

# 液体溶解度参数的计算

胡付欣

(信阳师范学院化学化工学院 河南信阳 464000)

**摘 要** 根据液体溶解度参数的定义, 用蒸发焓与液体临界性质和偏心因子的关联方程, 计算得到了 50 种液体的溶解度参数。计算结果与文献值比较, 平均相对误差为 1.98%。

**关键词** 液体 溶解度参数 蒸发焓 偏心因子 临界性质

## Calculation of Solubility Parameter for Liquids

Hu Fuxin

(Chemistry and Chemical Engineering College, Xinyang Normal University, Xinyang Henan 464000)

**Abstract** On the basis of the definition for solubility parameter, the correlation equation is used for vaporization enthalpy in conjunction with critical property and eccentric factor. Solubility parameters of 50 kinds of solvents have been calculated. The results of calculation for the solubility parameters were compared with those in the reference literature, the average relative error is 1.98%.

**Key words** Liquid, Solubility parameter, Vaporization enthalpy, Eccentric factor, Critical property

在 Scatchard—Hildebrand 及 Scatchard—Hildebrand—Flory—Huggins 溶液理论中, 用液体的溶解度参数可计算体系的气液平衡数据<sup>[1]</sup>, 同时液体的溶解度参数也是选择重结晶、油漆等溶剂的重要依据。文献报道<sup>[2,3]</sup>, 通过对液体内压的预测和用统计热力学的方法计算液体的内聚能, 由此计算液体的溶解度参数。本文用液体的等压热膨胀系数及其预测方程计算液体的摩尔体积, 根据蒸发潜热与温度、液体的临界性质和偏心因子的关联方程计算液体的摩尔蒸发潜热, 由热力学基本关系式得到液体的内聚能, 从而计算液体的溶解度参数。计算所需参数易得, 方法简单, 50 种液体溶解度参数的计算结果与文献值比较, 平均相对误差为 1.98%。

### 1 原理

根据溶解度参数的定义:  $d=(\Delta U_m/V_m)^{1/2}$  是液体内聚能密度的开方<sup>[2]</sup>, 式中  $\Delta U_m$  为液体摩尔蒸发内能,  $V_m$  为液体摩尔体积。若液体的蒸汽可视为理想气体, 则:  $\Delta H_m=\Delta U_m+RT$ , 若已知液体的摩尔蒸发焓( $\Delta H_m$ )和摩尔体积( $V_m$ ), 则可计算各温度下液体的溶解度参数。

### 2 液体摩尔体积的计算

由液体等压热膨胀系数的定义:  $b=1/V(\partial V/\partial T)_p$ , 在等压下得:

胡付欣 男, 43 岁, 副教授, 主要从事溶液热力学研究。

2002-01-14 收稿, 2002-05-15 修回

$$d\ln v = b dT \quad (1)$$

根据液体等压热膨胀系数的预测方程<sup>[4]</sup>:

$$b = 0.04314 / (T_c - T)^{0.641} \quad (2)$$

联立式(1), (2)并积分得:

$$\ln V_m = -0.120(T_c - T)^{0.359} + A \quad (3)$$

式中  $V_m$ 、 $T_c$  和  $A$  分别是液体的摩尔体积、临界温度和积分常数。其中  $A$  值可由液体在某温度下的密度确定, 通过式(3)可计算液体在不同温度下的摩尔体积。

### 3 液体蒸发焓的计算

计算正常沸点下蒸发潜热的方法有 Riedel 法、Chen 法和 Veter 法等, 不同温度下蒸发焓的计算采用 Pitzer 偏心因子法<sup>[4]</sup>:

$$\Delta H_m / RT_c = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95 w(1 - T_r)^{0.456} \quad (4)$$

式中  $\Delta H_m$  是液体的摩尔蒸发焓,  $T_c$  是液体的临界温度(K),  $T_r = T/T_c$  是液体的对比温度,  $w$  是液体的偏心因子。对偏心因子  $w$  的计算采用 Edmister 法<sup>[4]</sup>:

$$w = 3q/[7(1-q)] \lg p_c - 1 \quad (5)$$

式中  $p_c$  是液体的临界压力,  $q = T_b/T_c$  是正常沸点时的对比温度。至此, 若已知液体的临界性质或偏心因子, 则可计算液体的溶解度参数。

### 4 溶解度参数的计算

根据上述各式对 50 种液体溶解度参数的计算结果列于表 1。

表 1 298.15K 液体的物性参数和溶解度参数  
Tab.1 Properties and Solubility parameters for the liquids at 298.15K

液 体	$V$ /cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$T_c$ /K	$T_b$ /K	$A$	$w$	$\Delta H$ /KJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta U$ /KJ·mol <sup>-1</sup>	$d$ (文献值) /(J <sup>1/2</sup> cm <sup>-3/2</sup> )	$\Delta$ /%
CCl <sub>3</sub> F	93.07	471.2	297.3	5.297	0.188	24.56	22.08	15.40(15.56)	1.03
CCl <sub>4</sub>	97.09	556.4	349.7	5.457	0.194	31.88	29.40	17.40(17.56)	0.91
CHCl <sub>3</sub>	80.68	536.4	334.3	5.247	0.216	30.97	28.49	18.79(18.89)	0.53
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	64.50	510.0	313.0	4.987	0.193	28.00	25.52	19.89(20.21)	1.58
CH <sub>3</sub> Cl	55.41	416.3	248.9	4.680	0.156	19.02	16.54	17.28(17.22)	0.35
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	53.56	588.0	374.4	4.907	0.346	40.36	37.88	26.49(25.76)	2.83
CS <sub>2</sub>	60.65	552.0	319.4	4.981	0.115	28.73	26.25	20.81(20.32)	2.41
CH <sub>3</sub> CN*	52.87	548.0	354.8	4.839	0.321	35.62	33.14	25.04(24.00)	4.33
CHF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	73.72	386.6	248.4	4.900	0.266	18.27	15.80	14.64(15.01)	2.47
HCOOCH <sub>3</sub>	62.14	487.2	304.9	4.917	0.252	27.77	25.29	20.17(20.40)	1.13
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	69.68	400.0	248.3	4.875	0.192	18.25	15.99	15.04(15.17)	0.86
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	70.90	620.0	388.5	5.215	0.240	38.98	36.50	22.69(21.75)	4.32
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	74.04	508.1	329.4	5.123	0.309	31.42	28.94	19.77(19.62)	0.76
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80.94	508.4	327.4	5.212	0.283	30.65	28.17	18.65(19.09)	2.30
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	79.84	506.8	330.1	5.196	0.324	31.76	29.28	19.15(19.32)	0.88
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	83.01	497.0	321.8	5.221	0.229	27.97	25.49	17.52(18.62)	5.91
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98.49	523.2	350.3	5.429	0.363	34.61	32.13	18.06(18.34)	1.53
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>	96.93	530.6	353.0	5.423	0.352	34.99	32.51	18.31(18.56)	1.35
HCOOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	97.94	538.0	353.7	5.442	0.315	34.46	31.98	18.07(18.92)	4.49
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	104.72	466.7	307.7	5.407	0.281	26.66	24.18	15.19(15.33)	0.91
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	104.25	496.6	328.6	5.448	0.299	30.02	27.54	16.25(16.63)	2.29
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	115.54	546.0	372.0	5.618	0.395	37.99	35.51	17.53(17.83)	1.68

CH <sub>3</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	115.66	549.4	374.8	5.623	0.392	38.24	35.76	17.58(17.94)	2.01
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	117.47	460.4	301.0	5.512	0.227	24.64	22.17	13.74(13.80)	0.43
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	116.11	469.6	309.2	5.515	0.251	26.12	23.64	14.27(14.36)	0.63
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	105.50	670.0	429.2	5.663	0.249	43.63	41.15	19.75(19.97)	1.10
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	102.24	632.4	404.9	5.594	0.249	40.42	37.94	19.26(19.40)	0.72
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	94.28	560.1	358.5	5.432	0.245	34.02	31.54	18.29(18.45)	0.87
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	111.92	721.0	461.4	5.770	0.246	47.79	45.31	20.12(20.52)	1.95
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	89.42	562.1	353.3	5.381	0.212	33.00	30.52	18.48(18.72)	1.28
Cy-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	108.75	553.4	353.9	5.567	0.213	32.31	29.83	16.56(16.76)	1.19
2,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	131.16	499.9	331.2	5.683	0.247	28.77	26.29	14.16(14.25)	0.63
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	131.60	507.4	341.9	5.697	0.296	30.95	28.48	14.71(14.87)	1.08
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	139.95	535.0	362.7	5.796	0.329	34.65	32.17	15.16(15.21)	0.33
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	106.87	591.7	383.8	5.594	0.259	37.31	34.83	18.05(18.23)	0.99
Cy-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	128.34	572.1	374.1	5.755	0.233	34.62	32.14	15.83(16.01)	1.12
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	147.48	540.2	371.6	5.855	0.351	35.90	33.42	15.05(15.20)	0.99
n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	163.36	568.8	398.8	5.992	0.394	40.28	37.80	15.21(15.45)	1.55
1,2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	121.20	630.2	417.6	5.762	0.314	43.02	40.54	18.29(18.38)	0.49
1,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	123.44	617.0	412.3	5.766	0.331	42.51	40.03	18.01(18.04)	0.17
1,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	123.94	616.2	411.5	5.769	0.324	42.14	39.66	17.89(17.95)	0.33
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	123.09	617.1	409.3	5.764	0.301	41.27	38.79	17.75(17.97)	1.22
2,2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	166.08	543.9	372.4	5.978	0.266	33.33	30.85	13.63(14.02)	2.78
CH <sub>3</sub> OH	40.73	512.6	337.8	4.531	0.559	39.69	37.21	30.23(29.29)	3.21
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	58.69	516.2	351.5	4.902	0.635	42.54	40.06	26.13(26.05)	0.31
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	75.16	536.7	370.4	5.176	0.624	44.77	42.29	23.72(24.46)	3.03
iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH**	76.92	508.3	355.4	5.161	0.666	42.48	40.00	22.81(23.62)	3.43
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	91.99	562.9	390.9	5.411	0.590	46.80	44.32	21.95(23.28)	5.71
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	108.72	586.0	411.0	5.605	0.580	49.19	46.71	20.73(22.40)	7.46
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	125.32	610.0	430.2	5.774	0.560	51.21	48.73	19.72(21.72)	9.21
AAD/%									1.98

\*文献[3]原文为 CH<sub>3</sub>N 可能有误; \*\*w由式(5)计算得到( $p_c=47.0\text{atm}$ ), 其它取自文献[4]

表中  $\Delta U$  即为液体的内聚能,  $\Delta$  为相对误差。由表可见, 用这种方法计算的结果与文献<sup>[5]</sup>基本一致, 溶解度参数的平均相对误差 AAD=1.98。本法只需经验方程和液体的基本物性参数, 具有计算方便, 参数易得的特点, 同时根据式(3)和(4)可计算不同温度下液体的溶解度参数。

#### 参考文献

- [1] (美)斯坦利 M.瓦拉斯 著. 韩世钧 等译. 化工相平衡. 北京:中国石化出版社, 1991:210~212.
- [2] 徐云蕾, 俞春芳, 黑恩成 等. 化工学报, 2000, 51(3):407~412.
- [3] 于成峰, 黑恩成, 刘国杰. 化学学报, 2001, 59(1):146~149.
- [4] 《化学工程手册》编辑委员会. 化学工程手册. 北京:化学工业出版社, 1989:163, 359, 375.
- [5] Majer V, Svoboda V. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds, Blackwell Scientific Publication, Oxford, 1985.