体的密度, 它与密度间的关系也在模型中求得. 对溶解度参数的计算结果表明, 与文献值的一致性令人满意.

**关键词** 内聚能, 溶解度参数, 统计热力学模型

## Statistical Thermodynamic Study on Cohesive Energy of Liquids

YU Cheng - Feng HEI En - Cheng LIU Guo - Jie \*

(Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237)

**Abstract** A model of the cohesive energy of liquids, which can be used to calculate the cohesive energy and solubility parameters of various liquids, has been established using a statistical thermodynamic method. In consideration of the strong intermolecular interactions in liquids, a hindering factor is introduced to modify the contribution of their rotation and vibration to the internal partition function. The factor is dependent on the density of liquids. The relationship between this factor and density is also derived. The results of calculation for the solubility parameters are consistent with the literature values.

**Key words** cohesive energy, solubility parameter, statistical thermodynamic model

在液体和溶液理论研究中, 内聚能是一个重要的概念, 它表征了分子间吸引力 (包括色散、偶极和氢键等作用) 的大小, 是决定液体性质的最重要因素<sup>[1]</sup>. 据此引入的内聚能密度和溶解度参数, 已被广泛应用于实际, 成为油漆和涂料等选择溶剂的依据<sup>[2]</sup>. 文献已报道了许多计算液体内聚能和溶解度参数的方法, 但都是些经验和半经验的估计方法. 本文试图运用统计热力学方法发展一个液体内聚能的物理模型, 它能够准确地用来计算液体的内聚能和溶解度参数.

### 1 液体的内聚能

在统计热力学中, 已由胞腔理论求得流体的正则配分函数

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{V_f}{\Lambda^3} \right)^N \left[ \exp \left( - \frac{E}{RT} \right) \right]^N (q_l)^N \quad (1)$$

式中  $N$  为分子数,  $V_f$  为自由体积,  $\Lambda$  为 de Broglie 热波长,  $q_l$  为分子的内配分函数,  $T$  为热力学温度,  $R$  为摩尔气体常数,  $-E$  为液体的内聚能. 这个配分函数既适用于气体, 亦适用于液体. 故亦称普遍化 van

\* E-mail: yechzh@online.sh.cn

收稿日期: 2000 - 06 - 23, 定稿日期: 2000 - 09 - 16, 国家自然科学基金 (29676011) 资助项目

(Received June 23, 2000. Accepted September 16, 2000)

der Waals 配分函数.

对于液体,我们的先前工作<sup>[3]</sup>已证明其摩尔自由体积可由下式表示

$$V_{m,f} = V_m - A + B/V_m \quad (2)$$

式  $V_m$  中是液体的摩尔体积.  $A$  和  $B$  是两个仅与分子大小有关的特性常数,对于一般小分子液体,它们彼此以下式相关:

$$B = 0.2610A^2 \quad (3)$$

至于液体分子的内配分函数,考虑到分子间的相互作用会影响分子的转动和振动,本工作提出应以下式表示

$$q_1 = q_{1,0} \quad (4)$$

式中  $q_{1,0}$  是独立子的内配分函数,它仅为温度的函数. 式中  $\gamma$  称为阻障因子,因为液体分子间的强相互作用会使其转动和振动运动不如独立子那样自由,因此  $\gamma$  是一个小于 1 的因子,且其值是液体密度的函数. 仅当密度趋近零时,  $\gamma$  才等于 1,即

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \gamma = 1 \quad (5)$$

故一摩尔液体的正则配分函数当为

$$Z_1 = \frac{1}{L!} \left[ \frac{V_m - A + B/V_m}{3} \right]^L \left[ q_{1,0} \exp \left( - \frac{E}{RT} \right) \right]^L \quad (6)$$

式中  $L$  为 Avogadro 常数. 由统计热力学方法,不难得到液体的 Helmholtz 自由能

$$A_1 = -kT \ln Z_1 = -RT \ln \left[ \frac{e q_{1,0} (V_m - A + B/V_m)}{L^3} \exp \left( - \frac{E}{RT} \right) \right] \quad (7)$$

液相的化学势

$$\mu_1 = A_1 + pV_m = -RT \left[ 1 + \ln \frac{q_{1,0}}{3} + \ln \frac{(V_m - A + B/V_m)}{L} - \frac{E}{RT} - \frac{pV_m}{RT} \right] \quad (8)$$

现若使液体可逆地蒸发为气体,并假定饱和蒸汽压  $p$  很低. 那么,气体可近似地视为独立子系统,此时,  $V_{m,f} = V_m$ ,  $E = 0$ , 式(1)当可退化为

$$Z_g = \frac{1}{L!} \left[ \frac{V_m}{3} \right]^L q_{1,0}^L \quad (9)$$

据此不难得到气体的化学势

$$\mu_g = -RT \left[ \ln \frac{q_{1,0}}{3} - \ln \frac{p}{kT} \right] \quad (10)$$

于是,由热力学关系  $\mu_l = \mu_g$ , 当可得到液体的内聚能为

$$-E = RT \left[ \ln \frac{RTV_m}{p(V_m^2 - AV_m + B)} - 1 \right] \quad (11)$$

式中因  $pV_m/RT < 1$  而被略去. 式(11)就是导得的液体内聚能公式.

## 2 阻障因子

式(11)中的阻障因子  $\gamma$  是可以通过液体的状态方程求得的. 根据统计热力学关系  $p = kT (\partial \ln Z_1 / \partial V)_T$ , 将式(6)代入, 可得

$$p = RT \left\{ \frac{\partial \ln [ (V_m - A + B/V_m) ]}{\partial V_m} \right\}_T - \left( \frac{\partial E}{\partial V_m} \right)_T \quad (12)$$

式中  $(\partial E / \partial V_m)_T$  是液体的内压. 由于在普遍化 van der Waals 模型中, 液体的自由体积可表示为

$$V_{m,f} = \frac{RT}{p + (\partial E / \partial V_m)_T} \quad (13)$$

故代入式(2), 可得

$$p + \left( \frac{\partial E}{\partial V_m} \right)_T = \frac{RTV_m}{V_m^2 - AV_m + B} \quad (14)$$

现将式(14)代入式(12), 并经运算

$$\frac{\partial \ln \gamma}{\partial V_m} = \frac{B}{V_m(V_m^2 - AV_m + B)} \quad (15)$$

将式(15)积分, 则得

$$\ln \gamma = \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{V_m^2}{V_m^2 - AV_m + B} \right] + \frac{A}{\sqrt{4B - A^2}} \arctg \left[ \frac{2V_m - A}{\sqrt{4B - A^2}} \right] + C \quad (16)$$

式中  $C$  为积分常数. 若将式(5)应用于式(16), 便可得到

$$C = - \frac{A}{\sqrt{4B - A^2}} \cdot \frac{\pi}{2} \quad (17)$$

式(16)即为阻障因子与液体密度间的函数关系.

现将式(16)和(17)代入式(11), 并注意式(3)表示的  $A$  与  $B$  的关系. 即得

$$-E = RT \left[ \ln \frac{RTV_m}{z_1 \sqrt{2 - \frac{1}{z_1^2}} + 0.2610} - 4.7673 \arctg \left[ \frac{2 - 1/z_1}{0.2098} \right] + 6.4885 \right] \quad (18)$$

这便是本模型所得结果. 式中  $z_1 = pV_m/RT$ , 是液体的压缩因子.  $\gamma = V_m/A$ , 是液体的对比体积.

## 3 溶解度参数的计算

由于液体的溶解度参数被定义为

$$\delta = (-E/V_m)^{1/2} \quad (19)$$

故利用式(18)便能计算液体的溶解度参数值. 由式(18)可见, 实现这个计算除了需要液体的饱和蒸汽压  $p$  和摩尔体积  $V_m$  外, 最重要的是确定各种液体的特性常数  $A$ .

鉴于密度趋近零时, 式(2)退化为 van der Waals 气体的自由体积, 故  $A$  的物理意义实为 van der

Waals 排斥体积,仅为分子大小的函数. 据此不难推测,它应与表征分子大小的正常沸点下液体的摩尔体积  $V_b$  相关. 我们发现<sup>[4]</sup>它们间存在很好的比例关系. 并可由下式表示

$$A = 1.6162 V_b$$

(20)

但醇类液体例外,由于它们的强缔合作用,服从如下线性关系

$$A = 2.185 V_b - 21.80$$

(21)

表 1 是本法对 50 种常见液体在 298.15 K 时内聚能和溶解度参数的计算结果,及与溶解度参数文献值的比较. 表中 298.15 K 液体的饱和蒸汽压和摩尔体积取自文献[5],与之比较的溶解度参数文献值取自文献[6],正常沸点下液体的摩尔体积则收集于各种文献.

表 1 298.15 K 液体的内聚能和溶解度参数

Table 1 Cohesive energy and solubility parameter of liquid at 298.15 K

液体	$V_m/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$p/\text{kPa}$	$V_b/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$A/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$/(\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2})$		误差(%)
						本工作	文献值	
$\text{CCl}_3\text{F}$	93.07	106.34	92.7	149.8	23.00	15.72	15.56	1.02
$\text{CCl}_4$	97.09	15.28	102.0	164.9	29.77	17.51	17.56	0.29
$\text{CHCl}_3$	80.68	26.24	84.8	137.1	28.91	18.93	18.89	0.20
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	64.50	58.24	66.0	106.7	26.39	20.23	20.21	0.10
$\text{CH}_3\text{Cl}$	55.41	574.60	50.6	81.8	17.57	17.81	17.22	3.37
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	53.96	4.89	59.5	96.2	36.32	25.95	25.76	0.74
$\text{CS}_2$	60.65	48.17	62.0	100.2	26.98	21.09	20.32	3.82
$\text{CH}_3\text{N}$	52.87	11.86	56.7	91.6	32.83	24.92	24.00	3.81
$\text{CHF}_2\text{CH}_3$	73.72	601.00	65.9	106.5	16.26	14.85	15.01	1.04
$\text{HCOOCH}_3$	62.14	81.93	62.8	101.5	25.17	20.13	20.40	1.37
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	69.68	593.30	63.8	103.1	16.99	15.62	15.17	2.95
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	70.90	6.14	78.2	126.4	35.09	22.25	21.75	2.27
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	74.04	30.80	77.5	125.3	28.55	19.64	19.62	0.07
$\text{HCOOC}_2\text{H}_5$	80.94	32.27	84.2	136.1	27.96	18.59	19.09	2.62
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	79.84	28.84	84.7	136.9	29.11	19.10	19.32	1.18
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	83.01	42.11	86.7	140.1	27.40	18.17	18.62	2.44
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	98.49	12.60	107.0	172.9	31.75	17.95	18.34	2.10
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$	96.93	11.51	107.0	172.9	32.80	18.40	18.56	0.85
$\text{HCOOC}_3\text{H}_7$	97.94	10.92	107.0	172.9	32.39	18.19	18.92	3.87
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	104.72	71.61	106.0	171.3	24.27	15.22	15.33	0.72
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	104.25	30.06	109.0	176.2	27.72	16.31	16.63	1.95
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	115.54	4.97	128.0	206.9	34.63	17.31	17.83	2.90
$\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$	115.66	4.49	129.0	208.5	35.23	17.45	17.94	2.74
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	117.47	91.73	118.0	190.7	23.09	14.02	13.80	1.60
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	116.11	68.33	118.0	190.7	24.28	14.46	14.36	0.68
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	105.50	0.56	120.0	193.9	41.66	19.87	19.97	0.48
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	102.24	1.57	115.0	185.9	38.58	19.43	19.40	0.12
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	94.28	10.39	102.0	164.9	32.14	18.46	18.45	0.06
$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	111.92	0.13	130.0	210.1	46.29	20.34	20.52	0.87

续表 1

液体	$V_m/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$p/\text{kPa}$	$V_b/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$A/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$/(\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2})$		误差 (%)
						本工作	文献值	
$\text{C}_6\text{H}_6$	89.42	12.69	95.8	154.8	31.31	18.71	18.72	0.06
cy - $\text{C}_6\text{H}_{12}$	108.75	13.04	117.0	189.1	30.95	16.87	16.76	0.69
2,3 - $(\text{CH}_3)_3\text{C}_4\text{H}_8$	131.16	31.28	137.0	221.4	27.01	14.35	14.25	0.68
n - $\text{C}_6\text{H}_{14}$	131.60	20.17	140.0	226.3	28.88	14.81	14.87	0.34
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	139.95	7.70	153.0	247.3	32.40	15.22	15.21	0.07
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	106.87	3.80	118.0	190.7	35.32	18.18	18.23	0.30
cy - $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$	128.34	6.18	140.0	226.3	33.06	16.05	16.01	0.27
n - $\text{C}_7\text{H}_{16}$	147.48	6.09	162.0	261.8	33.09	14.98	15.20	1.48
n - $\text{C}_8\text{H}_{18}$	163.36	1.86	186.0	300.6	37.65	15.18	15.45	1.76
1,2 - $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	121.20	0.88	140.0	226.3	41.04	18.40	18.38	0.11
1,3 - $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	123.44	1.10	140.0	226.3	39.44	17.87	18.04	0.91
1,4 - $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	123.94	1.20	141.0	227.9	39.38	17.83	17.95	0.68
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	123.09	1.30	139.0	224.7	38.80	17.75	17.97	1.22
2,2,4,4 - $(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_9$	166.08	6.50	184.0	297.4	33.07	14.11	14.02	0.62
$\text{CH}_3\text{OH}$	40.73	16.94	42.5	71.1	32.90	28.42	29.29	2.98
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	58.69	7.87	61.8	113.2	39.26	25.86	26.05	0.74
n - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	75.16	2.80	82.4	158.2	45.77	24.68	24.46	0.88
iso - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	76.92	5.78	82.9	159.3	43.15	23.68	23.62	0.27
n - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	91.99	0.91	103.0	203.3	50.02	23.32	23.28	0.15
n - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	108.72	0.29	125.0	251.3	53.86	22.26	22.40	0.62
n - $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	125.32	0.11	145.0	295.0	56.38	21.21	21.72	2.35
AAD (%)								1.27

由表可见,本工作计算结果与文献值十分一致,溶解度参数的平均绝对误差(AAD%)为±1.27%。这说明上述液体内聚能的统计热力学模型是可靠的。它能用来计算各种液体的内聚能和溶解度参数。但应指出,这个模型对有机酸是不适合的,这是因为有机酸的气相有缔合作用,致使饱和蒸汽压偏低,内聚能偏高。此外,它对不易挥发的液体也不适合,因为它们的饱和蒸汽压太低,且难以准确测定。

综上所述,本文用统计热力学方法建立了一个液体内聚能模型。它的成功在很大程度上归因于对液体分子内配分函数的修正,即提出了一个阻碍因子,它是由液体分子间强的相互作用所致,这种作用使液体分子的内部运动不再像独立子那样自由,因此是一个小于1的值,而且随液体密度增高而减小,

本文推导得到了它与液体密度间的定量关系。

References

1 Dack ,M. R. J. *Chem. Soc. Rev.* ,**1975** ,4 ,211.  
2 Barton ,A. F. M. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters* ,2nd Edn ,CRC Press ,Boca Raton ,**1991**.  
3 Liu ,G. - J. ;Hu ,Y. *Acta Chimica Sinica* ,**1985** ,43 ,626.  
4 Yu ,C. - F. *Master Dissertation* ,East China University of Science and Technology ,Shanghai ,**2000**.  
5 Lide ,D. R. ; Kehiaian ,H. V. *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data* ,CRC Press ,Boca Raton ,**1994**.  
6 Majer ,V. ; Svoboda ,V. *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds* , Blackwell Scientific Publication ,Oxford ,**1985**.

(Ed. XIE Hui - Qin)  
(DONG Hua - Zhen)