

内压与 Henry 常数

郭 明 黑恩成 刘国杰*

(华东理工大学化学系 上海 200237)

摘要 建立了一个气体溶解度的新模型,它实际上是 Pierotti 理论的修正.按照这个模型,稀溶液中的溶质被视为虚拟的完全气体, Henry 常数则是 1 mol 完全气体的压力与一个 Boltzmann 因子的乘积,这个因子取决于溶质分子周围溶剂的内压.对若干气体在有机溶剂和聚合物中溶解度数据检验结果表明,这个模型能满意地用来描述 Henry 常数随温度的变化规律.计算得到的稀溶液形成的偏摩尔热力学函数也与实验值吻合.

关键词 气体溶解度、稀溶液理论, Henry 常数, 内压

Internal Pressure and Henry's Constant

GUO Ming HEI En-Cheng LIU Guo-Jie*

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

Abstract A new model for gas solubility, which is a modification of Pierotti's theory, has been developed. According to this model, the solute of a dilute solution can be considered as a perfect quasi-gas and Henry's constant is the product of the pressure of 1 mol perfect gas and a Boltzmann's factor, which is dependent on the internal pressure of the solvent around the solute molecules. The testing results for the solubility data of some gases in organic solvents and polymers show that the model can satisfactorily be used to describe the variation of Henry's constants with the temperature and the calculated partial molar thermodynamic functions for formation of the dilute solution are also consistent with the experimental values.

Keywords gas solubility, dilute solution theory, Henry's constant, internal pressure

在稀溶液的理论研究中, Henry 常数起着重要的作用.它可视为纯溶质的虚拟饱和蒸气压,其与纯溶质的真实饱和蒸气压之差乃是稀溶液偏离理想溶液的一种量度.这种偏离是由于溶质与溶剂分子间的作用力不同于溶剂分子间作用力所致.近几十年来,已发展了一些稀溶液理论,其中最有影响的是 Pierotti 理论^[1-3]和微扰理论^[4-7],它们已在化工计算中得到了广泛的应用,但推导和表述都很复杂,应用也不太方便.本工作试图通过内压发展一个简单

的稀溶液理论,它实为 Pierotti 理论的修正.

1 内压与 Henry 常数的关系

在稀溶液中,由于溶质分子间的作用可以忽略不计,故只需计及溶剂对它们的作用,这便使溶质可看作是在一个均匀负势中自由运动的虚拟完全气体(perfect quasi-gas)分子^[8].它们的总能量可表示为

* E-mail: sjzeng2000@sina.com.cn

收稿日期:2000-09-18, 修回日期:2001-02-23, 定稿日期:2001-04-14

(Received September 18, 2000. Revised February 23, 2001. Accepted April 14, 2001)

$$E_2 = \sum_{i=1}^{N_2} \frac{1}{2m_2} (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2) - U_2 \quad (1)$$

式中, N_2 和 m_2 分别为溶质分子数和分子的质量, p_{xi}, p_{yi} 和 p_{zi} 分别为 i 溶质分子在 x, y, z 方向上的动量分量, $-U_2$ 是溶剂对溶质的作用势能. 因此, 溶质的正则配分函数

$$Z_2 = \frac{1}{N_2! h^{3N_2}} \int \cdots \int e^{-E_2/kT} d\tau_1 \cdots d\tau_{N_2} dp_{x,1} dp_{y,1} dp_{z,1} \cdots dp_{x,N_2} dp_{y,N_2} dp_{z,N_2} \times q_1^{N_2} = \left(\frac{Vq_1 e}{N_2 \Lambda_2^3} \right)^{N_2} e^{U_2/kT} \quad (2)$$

式中 $d\tau_i = dx_i dy_i dz_i$, V 为稀溶液的体积, q_1 为溶质分子的内配分函数, $\Lambda_2 = h/(2\pi m_2 kT)^{1/2}$ 为溶质分子的 de Broglie 热波长, 其中 h 为 Planck 常数, k 为 Boltzmann 常数.

于是, 稀溶液的 Helmholtz 自由能为

$$A = A_1 + A_2 = A_1(T, V_1, N_1) - kT \ln Z_2 = A_1(T, V_1, N_1) + N_2[-u_2 - kT \ln(Vq_1/N_2 \Lambda_2^3) - kT] \quad (3)$$

式中 A_1 为溶剂的 Helmholtz 自由能, 它是溶剂的分子数 N_1 , 溶剂的体积 V_1 和温度 T 的函数, $-u_2$ 为一个溶质分子的势能.

故溶质分子的化学势当为

$$\mu_2^1 = (\partial A / \partial N_2)_{T, V, N_1} = \left[\frac{\partial A_1}{\partial V_1} \cdot \frac{\partial V_1}{\partial N_2} \right]_{T, V, N_1} - u_2 - kT \ln(q_1 / \Lambda_2^3) + kT \ln \frac{N_2}{V} = -u_2 + \bar{\mu}_2 - kT \ln(q_1 / \Lambda_2^3) + kT \ln(x_2 / \bar{v}_1) \quad (4)$$

式中 \bar{v}_1 和 \bar{v}_2 分别为溶剂和溶质的偏分子体积, x_2 为稀溶液中溶质的摩尔分数, p 为溶液的压力. 式(4)的推导利用了集合公式 $V_1 = V - N_2 \bar{v}_2$ 和热力学关系 $(\partial A_1 / \partial V_1)_{T, V, N_1} = p$.

Pierotti^[1]认为, 式(4)等号右边头两项 $-u_2 + \bar{\mu}_2$ 表示了将一个溶质分子从气相引入到浓度为 N_2/V 的稀溶液中需作的可逆功, 亦即 Gibbs 自由能的增量 δg . 由于稀溶液中溶质分子极少, δg 也可视为是将一个溶质分子引入纯溶剂中需作的可逆功.

若与稀溶液相平衡的气相中溶质的逸度为 f_2 , 则由统计力学可得其分子的化学势

$$\mu_2^g = -kT \ln(q_1 / \Lambda_2^3) + kT \ln(f_2 / kT) \quad (5)$$

这样, 由 $\mu_2^1 = \mu_2^g$, 即得 Henry 常数表示式

$$\ln K_H = \ln(f_2 / x_2) = \delta g / kT + \ln(kT / \bar{v}_1) \quad (6)$$

为了计算 δg , Pierotti 将溶质分子引入稀溶液(或纯溶剂)的过程分两步完成: 一是在稀溶液中制造一个恰与溶质分子所占体积相同的空腔, 二是将溶质分子引入这个空腔. 他的做法是先将一个设想的硬球浸入稀溶液中, 用定标粒子理论^[9]算得造腔

需作的可逆功, 然后在引入溶质分子后再充上作用势能, 使之成为真实的稀溶液. 两步需作的可逆功之和即为 δg . 然而, 这样做不仅数学推导冗长、繁复, 而且还不得不引入某些近似的假设, 诸如, 硬球流体的压力假定可用实际流体的压力来代替; 溶质分子引入空腔的熵变假定可以忽略; 以溶质分子为中心的稀溶液的径向分布函数假定等于 1.

本工作认为, 如果第一步不用硬球, 而是借助于一个设想的真实溶质分子来制造空腔, 那么第二步在引入溶质分子后便可不必充上作用势能. 这就是说, 式(6)中 δg 就完全等于第一步造腔需作的可逆功. 对于这一步所引起的 Gibbs 自由能增量是可用下式表示的,

$$\frac{\delta g}{kT} = \left[\frac{\partial g}{\partial A_s} \cdot \frac{\partial A_s}{\partial V} \right]_{T, p} \cdot \frac{\delta V}{kT} = \sigma \cdot \left(\frac{\partial A_s}{\partial V} \right)_{T, p} \cdot \frac{\bar{V}_2}{RT} \quad (7)$$

式中 A_s 代表空腔与溶剂间的界面积, δV 代表稀溶液中一个溶质分子所占的液体的体积, 即一个空腔的大小, σ 代表界面张力, \bar{V}_2 代表稀溶液中溶质的偏摩尔体积, 亦即 1 mol 空腔的总体积.

按照热力学关系

$$\sigma \approx \left(\frac{\partial U}{\partial A_s} \right)_{T, p} - T \left(\frac{\partial S}{\partial A_s} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial U}{\partial A_s} \right)_{T, p} \cdot \left[1 - T \left(\frac{\partial S}{\partial A_s} \right)_{T, p} / \left(\frac{\partial U}{\partial A_s} \right)_{T, p} \right] = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial A_s} \right)_{T, p} \cdot \left[1 - T \left(\frac{\partial S}{\partial A_s} \right)_{T, p} / \left(\frac{\partial U}{\partial A_s} \right)_{T, p} \right] \quad (8)$$

据此可得

$$\sigma \cdot \left(\frac{\partial A_s}{\partial V} \right)_{T, p} = \frac{p_i}{\alpha} \quad (9)$$

式(8)和(9)中 $(\partial U / \partial A_s)_{T, p}$ 和 $(\partial S / \partial A_s)_{T, p}$ 分别为比表面能和比表面熵, $1/\alpha = 1 - T(\partial S / \partial A_s)_{T, p} / (\partial U / \partial A_s)_{T, p} = (\partial A / \partial A_s)_{T, p} / (\partial U / \partial A_s)_{T, p}$ 即比表面 Helmholtz 自由能与比表面能之比, 对于给定的稀溶液, 这个比值可视为不随温度改变的常数. $p_i = (\partial U / \partial V)_T$ 为在空腔界面上溶剂的内压, 亦即溶质周围溶剂的内压, 由于在一般的条件下, 压力对凝聚态物质的容量性质影响很小, 偏导数的下标 p 忽略亦无妨.

现将式(9)代入式(7), 则得

$$\frac{\delta g}{kT} = \frac{p_i \bar{V}_2}{\alpha RT} \quad (10)$$

式(10)即为在稀溶液中制造一个空腔需作的可逆功与 kT 之比, 亦即将一个溶质分子引入稀溶液需作的可逆功与 kT 之比. 于是, 将式(10)代入式(6), 得

$$\ln K_H = \frac{p_i \bar{V}_2}{\alpha RT} + \ln \frac{RT}{\bar{V}_1} \quad (11)$$

式中 \bar{V}_1 是溶剂的偏摩尔体积, 式(11)便是本文导得的 Henry 常数与内压的关系式, 它也可以表示为

$$K_H = \frac{RT}{\bar{V}_1} \exp\left(\frac{p_i \bar{V}_2}{\alpha RT}\right) \quad (12)$$

这个式子的物理意义是十分清晰的. 正如前面所述, 在稀溶液中溶质可认为是在均匀势中自由运动的虚拟完全气体, 故 Henry 常数即为 1 mol 这种虚拟完全气体的压力与 Boltzmann 因子的乘积. 这个因子的大小与 p_i/α 密切相关. 由式(9)不难看出, p_i/α 即为 $\sigma(\partial A_i/\partial V)_{T,p}$. 根据 Laplace 公式, 它便是空腔界面两侧的压力差^[10], 常称为附加压力. 这就是说, 按照新模型, 将一个溶质分子从气相引入稀溶液或纯溶剂中时, 需作的可逆功相当于反抗因空腔界面所产生的附加压力需作之功. 这个因子体现了溶剂对溶质分子作用的强弱. 当溶质与溶剂分子间的作用较弱时, 界面上溶剂分子较为稀疏, 它们之间以引力占优, 此时溶质分子承受的附加压力为正. 反之, 当溶质与溶剂分子间的作用较强烈时, 界面上溶剂分子富集, 它们之间就会变成斥力占优, 此时溶质分子承受的附加压力则变为负. 换句话说, 式(12)中的 Boltzmann 因子可以大于或小于 1, 这要看空腔界面上溶剂的内压 P_i 是正还是负, 而 P_i 的正负则取决于溶质与其周围溶剂分子作用的强弱.

2 稀溶液形成的热力学

由此可见, 内压 p_i 的表示是十分关键的. 早年, Hildebrand^[11]曾由量子力学提供的分子间作用势能函数的最一般表示式

$$u(r) = -A/r^m + B/r^n \quad (13)$$

出发, 导得如下液体的内压公式

$$p_i = \frac{Ma}{V_m^{M+1}} \left[1 - \left(\frac{V_e}{V_m} \right)^{N-M} \right] \quad (14)$$

式中 $M = m/3$, $N = n/3$, a 正比于引力常数 A , V_m 为液体的摩尔体积, V_e 为液体分子间吸引力与排斥力相等, 即 $p_i = 0$ 时液体的摩尔体积.

本工作将这个公式应用于溶质周围的溶剂. 鉴于溶质周围溶剂的密度难以测定, 我们不得不假定式中的 V_m 可用体相溶剂的摩尔体积 $V_{m,1}$ 来代替,

这个假定实际上意味着本工作仍保留了 Pierotti 理论中的一个近似假设——以溶质分子为中心的稀溶液的径向分布函数等于 1. 于是, 将式(14)代入式(11), 同时考虑到稀溶液溶剂的偏摩尔体积 $\bar{V}_1 \approx V_{m,1}$, 使得

$$\ln K_H = \frac{\beta}{RTV_{m,1}^M} \left[1 - \left(\frac{V_e}{V_{m,1}} \right)^{N-M} \right] + \ln \frac{RT}{V_{m,1}} \quad (15)$$

式中 $\beta = Ma\bar{V}_2/\alpha\bar{V}_1$, 对于指定的稀溶液可视为不随温度改变的常数, 但应指出, 由于引入了上述近似假定, 现在式中的 V_e 值不仅取决于溶剂, 而且还与溶质的性质密切相关.

由式(15)便不难得到稀溶液形成的偏摩尔热力学函数. 由于 Henry 常数的倒数可视为稀溶液形成过程的平衡常数, 故稀溶液形成的偏摩尔 Gibbs 自由能当为

$$\Delta_{\text{sol}} \bar{G} = RT \ln K_H \quad (16)$$

于是, 由 Van't Hoff 方程可得稀溶液形成的偏摩尔焓和偏摩尔熵分别为

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sol}} \bar{H} &= -RT^2 \left[\frac{\partial \ln K_H}{\partial T} \right]_p = \frac{\beta}{V_{m,1}^M} (1 + Ma_p T) - \\ &\quad \frac{\beta V_e^{N-M}}{V_{m,1}^N} (1 + Na_p T) - RT + \alpha_p RT^2 \end{aligned} \quad (17)$$

$$\Delta_{\text{sol}} \bar{S} = -R \left[\frac{\partial (T \ln K_H)}{\partial T} \right]_p = (\Delta_{\text{sol}} \bar{H} - \Delta_{\text{sol}} \bar{G})/T \quad (18)$$

式中 $\alpha_p = (\partial \ln V_{m,1}/\partial T)_p$, 是溶剂的热膨胀系数. 显而易见, 本文所得结果要比 Pierotti 理论和微扰理论简单得多.

3 理论的检验

我们用文献发表的气体在若干有机溶剂中的溶解度实验数据来对本工作进行检验. 表 1 是式(15)对实验温度范围内气体在若干有代表性的小分子有机溶剂中 Henry 常数的关联结果. 对于小分子有机溶剂, 式(15)中与势能函数有关的引力项指数 M 可取为 1.0, 它表示溶剂分子间为 van der Waals 引力. 斥力项的指数 N 则可取为 6.0. 表中列出了参数 β 和 V_e 的值以及 $\ln K_H$ 的拟合标准偏差 SD, 它的定义为

$$SD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum [(\ln K_H)_{\text{cal}} - (\ln K_H)_{\text{exp}}]^2}$$

式中 N 为参与拟合的实验数据点的数目.

表 1 气体在若干小分子有机溶剂中 Henry 常数的关联结果

Table 1 Correlation results of Henry's constant for some gases in the organic solvents

气体/溶剂	温度范围/K	N	$\beta/(\text{J} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2})$	$V_e/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	SD	文献
$\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_6$	283.15 ~ 338.15	12	0.607	45.43	0.002	[12]
$\text{Ar}/\text{C}_6\text{H}_6$	283.15 ~ 318.15	8	0.396	65.09	0.001	[13]
$\text{He}/\text{C}_6\text{H}_6$	288.15 ~ 318.15	7	0.908	50.10	0.001	[14]
$\text{Ne}/\text{C}_6\text{H}_6$	283.15 ~ 313.15	7	0.766	14.29	0.008	[14]
$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$	283.15 ~ 313.15	7	0.018	157.60	0.021	[15]
$\text{N}_2/\text{C}_6\text{H}_6$	283.15 ~ 333.15	11	0.538	59.68	0.002	[16]
$\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_6$	283.15 ~ 343.15	13	0.420	65.25	0.003	[17]
$\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_6\text{H}_6$	283.15 ~ 328.15	6	0.010	179.27	0.044	[18]
$\text{Ar}/\text{C}_6\text{H}_{14}$	288.15 ~ 318.15	7	0.508	114.87	0.001	[13]
$\text{Ne}/\text{C}_6\text{H}_{14}$	288.15 ~ 313.15	6	1.028	90.32	0.001	[14]
$\text{He}/\text{C}_6\text{H}_{14}$	288.15 ~ 318.15	6	1.055	76.72	0.001	[14]
$\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_{14}$	213.15 ~ 298.15	10	0.790	88.82	0.026	[12]
$\text{CH}_4/\text{C}_6\text{H}_{14}$	298.15 ~ 343.15	9	0.151	132.13	0.007	[19]
$\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	288.15 ~ 318.15	5	0.048	77.19	0.001	[18]
$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	283.15 ~ 310.15	6	0.230	52.74	0.008	[19]
$\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	213.15 ~ 323.15	8	0.412	46.84	0.0041	[16]
$\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	273.15 ~ 333.15	13	0.313	48.08	0.004	[13]
$\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	253.15 ~ 323.15	9	0.343	48.73	0.007	[17]
$\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	213.15 ~ 333.15	15	0.439	41.87	0.013	[12]
$\text{Ne}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	283.15 ~ 308.15	6	0.504	38.02	0.031	[14]
$\text{N}_2/\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	213.15 ~ 323.15	8	0.734	74.50	0.005	[16]
$\text{He}/\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	273.15 ~ 313.15	9	1.114	70.24	0.003	[14]
$\text{Ar}/\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	183.15 ~ 308.15	9	0.0129	79.16	0.002	[13]
$\text{O}_2/\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	273.15 ~ 323.15	7	0.624	77.67	0.003	[17]
$\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	213.15 ~ 298.15	11	0.784	68.57	0.006	[12]
$\text{CH}_4/\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	232.35 ~ 372.75	8	0.419	90.92	0.009	[19]
$\text{N}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	233.45 ~ 353.45	7	0.794	79.00	0.011	[16]
$\text{He}/\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	288.15 ~ 328.15	9	1.135	62.40	0.001	[14]
$\text{Ar}/\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	288.15 ~ 328.15	9	0.609	82.50	0.001	[13]
$\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	273.15 ~ 353.15	9	0.648	82.72	0.002	[17]
$\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	233.15 ~ 353.15	14	0.855	72.09	0.007	[12]
$\text{Ne}/\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	288.15 ~ 328.15	9	0.992	54.17	0.002	[14]
$\text{O}_2/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	194.85 ~ 313.15	9	0.311	55.74	0.011	[17]
$\text{H}_2/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	193.15 ~ 313.15	15	0.479	47.87	0.002	[12]
$\text{CH}_4/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	198.15 ~ 308.15	9	0.172	63.49	0.010	[19]
$\text{N}_2/(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	300.00 ~ 475.00	8	1.745	130.24	0.005	[20]
$\text{CO}_2/(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	300.00 ~ 475.00	8	0.764	170.44	0.009	[20]
$\text{H}_2\text{S}/(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	300.00 ~ 475.00	8	0.0029	493.91	0.029	[20]
$\text{C}_3\text{H}_8/(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	300.00 ~ 475.00	8	0.0385	304.98	0.003	[21]

表 2 是式(15)对实验温度范围内气体在若干长链烷烃和聚合物溶剂中 Henry 常数的关联结果,对于这种链很长的溶剂,式(15)中与势能函数有关的引力项指数 M 仍可取为 1.0,而 N 则可取 3.0,这是由于两个长链分子的质心间相距较远时,它们的某些

链节间已相互接触而呈现排斥力,因此分子间的排斥作用不再象小分子那样短程.表中亦列出了参数 β 和 V_e 的值,以及 $\ln K_H$ 的拟合标准偏差 SD.对于聚合物溶剂聚乙烯(PE)和聚二甲基硅氧烷(PDMS),式(15)中的 $V_{m,1}$ 指一个结构单元的摩尔体积.

表 2 气体在若干长链烷烃和聚合物溶剂中 Henry 常数的关联结果

Table 2 Correlation results of Henry's constant for some gases in long chain hydrocarbons and polymers

气体/溶剂	温度范围/K	N	$\beta/(\text{J}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-2})$	$V_e/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	SD	文献
$\text{SO}_2/n-\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	300.00 ~ 475.00	8	1.353	406.62	0.022	[20]
$\text{NH}_3/n-\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	300.00 ~ 475.00	8	1.824	326.56	0.019	[20]
$\text{N}_2/n-\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	300.00 ~ 475.00	8	3.296	207.51	0.008	[20]
$\text{HCl}/n-\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	300.00 ~ 475.00	8	1.400	339.30	0.017	[20]
$\text{H}_2\text{S}/n-\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	300.00 ~ 475.00	8	0.762	431.63	0.009	[20]
$\text{CO}_2/n-\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	300.00 ~ 475.00	8	2.393	298.22	0.017	[20]
$\text{CO}/n-\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	300.00 ~ 475.00	8	3.025	217.06	0.012	[20]
$\text{C}_4\text{H}_{10}/n-\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	300.00 ~ 475.00	8	0.005	6703.7	0.050	[21]
$\text{C}_3\text{H}_8/n-\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	300.00 ~ 475.00	8	0.992	482.89	0.009	[21]
$\text{C}_2\text{H}_6/n-\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	300.00 ~ 475.00	8	1.667	358.94	0.019	[21]
$\text{H}_2/n-\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	300.00 ~ 475.00	8	3.216	187.25	0.014	[12]
$\text{CH}_4/n-\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	325.00 ~ 475.00	7	3.259	315.57	0.011	[21]
$\text{C}_2\text{H}_6/n-\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	325.00 ~ 475.00	7	3.182	405.85	0.007	[21]
$\text{C}_3\text{H}_8/n-\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	325.00 ~ 475.00	7	2.607	474.19	0.016	[21]
$n-\text{C}_4\text{H}_{10}/n-\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	325.00 ~ 475.00	7	1.418	640.99	0.026	[21]
$\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_{10}/n-\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	325.00 ~ 475.00	7	1.392	614.14	0.015	[21]
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}/\text{PE}$	398.15 ~ 523.15	6	0.172	2.494	0.022	[22]
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5/\text{PE}$	398.15 ~ 523.15	6	0.0085	10.799	0.056	[22]
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}/\text{PE}$	398.15 ~ 523.15	6	0.045	4.134	0.037	[22]
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2/\text{PE}$	398.15 ~ 523.15	6	0.096	3.535	0.035	[22]
SO_2/PE	398.15 ~ 523.15	6	0.155	2.102	0.006	[22]
$\text{CH}_3\text{Cl}/\text{PE}$	398.15 ~ 523.15	6	0.246	1.998	0.009	[22]
$\text{C}_2\text{H}_6/\text{PE}$	398.15 ~ 523.15	6	0.516	1.429	0.030	[22]
$\text{C}_2\text{H}_4/\text{PE}$	398.15 ~ 523.15	6	0.630	1.413	0.011	[22]
CO_2/PE	398.15 ~ 523.15	6	0.445	1.384	0.007	[22]
$n-\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{PDMS}$	313.15 ~ 413.15	6	2.842	1.164	0.049	[23]
$n-\text{C}_7\text{H}_{16}/\text{PDMS}$	333.15 ~ 453.15	7	3.502	1.186	0.046	[23]
$\eta-\text{C}_8\text{H}_{18}/\text{PDMS}$	333.15 ~ 453.15	7	3.121	1.189	0.036	[23]
$\text{C}_6\text{H}_6/\text{PDMS}$	313.15 ~ 453.15	8	3.008	1.188	0.066	[23]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/\text{PDMS}$	333.15 ~ 453.15	7	3.118	1.214	0.066	[23]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5/\text{PDMS}$	333.15 ~ 453.15	7	3.347	1.228	0.057	[23]

图 1 和图 2 分别为若干气体在乙醇和聚二甲基硅氧烷(PDMS)中 Henry 常数与温度间的关系图. 图

中点为实验值,曲线为式(15)关联结果.

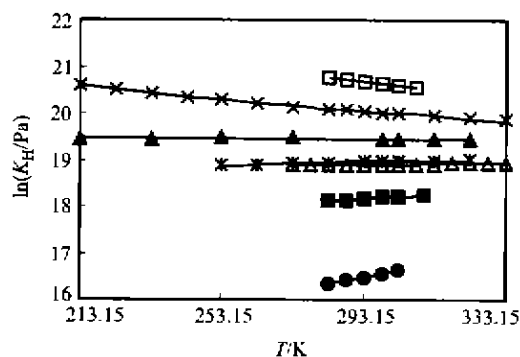
图1 气体在 C₂H₅OH 中的 Henry 常数与温度的关系

Fig.1 Relationship between Henry's constant and temperature for some gases in the alcohol
 □—Ne, ×—H₂, ▲—N₂, *—O₂, △—Ar,
 ■—CH₄, ●—C₂H₆, ———— 计算值

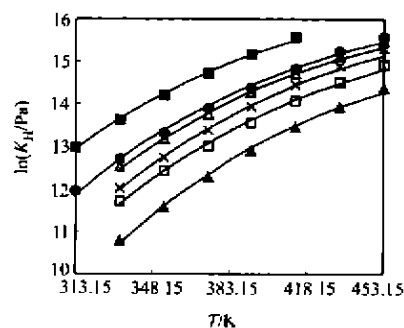


图2 气体在 PDMS 中的 Henry 常数与温度的关系

Fig.2 Relationship between Henry's constant and temperature for some gases in the PDMS
 ■—n-C₆H₁₄, ●—C₆H₆, △—cy-C₆H₁₂, ×—n-C₇H₁₆,
 □—C₆H₅CH₃, ▲—C₆H₅C₂H₅, ———— 计算值

表3 298.15 K 时若干气体在苯中的稀溶液形成热力学函数

Table 3 Thermodynamic functions of the dilute solution formation for some gases in the benzene at 298.15 K

溶质	$\Delta_{\text{sol}} \bar{H} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$\Delta_{\text{sol}} \bar{S} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	本工作	Pierotti ^[24]	实验值 ^[6]	本工作	Pierotti ^[24]	实验值 ^[6]
H ₂	6.96	4.31	6.77	-45.4	-55.8	-46.0
N ₂	4.09	3.47	4.10	-50.6	-52.3	-49.8
Ar	1.58	1.66	1.54	-53.3	-51.3	-53.3
He	10.5	7.23	10.3	-43.8	-51.2	-44.3
Ne	10.1	6.57	10.0	-41.6	-45.8	-41.9

表3是298.15 K时若干气体溶解在苯中形成稀溶液的偏摩尔热力学函数。表中列出了本工作计算结果,以及与之比较的实验值和 Pierotti 理论计算值。

由这些图和表可见,本工作计算结果是令人满意的。这表明上述对 Pierotti 理论的修正是合理的,它不仅使推导和表述大为简化,而且计算结果也得到了改善。但应指出,本工作虽然避免了 Pierotti 理论的两个近似假设,即用真实流体的压力代替硬球流体的压力和忽略将溶质分子引入空腔时的熵变,但却依然保留了以溶质分子为中心的稀溶液的径向分布函数等于1的假设,正是这个假设致使参数 V_e 不再仅是溶剂的特性参数。

References

- Pierotti, R. A. *Chem. Rev.*, **1976**, *76*, 717.
- Anitescu, G.; Gainar, J.; Vilcu, R. *Roum. Chem. Q. Rev.*, **1994**, *2*(1), 25.
- Mochalin, V. N.; Lutzky, A. I.; Gundilovich, G. G. *Zh. Fiz. Khim.*, **1998**, *72*(6), 1078.
- Neff, R. D.; Mcquarrie, D. A. *J. Phys. Chem.*, **1973**, *77*, 413.
- Goldman, S. *J. Chem. Phys.*, **1977**, *67*, 727.
- Hu, Y.; Xu, Y. - N.; Prausnitz, J. M. *Fluid Phase Equilib.*, **1985**, *23*, 15.
- Walsh, J. M.; Gang, J.; Donohue, M. D. *Fluid Phase Equilib.*, **1991**, *65*, 209.
- Fowler, R. H.; Guggenheim, E. A. *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, **1956**, p.372.
- Reiss, H.; Frisch, H. L.; Lebowitz, J. L. *J. Chem. Phys.*, **1959**, *31*, 369.
- Hu, Y.; Lu, R. - D.; Liu, G. - J.; Ye, R. - Q. *Physical Chemistry*, Vol. 3, 4th Edn., Press of Higher Education, Beijing, **1999**, p.131 (in Chinese)
- Hildebrand, J. H. *Phys. Rev.*, **1929**, *34*, 984.
- Young, C. L. *Solubility Data Series*, Vol. 5/6, Pergamon Press, Oxford, **1981**.
- Clever, H. L. *Solubility Data Series*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, **1980**.
- Clever, H. L. *Solubility Data Series*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, **1979**.

- 15 Young, C. L. *Solubility Data Series*, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford, 1981.
- 16 Battino, R. *Solubility Data Series*, Vol. 10, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 17 Battino, R. *Solubility Data Series*, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford, 1981.
- 18 Hayduk, W. *Solubility Data Series*, Vol. 9, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 19 Prausnitz, J. M.; Chuech, P. L. *Computer Calculations of High Pressure Vapor Liquid Equilibria*, Prentice Hall, 1968, p. 241.
- 20 Tremper, K. K.; Prausnitz, J. M. *J. Chem. Eng. Data*, 1976, 21, 295.
- 21 Prausnitz, J. M.; Chappelow, L. L. *AIChE J.*, 1974, 20, 1097.
- 22 Maloney, D. P.; Prausnitz, J. M. *AIChE J.*, 1976, 22, 74.
- 23 Monique, G. *Macromolecules*, 1977, 10, 1239.
- 24 Pierotti, R. A. *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 1840.

(Ed. CHENG Biao)

(DONG Hua - Zhen)

启 事

山东大学晶体材料国家重点实验室的数据库可为广大中级以上研究人员检索晶体结构。检索范围:有机化合物、配位化合物、金属有机化合物。检索时需要输入结构式/化学式。

本业务属于义务服务,不收取检索费、打印费,仅需客户提供回函的邮资。

联系方式:济南市山东大学晶体材料国家重点实验室 刘陟博士收 邮编:250100

电话:0531-8564337

E-mail: fanqi@icm.sdu.edu.cn