研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.20190592

气体在混合溶液中溶解度的分子热力学计算

杨富鑫[1]，王晓坡[1]，陈强[2]，谭厚章[1]

（[1]西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室，陕西 西安 710049；
[2]航天低温推进剂技术国家重点实验室，北京 100028）

摘要： 开发出一个分子热力学模型来预测低压下难溶于溶剂且不与溶剂发生反应的气体在二元混合溶液的溶解度，混合物中含有缔合作用成分及溶剂化作用成分，即形成配位化合物。在该模型中，Gibbs能为三个等温混合过程的和。溶质的偏摩尔过量Gibbs能由两部分组成，即化学和物理贡献。为了验证该模型的准确性，将该模型用于计算氮气在丙酮和氯仿混合物的溶解度。考虑实验的不确定度，氮气在二元混合溶液中的溶解度与实验数据吻合良好。

关键词： 热力学；溶解性；相平衡

中图分类号： TK 121　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 0438-1157（2019）S2-0062-08

Molecular thermodynamics for solubility of gas in binary liquid

YANG Fuxin[1], WANG Xiaopo[1], CHEN Qiang[2], TAN Houzhang[1]

([1]*MOE Key Laboratory of Thermo—Fluid Science and Engineering*, *Xi'an Jiaotong University*, *Xi'an* 710049, *Shaanxi*, *China*; [2] *State Key Laboratory of Technology in Space Cryogenic Propellants*, *Beijing* 100028, *China*)

Abstract: A molecular-thermodynamic theory has been developed for predicting the solubility of a sparingly soluble gas in a complex binary liquid mixture at 0.101325 MPa. The binary liquid mixtures contain associating and solvating components whose molecules form weak chemical compounds. The Gibbs energy for the mixing process is the sum of three isothermal steps. The partial molar excess Gibbs energy of the solute is represented by two contributions, chemical and physical. When experimental uncertainties are taken into account, the predicted solubility of nitrogen in the binary solvent is in good agreement with previously published experimental solubility data.

Key words: thermodynamics; solubility; phase equilibria

引　言

二元混合溶液中通常含有缔合作用和溶剂化作用的成分，它们分子间会形成微弱的化合物。通过凝固点图可以证实这类化合物的存在，并且通过红外线、紫外线或者NMR等亦可以提供更为令人信服的谱图。如Prausnitz等[1]通过观察其汽液相平衡可以定量确定化学平衡常数，对此类化合物做过详细的讨论。对于这类化合物，较为常用的方法是，假设这些“真实”分子间（一般而言，为单体和二聚合物）可以形成理想的溶液。此外，为了得到更为准确的结果，它还应包括物理力，即物理贡献在非

收稿日期： 2019-05-29　　**修回日期：** 2019-06-09

通信作者及第一作者： 杨富鑫（1985—），男，副教授，fxyang@xjtu.edu.cn

基金项目： 国家自然科学基金项目(51606147)

引用本文： 杨富鑫, 王晓坡, 陈强, 谭厚章. 气体在混合溶液中溶解度的分子热力学计算[J]. 化工学报, 2019, 70(S2): 62-69

Citation: YANG Fuxin, WANG Xiaopo, CHEN Qiang, TAN Houzhang. Molecular thermodynamics for solubility of gas in binary liquid[J]. CIESC Journal, 2019, 70(S2): 62-69

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

理想混合物的作用，如Harris等[2]和Kretschmer等[3]就对这些贡献做过讨论。

然而，大部分的文献都集中在讨论化学贡献对二元混合溶液非理想的影响，却很少有文献讨论过气体在二元混合溶液中的分子热力学，并且混合溶液中含有缔合作用成分和溶剂化作用成分[4-20]。

本文将开发一个分子热力学模型来预测低压下难溶于溶剂且不与溶剂发生反应的气体在二元混合溶液的溶解度，该混合物中含有缔合作用成分及溶剂化作用成分，即形成配位化合物。在该模型中，Gibbs能为三个等温混合过程的和。首先，溶剂和溶质从0.101325 MPa压缩到高压π，在π时，溶质的偏摩尔体积与溶剂的摩尔体积相等；其次，在π时，将溶剂和溶质混合；最后，将含有溶质的液体混合物减压至0.101325 MPa。在这个分子热力学模型中，只需要知道纯组分及二元混合物的实验数据，以获取必要的参数。在第二个过程中，溶质的偏摩尔过量Gibbs能由两部分组成，即化学和物理贡献。其中，化学贡献包括两种溶剂间的作用（溶剂化作用），及溶剂的二聚作用（缔合作用）；物理贡献由van Laar方程得到。为了验证该模型的准确性，将该模型用于计算氮气在丙酮和氯仿混合物的溶解度。考虑实验的不确定度，氮气在二元混合溶液中的溶解度与实验数据吻合良好。

1 模型建立

首先，考虑一个没有溶质的二元液体混合物。假设二元混合溶液溶剂1和溶剂2的摩尔过量Gibbs能为g^{E}，可以由式（1）得到

$$g^{E} = g^{E}(\text{chemical}) + g^{E}(\text{physical}) \tag{1}$$

第一部分，g^{E}(chemical)为化学贡献的摩尔过量Gibbs能，如Dolezalek[21]所讨论，它是由化学平衡得到，计算时需要使用两个缔合常数（K_{11}, K_{22}）和一个溶剂化常数（K_{12}）及物料平衡等。下角标1和2分别为二元混合溶液中的溶剂。

第二部分，g^{E}(physical)为物理贡献的摩尔过量Gibbs能，它由van Laar方程的简化形式给出，此方程的参数为摩尔体积v_1和v_2，及一个二元物理相互作用系数α_{12}。

式（1）可以扩展至三元混合物，其中，除溶剂1和2外，还指定下角标3为液化的气体（假设）。液化气体的相关参数遵从定容混合压力π这个概念，该概念由Prausnitz[22]提出。气体组分3（最初为0.101325 MPa）等温压缩至似液体体积v_3，此时压力为π。这个假设的纯“液体”3在压力为π时的逸度，由组分3在已知的体积参数计算得到。定容混合压力π为“液化”组分3的蒸气压，此时它的摩尔体积为v_3；在该压力时，（基本上）保持体积恒定（定容），组分3等温等压地与液体溶剂混合。但是在压力π时，混合溶液未达到饱和状态。在压力π时，组分3的摩尔分数为x_3，即为0.101325 MPa下，组分3在溶剂中的溶解度。由于在0.101325 MPa，溶解度x_3非常小，因此v_3与$\bar{v}_3^{\infty}$几乎相等。在这里，$\bar{v}_3^{\infty}$为溶质3在溶液无限稀释时的摩尔体积。

图1示出了一个三步等温混合过程。在此过程中，在A处，压力为0.101325 MPa，有气态的溶质3和不含溶质的溶剂。在B处，压力为π，有“液化”的纯组分3，其摩尔体积为v_3，和不含溶质的溶剂；然后，将“液化”溶质3与液体溶剂混合，此时组分3的摩尔分数为x_3。在C处，得到含有溶质的混合溶液，溶质的摩尔分数为x_3。在D处，然后将混合溶液解压至0.101325 MPa，此时，组分3与液体溶剂达到平衡。液体溶剂可以是纯组分1（或2）或者组分1和2的混合物。

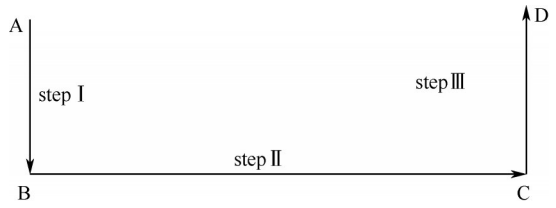

图1 等温混合过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of isothermal mixing process

溶解度，即组分3的摩尔分数，由相平衡方程确定

$$f_3^{G} = f_3^{L}(\text{at D}) \tag{2}$$

式中，f_3^{G}为气体组分3的逸度；f_3^{L}为溶质3在混合溶液中的逸度；压力均为0.101325 MPa。忽略液体溶剂较小的挥发性，并假设在0.101325 MPa，气体组分3是一种理想气体，在D处，则f_3^{G}为0.101325 MPa。在混合过程中，对于每一步，可以计算其相关变化的摩尔Gibbs能。

(1) 混合过程Ⅰ

等温将纯组分气体3和不含溶质的液体溶剂从0.101325 MPa压缩至定容混合压力π。摩尔Gibbs能的变化是

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$\Delta g_s^{\mathrm{I}} = \int_1^{\pi} v_s \mathrm{d}P \tag{3}$$

$$\Delta g_s^{\mathrm{I}} = \int_1^{\pi} v_3^{\mathrm{G}} \mathrm{d}P = RT\ln\left[\frac{f_3(\pi)}{f_3(1)}\right]_{\mathrm{pure3}} \tag{4}$$

式中，下角标s代表溶剂；上角标G代表气体；上角标I代表混合过程第一步。

对于纯气体，其逸度$f_{\mathrm{pure3}}(\pi)$可以由热力学性质或者状态方程计算得到。

(2) 混合过程Ⅱ

在压力π下，等温、等压将纯“液体”组分3与溶剂混合。压力π为定容混合压力，此过程为定温、定压混合过程，并且是定容（恒定体积）的。摩尔Gibbs能的变化为

$$\Delta g^{\mathrm{II}} = RT(x_s\ln x_s + x_3\ln x_3) + g^{\mathrm{E}} \tag{5}$$

组分3的偏摩尔Gibbs能，可以由式(6)计算

$$\bar{g}_3^{\mathrm{E}} = \left(\frac{\partial n_{\mathrm{T}} g^{\mathrm{E}}}{\partial n_3}\right)_{n_s,T,\pi} \tag{6}$$

式中，n_3为组分3的物质的量；n_s为溶剂的物质的量；n_{T}为溶液总的物质的量；$n_s/n_{\mathrm{T}}=x_3$。

对于组分3，其偏摩尔Gibbs能可以由两部分组成

$$\Delta\bar{g}_3^{\mathrm{II}} = \Delta\bar{g}_3^{\mathrm{id}} + \bar{g}_3^{\mathrm{E}} \tag{7}$$

式中，$\Delta\bar{g}_3^{\mathrm{id}}$为理想混合的偏摩尔Gibbs能；$\bar{g}_3^{\mathrm{E}}$为偏摩尔过量Gibbs能。

$\Delta\bar{g}_3^{\mathrm{id}}$和$\bar{g}_3^{\mathrm{E}}$可由式(8)、式(9)计算得到

$$\Delta\bar{g}_3^{\mathrm{id}} = RT\ln x_3 \tag{8}$$

$$\bar{g}_3^{\mathrm{E}} = RT\ln\gamma_3 \tag{9}$$

式中，γ_3为组分3在液体混合物中的活度系数。对于活度系数γ_3，其标准状态下的逸度f_3^0为$f_{\mathrm{pure3}}(\pi)$。对于混合过程Ⅱ的计算过程，将在后面详细论述。

(3) 混合过程Ⅲ

在恒定的温度和混合物组成下，等温将混合物从P_{C}降压至P_{D}。在此过程，偏摩尔Gibbs能的变化为

$$\Delta\bar{g}_s^{\mathrm{III}} = \int_{\pi}^{1} \bar{v}_s \mathrm{d}P \tag{10}$$

$$\Delta\bar{g}_3^{\mathrm{III}} = \int_{\pi}^{1} \bar{v}_3 \mathrm{d}P = RT\ln\frac{f_3^{\mathrm{L}}(1)}{f_3^{\mathrm{L}}(\pi)} \tag{11}$$

式中，$f_3^{\mathrm{L}}(P)$为在压力P下，“液体”组分3在溶剂中的逸度。在这里，假设$\bar{v}_s = v_s$，则式(8)可以取代式(3)。

液体体积是压力的弱函数。由于定容混合压力π极大，不能忽略压力的影响。对于液体，压力对其的影响可以由二阶泰勒展开式得到

$$v(P) = v(P^{\mathrm{r}}) + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T (P - P^{\mathrm{r}}) \tag{12}$$

式中，P^{r}为基准压力。对某一给定的液体，可以得到$v(P^{\mathrm{r}})$。

由定义，压缩系数β可以由式(13)计算得到

$$\beta = -\frac{1}{v(P^{\mathrm{r}})}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \tag{13}$$

简化后，可以得到

$$v(P) = v(P^{\mathrm{r}})[1 - \beta(P - P^{\mathrm{r}})] \tag{14}$$

为了得到在恒定温度T时，压力对液体逸度的影响

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{v(P)}{RT} \tag{15}$$

将式(14)代入式(15)，并简化后，可以得到组分3在溶液中Gibbs能的变化

$$RT\ln\frac{f_3^{\mathrm{L}}(1)}{f_3^{\mathrm{L}}(\pi)} = \bar{v}_3(\pi)\left[(1-\pi)(1+\beta\pi) - \frac{\beta(1-\pi^2)}{2}\right] \tag{16}$$

式中，π为定容混合压力。

在这里，取压缩因子$\beta\approx1.01325\times10^{-5}$ MPa^{-1}[22]。式(16)给出了组分3在D处，压力为0.101325 MPa时的逸度。最后，从式(2)可以得到溶解度x_3

$$f_3^{\mathrm{G}}(\text{at A}) = 0.101325\mathrm{MPa} = f_3^{\mathrm{L}}(\text{at D}) = \gamma_3 x_3 f_3^0 \tag{17}$$

式中，f_3^0为组分3在压力为π时，在标准状态下的逸度。

1.1 缔合常数K_{11}和K_{22}

为了得到，溶剂1和2的缔合常数K_{11}和K_{22}，采用式(18)[1]

$$B_{ii} = b_{ii} - RTK_{ii}/P^0 \tag{18}$$

式中，i等于1或者2；P^0为标准状态压力，这里为0.101325 MPa；B_{ii}为气相第二维里系数；b_{ii}为单体排除体积。

在这里，单体排除体积b_{ii}可由式(19)计算

$$b_{ii} = \frac{2}{3}\pi N_{\mathrm{A}}\sigma_{ii}^3 \tag{19}$$

式中，N_{A}为阿伏伽德罗常量；σ_{ii}为两分子i的碰撞直径。

1.2 溶剂化常数K_{12}和物理相互作用参数α_{12}

对于二元混合系统1-2，假定摩尔过量Gibbs能由两部分组成：化学贡献和物理贡献，如式(1)所示。

对于活度系数γ_i(i=1或2)，可以得到

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_{i,\mathrm{chem}} + \ln\gamma_{i,\mathrm{phys}} \tag{20}$$

对于化学贡献，假设混合物中含有单体1和2，二聚体11、22和12，并且它们都处于化学平衡状态。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

因此，可以得到三个化学平衡方程

$$1+1 \rightleftharpoons 11$$

$$2+2 \rightleftharpoons 22$$

$$1+2 \rightleftharpoons 12$$

缔合常数K_{11}可定义如下

$$K_{11}=\frac{z_{11}}{(z_1)^2} \tag{21}$$

式中，z_1为单体1“真实”的摩尔分数；z_{11}为二聚体11“真实”的摩尔分数。

类似地

$$K_{12}=\frac{z_{12}}{z_1 z_2} \tag{22}$$

依据Dolezalek化学理论，通过化学计量学，可以得到每个组分“真实”的摩尔分数

$$\frac{z_1+2z_{11}+z_{12}}{z_2+z_{12}+2z_{22}}=\frac{x_1}{1-x_1} \tag{23}$$

$$z_1+z_{11}+z_{12}+z_2+z_{22}=1 \tag{24}$$

对于摩尔过量Gibbs能中的化学贡献，假定“真实”物质的溶液是理想溶液，那么就可以用“真实”摩尔分数代替各组分的活度系数。化学贡献中，各组分的活度系数$\ln\gamma_1$和$\ln\gamma_2$为

$$\ln\gamma_{1,\mathrm{chem}}=\frac{z_1}{x_1} \tag{25}$$

$$\ln\gamma_{2,\mathrm{chem}}=\frac{z_2}{x_2} \tag{26}$$

对于物理贡献，采用van Laar方程

$$RT\ln\gamma_{1,\mathrm{phys}}=v_1\alpha_{12}\phi_2^2 \tag{27}$$

$$RT\ln\gamma_{2,\mathrm{phys}}=v_2\alpha_{21}\phi_1^2 \tag{28}$$

式中，ϕ_i为体积分数；$\alpha_{12}=\alpha_{21}$为van Laar常数，表示组分1和2间的物理作用力。

体积分数ϕ_i可以由式(29)计算得到

$$\phi_i=\frac{x_i v_i}{\sum x_i v_i} \tag{29}$$

式中，v_i为组分i的摩尔体积。

通过组分1和2的汽液相平衡实验数据，通过拟合，可以得到溶剂化常数K_{12}和物理相互作用常数α_{12}。在计算过程中，假定这些参数仅是温度的函数，它们与混合物中的组成无关。

1.3 气体在混合溶液中的溶解度

在三元混合系统中，“液体”3为在二元混合溶液里的溶质。它的活度系数γ_3假设由两部分组成

$$\ln\gamma_3=\ln\gamma_{3,\mathrm{chem}}+\ln\gamma_{3,\mathrm{phys}} \tag{30}$$

因为$x_3 \ll 1$，每组分的“真实”摩尔分数可以由化学计量方式得到

$$\frac{z_1+2z_{11}+z_{12}}{z_2+z_{12}+2z_{22}}=\frac{x_1}{x_2} \tag{31}$$

$$\frac{z_1+2z_{11}+2z_{12}+z_2+2z_{22}}{z_3}=\frac{1-x_3}{x_3} \tag{32}$$

$$z_1+z_{11}+z_{12}+z_2+z_{22}+z_3=1 \tag{33}$$

对于$\ln\gamma_3$，其化学贡献$\ln\gamma_{3,\mathrm{chem}}$为

$$\ln\gamma_{3,\mathrm{chem}}=\frac{z_3}{x_3} \tag{34}$$

对于$\ln\gamma_3$，其物理贡献可由van Laar方程在三元体系中的应用得到

$$\frac{g^{\mathrm{E}}_{\mathrm{phys}}}{RT}=\frac{\sum 2a_{ij}x_i x_j v_i v_j}{\sum x_k v_k} \tag{35}$$

式中，a_{ij}为分子i和j相互间的作用力，为无量纲量。

其中

$$RT\ln\gamma_{i,\mathrm{phys}}=\left(\frac{\partial(n_{\mathrm{T}}g^{\mathrm{E}}/RT)}{\partial n_i}\right)_{T,\pi,n_j} \tag{36}$$

式中，n_i为组分i的物质的量；n_{T}为总的物质的量。

因此可得

$$RT\ln\gamma_{3,\mathrm{phys}}=v_3[\alpha_{31}\phi_1^2+\alpha_{32}\phi_2^2+\phi_1\phi_2(\alpha_{31}+\alpha_{32}-\alpha_{12})] \tag{37}$$

因为x_3较小，在这里，选取$\gamma_3=\gamma_3^\infty$。其中，γ_3^∞为溶质3在无限稀释时的活度系数。

如前所述，由实验数据得到纯组分的第二维里系数K_{11}和K_{22}；溶剂化常数K_{12}和物理相互作用系数α_{12}可以由二元溶剂汽液相平衡数据拟合得到。

为了得到物理相互作用系数α_{13}和α_{23}，需要由实验数据亨利常数$H_{3,1}$和$H_{3,2}$确定。$H_{3,1}$和$H_{3,2}$分别为在0.101325 MPa下，气体组分3在溶剂1和溶剂2的亨利常数。

对于气体组分3在溶剂1或者溶剂2的二元系统，再次假定

$$\ln\gamma_3^\infty=\ln\gamma_{3,\mathrm{chem}}^\infty+\ln\gamma_{3,\mathrm{phys}}^\infty \tag{38}$$

对于气体组分3在溶剂1($x_2=0$)的二元系统，化学贡献源于溶剂的缔合作用。

$$1+1 \rightleftharpoons 11$$

其化学计量为

$$\frac{z_1+2z_{11}}{z_3}=\frac{1-x_3}{x_3} \tag{39}$$

$$z_1+z_{11}+z_3=1 \tag{40}$$

$$RT\ln\gamma_{3,\mathrm{chem}}^\infty=\lim_{x_3\to 0}RT\ln\frac{z_3}{x_3}\ (x_2=0) \tag{41}$$

对于二元系统1-3，在0.101325 MPa下利用相平衡方程

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$f_3^G = f_3^L(x_2 = 0) \tag{42}$$

式中，f_3^G为0.101325 MPa；上角标L和G分别为液体和气体。

$$f_{3,\text{phys}}^L = \gamma_3^\infty x_3 f_3^0(x_2 = 0) \tag{43}$$

式中，f_3^L为溶质3在溶剂1的活度系数（x_2=0）；$H_{3,1}$为溶质3在溶剂1的亨利常数（x_2=0）；γ_3^∞为溶剂3在溶剂1为无限稀释时的活度系数；f_3^0为在0.101325 MPa下，组分3在标准状态下的逸度。

在此压力下

$$x_3 = 1/H_{3,1} \tag{44}$$

对于物理贡献，利用van Laar方程可得

$$RT\ln\gamma_{3,\text{phys}}^\infty = v_3\alpha_{13}(x_2 = 0) \tag{45}$$

类似地，对于溶剂3在溶剂2的溶解度，其化学贡献为

$$RT\ln\gamma_{3,\text{chem}}^\infty = \lim_{x_3\to 0} RT\ln\frac{z_3}{x_3}(x_1 = 0) \tag{46}$$

而物理贡献为

$$RT\ln\gamma_{3,\text{phys}}^\infty = v_3\alpha_{23}(x_1 = 0) \tag{47}$$

其中，亨利常数$H_{3,1}$和$H_{3,2}$由实验数据得到，从而算得物理相互作用系数α_{31}和α_{32}。

2 实验结果与讨论

为了验证该模型的准确性，将该模型用于计算氮气在丙酮和氯仿混合物的溶解度，温度为25℃，压力为0.101325 MPa，如图2所示。

为了得到定容混合压力π，在这里，取v_3等于$\bar{v}_3$，氮气在丙酮的偏摩尔体积$\bar{v}_3$取自Hildebrand等[23]的数据；同时，假设氮气在氯仿的偏摩尔体积与其在丙酮相同，都是50 cm^3·mol^{-1}。在计算过程中，发现当摩尔体积v_3偏差为15%时，对$\bar{v}_3$的计算结果影响非常小，并且其对氮气在混合物的溶解度x_3的计算结果影响亦非常小。

由Jumper等[24]的NMR实验数据，假设丙酮和氯仿混合物仅有单体和二聚体是合理的。

为了计算K_{11}和K_{22}，由Lemmon等[25]的研究得到，丙酮在25℃的第二维里系数B_{11}为−1986.2 cm^3·mol^{-1}。由Clechet[26]的研究得到，氯仿的第二维里系数B_{11}为−1300.0 cm^3·mol^{-1}。碰撞直径σ_{11}和σ_{22}取自文献[27]。由此可得，K_{11}=0.083和K_{22}=0.054。然而，由NMR光谱实验数据，K_{22}=0.16[24]。由Nitta等[28]的研究可以得到亨利常数$H_{3,1}$=181.9 MPa和$H_{3,2}$=196.1 MPa。由这些亨利常数，可以计算得到α_{31}=102.8 J·cm^{-3}和α_{32}=108.4 J·cm^{-3}。

利用上述计算模型，可以得到在25℃和0.101325 MPa下，氮气在丙酮和氯仿混合物的溶解度，如图2和表1所示；图中b取K_{11}=0.083、K_{22}=0.054、K_{12}=1.80，c取K_{11}=0、K_{22}=0、K_{12}=1.30。Nitta等[28]报道了氮气在这二元混合物中的溶解度。当K_{11}=0.083和K_{22}=0.054，计算值与实验值的标准偏差为

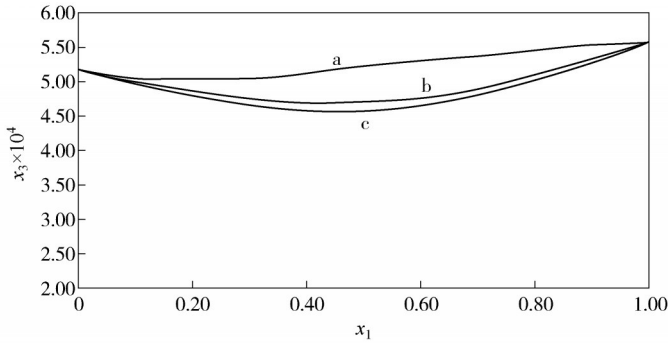

图2 氮气在丙酮和氯仿混合物的计算溶解度与文献值对比

Fig.2 Experimental and calculated solubility of nitrogen in acetone-chloroform mixtures

a—实验数据[28]；b—计算值，考虑溶液缔合作用；c—计算值，不考虑溶液缔合作用

表1 计算模型各参数及氮气（3）在丙酮（1）和氯仿（2）混合物中的计算溶解度与文献值偏差

Table 1 Parameters of model for calculating solubility of nitrogen (3) in mixtures of acetone (1) and chloroform (2)

计算模型	K_{11}	K_{12}	K_{22}	α_{31}/(J·cm^{-3})	α_{32}/(J·cm^{-3})	α_{12}/(J·cm^{-3})	x_3的标准偏差/%
缔合作用	0.083	1.80	0.054	102.8	108.4	9.0	6.08
缔合作用	0.083	1.80	0.16	102.8	104.4	6.5	5.45
缔合作用	0.16	1.80	0.16	100.1	104.4	5.3	4.74
无缔合作用	0	1.30	0	106.8	111.1	5.0	8.29

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

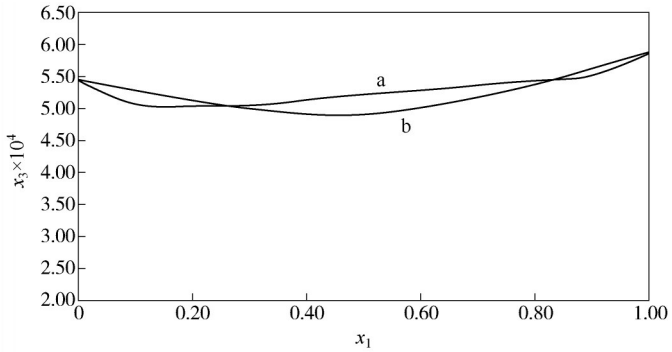

图3 考虑亨利常数的不确定性,氮气在丙酮和氯仿混合物中的计算溶解度与文献值对比

Fig.3 Experimental and calculated solubility of nitrogen in acetone-chloroform mixtures considering uncertainty for Henry's constants

a—实验值[28]; b—考虑溶剂的缔合作用和亨利常数存在-5%的偏差

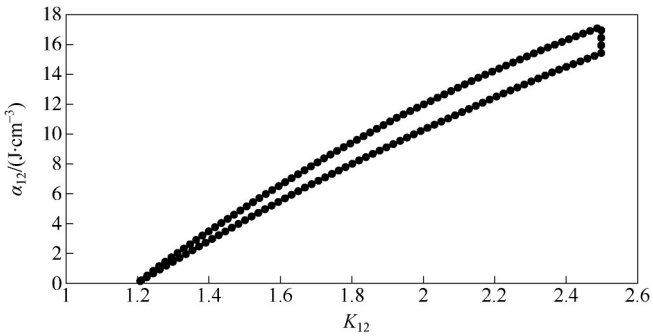

图4 由Apelblat等[30]的汽液相平衡实验数据拟合得到的参数K_{12}和α_{12}的关系

Fig.4 Parameters K_{12} and α_{12} fitted from experimental vapor-liquid equilibrium data of Ref.[30]

6.08%。从第二维里系数得到的缔合常数,其偏差较大;然而,目前尚无由NMR光谱实验数据得到的K_{22}。当K_{11}=0.083和K_{22}=0.16,计算值与实验值的标准偏差为5.45%。当K_{11}=K_{22}=0.16,计算值与实验值的标准偏差为4.74%。Nitta等[28]并没有报道其实验偏差。据实验室气体溶解度测量的经验表明,通常气体溶解度的不确定为2%~5%。因此,假设实验数据$H_{3,1}$和$H_{3,2}$的偏差为-5%,其偏差为3.35%,如图3所示,图中曲线b K_{11}=0.083、K_{22}=0.054、K_{12}=1.80、α_{12}=9.0 J·cm^{-3}。当忽略缔合作用(K_{11}= K_{22}=0),偏差为8.29%。

实验溶解度数据显示,在x_1=0.3时,存在最小值;而计算数据显示,在x_1=0.4时,存在最小值。据Kearns[29]报道,在丙酮和氯仿混合物中,可能存在更多的缔合化合物(12和112)。如果在模型计算中考虑这些化合物,则计算数值与实验数值偏差更大。

由于实验的偏差,很难利用二元溶剂混合物汽液相平衡实验数据拟合得到准确的K_{12}和α_{12}值[30]。并且,参数K_{12}和α_{12}间相互依赖性很高;从实验数据,可以拟合得到多组K_{12}和α_{12}数值,它们都可以很好地还原实验数据,如图4所示,在区域范围内的任意一点,都可以计算得到在偏差范围内的汽液相平衡数据。当选取区域内其中多组K_{12}和α_{12}进行计算,得到的这些溶解度x_3并没有明显的差异。

3 结 论

本文利用分子热力学,建立了气体在二元含有化学作用的混合溶液中溶解度的计算模型。利用该模型预测了常压(0.101325 MPa)下,25℃时,氮气在丙酮和氯仿混合物的溶解度,考虑亨利常数的不确定性,计算值与实验数值的平均相对偏差为3.35%,吻合良好。

参考文献

[1] Prausnitz J M, Lichtenthaler R N, de Azevedo E G. Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria[M]. New Jersey: Prentice Hall, 1999: 352-378.

[2] Harris H G, Prausnitz J M. Thermodynamics of solutions with physical and chemical interactions. Solubility of acetylene in

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

organic solvents[J]. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1969, **8**(2): 180-188.

[3] Kretschmer C B, Wiebe R. Thermodynamics of alcohol - hydrocarbon mixtures[J]. J. Chem. Phys., 1954, **22**(10): 1697-1701.

[4] 陈小鹏, 王琳琳, 邓双, 等. 氢气在松节油中高压平衡溶解度和体积传质系数[J]. 化工学报, 2003, **54**(5): 682-686.
Chen X P, Wang L L, Deng S, et al. Equilibrium solubility and volumetric mass transfer coefficient of H_2 in turpentine at high pressure[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2003, **54**(5): 682-686.

[5] 何潮洪, 侯虞钧, 吴兆立. 纯气体在非挥发性溶剂中溶解度的关联[J]. 化工学报, 1992, **43**(2): 178-183.
He C H, Hou Y J, Wu Z L. Correlation of solubility of pure gases in non-volatile solvents[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1992, **43**(2): 178-183.

[6] 何茂刚, 白里航, 刘思琦, 等. CO_2在正戊醇中的溶解度和体积传质系数[J]. 化工学报, 2017, **68**(5): 1780-1785.
He M G, Bai L H, Liu S Q, et al.Solubility and volumetric mass transfer coefficient of CO_2 in 1-pentanol[J]. CIESC Journal, 2017, **68**(5): 1780-1785.

[7] 胡冬冬, 包磊, 刘涛, 等. 超临界二氧化碳-共溶剂体系与聚醋酸乙烯酯相互作用[J]. 化工学报, 2018, **69**(2): 555-562.
Hu D D, Bao L, Liu T, et al. Interaction between supercritial carbon dioxide-cosolvent and poly(vinyl acetate) [J]. CIESC Journal, 2018, **69**(2): 555-562.

[8] 胡英, 徐英年, Prausnitz J M. 气体溶解度的分子热力学(Ⅰ): 气体在非极性溶剂中的Henry常数[J]. 化工学报, 1987, **38**(1): 22-38.
Hu Y, Xu Y N, Prausnitz J M. Molecular thermodynamics of gas solubility (Ⅰ): Henry constant of gas in non-polar solvent[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1987, **38**(1): 22-38.

[9] 沈家城, 李竞庆, 鲍祁, 等. 加压下二氧化碳在二甲基甲酰胺中的溶解度研究[J]. 化工学报, 1988, **39**(6): 716-722.
Shen J C, Li J Q, Bao Q, et al. Solubility of carbon dioxide in dimethylamine under pressure [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1988, **39**(6): 716-722.

[10] 孙婧元, 蒋浩, 蒋斌波, 等. 乙烯和丙烯在低聚物-正己烷溶液中的溶解度及体积传质系数测定[J]. 化工学报, 2009, **60**(9): 2153-2160.
Sun J Y, Jiang H , Jiang B B, et al. Solubility and volumetric mass transfer coefficient of ethylene and propylene in *n*-hexane solution of low molecular weight polyethylene [J]. CIESC Journal, 2009, **60**(9): 2153-2160.

[11] 王邵雷, 彭昌军, 李鲲, 等. 石英晶体微平衡法测定CO_2在聚合物中的溶解度[J]. 化工学报, 2003, **54**(2): 141-146.
Wang S L, Peng C J, Li K, et al. Measurement of solubilities of CO_2 in polymers by quartz crystal microbalance [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2003, **54**(2): 141-146.

[12] 王伟, 高强, 桂霞, 等. 二氧化碳在稠油中溶解度的测定与模型预测[J]. 化工学报, 2016, **67**(2): 442-447.
Wang W, Gao Q, Gui X, et al. Determination and model prediction of solubilities of CO_2 in heavy oil under high pressure [J]. CIESC Journal, 2016, **67**(2): 442-447.

[13] 伍艳辉, 于世昆, 段永超, 等. 基团贡献法预测含极性基团离子液体对气体的溶解选择性[J]. 化工学报, 2011, **62**(10): 2684-2690.
Wu Y H, Yu S K, Duan Y C, et al. Determination of gas selectivity of solution in RTILs with polar group by group contribution method [J]. CIESC Journal , 2011, **62**(10): 2684-2690.

[14] 邢潇, 赵志军, 汤志刚, 等. 离子液体[Bmim][NTf_2]对CO_2在碳酸二乙酯中溶解性能的强化[J]. 化工学报, 2017, **68**(2): 542-551.
Xing X, Zhao Z J, Tang Z G, et al. Solubility enhancement of CO_2 in diethyl carbonate by ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide [J]. CIESC Journal , 2017, **68**(2): 542-551.

[15] 徐英年, 胡英. 气体溶解度的分子热力学(Ⅲ): 气体在1—1价电解质溶液中的Henry常数[J]. 化工学报, 1987, **38**(2): 146-155.
Xu Y N, Hu Y. Molecular thermodynamics of gas solubility (Ⅲ): Henry constant of gas in 1-1 valence electrolyte solution [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1987, **38**(2): 146-155.

[16] 徐英年, 胡英, 刘国杰. 气体溶解度的分子热力学(Ⅱ): 气体在极性溶剂中的Henry常数[J]. 化工学报, 1987, **38**(2): 137-145.
Xu Y N, Hu Y, Liu G J. Molecular thermodynamics of gas solubility (Ⅱ): Henry constant of gas in polar solvent [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1987, **38**(2): 137-145.

[17] 姚善泾, 朱自强. 气体在含盐非水溶液中的溶解度——CO_2-$CuAlCl_4(C_6H_5CH_3)_n$体系的气-液平衡[J]. 化工学报, 1988, **39**(3): 327-334.
Yao S J, Zhu Z Q. Solubility of gases in salt-containing non-aqueous solutions - gas-liquid equilibrium of the system CO_2-$CuAlCl_4(C_6H_5CH_3)_n$ [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1988, **39**(3): 327-334.

[18] 张光旭, 吴元欣, 马沛生, 等. CO等气体在苯酚中的溶解度的测定及关联[J]. 化工学报, 2005, **56**(11): 7-13.
Zhang G X, Wu Y X, Ma P S, et al. Measurement and correlation of solubility of carbon monoxide and other gases solubility in phenol [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2005, **56**(11): 7-13.

[19] 郑硍, 董立户, 陈健, 等. CO_2捕集的吸收溶解度计算和过程模拟[J]. 化工学报, 2010, **61**(7): 1740-1746.
Zheng Q, Dong L H, Chen J, et al. Absorption solubility calculation and process simulation for CO_2 capture [J]. CIESC Journal, 2010, **61**(7): 1740-1746.

[20] 左有祥, 郭天民. 单个气体在单盐水溶液中的溶解度[J]. 化工学报, 1991, **42**(3): 318-327.
Zuo Y X, Guo T M. Solubility of a gas in a single salt aqueous solution [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1991, **42**(3): 318-327.

[21] Dolezalek F. On the theory of binary mixture and concentrated solutions[J]. Z. Phys. Chem., Stoechiom Verwandtschaftsl, 1908, **64**(6): 727-747.

[22] Prausnitz J M. Regular solution theory for gas-liquid solutions[J]. AIChE Journal, 1958, **4**(3): 269-272.

[23] Hildebrand J H, Scott R L. The Solubility of Nonelectrolytes[M]. New York: Dover Publications, 1964: 156.

[24] Jumper C F, Emerson M T, Howard B B. Self-association constant of chloroform from NMR chemical shifts[J]. The Journal of Chemical Physics, 1961, **35**(5): 1911-1912.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[25] Lemmon E W, Span R. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2006, **51**(3): 785-850.

[26] Clechet P. Application to the binary mixtures: the system dimethyl sulphoxide-chloroform at 20, 25, 35, 45, and 55°C[J]. Bulletin de la Societe Chimique de France, 1971: 2866-2871.

[27] Blanks R F, Prausnitz J M. Volumetric properties of gas mixtures containing one or more polar components[J]. AIChE Journal, 1962, **8**(1): 86-92.

[28] Nitta T, Nakamura Y, Ariyasu H, et al. Solubilities of nitrogen in binary-solutions of acetone with cyclohexane, benzene, chloroform and 2-propanol[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1980, **13**(2): 97-103.

[29] Kearns E R. Thermodynamic studies of the system: acetone-chloroform (Ⅱ): The relation of excess mixing functions to association complexes[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1961, **65**(2): 314-316.

[30] Apelblat A, Tamir A, Wagner M. Thermodynamics of acetone-chloroform mixtures[J]. Fluid Phase, 1980, **4**(3/4): 229-255.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net