

链烷烃的内压与分子连通指数*

张国政 英徐根 刘国杰

(华东理工大学化学系, 上海 200237)

摘要 测定了 2-甲基戊烷、3-甲基戊烷和正己烷在 293.15–318.15K 温度范围的热压力系数。一个根据对应状态原理建立的模型被用来描述链烷烃的内压, 它们的模型参数能很好地用分子连通指数关联。用这种方法能预测各种链烷烃从三相点到临界点广阔温度范围的内压。

关键词: 链烷烃, 内压, 分子连通指数

在液体和溶液的理论研究中, 内压具有重要作用。Barton^[1] 和 Dack^[2] 曾分别作过专题评述。内压 $(\partial U/\partial V)_T$ 在热力学上有明确的定义, 它是分子间作用力的量度, 且可通过热力学状态方程

$$(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p \quad (1)$$

由精确测定热压力系数 $(\partial p/\partial T)_V$ 得到。作为石油的重要成分——链烷烃的内压, 文献已有所报导, 但多为直链烷烃。支链烷烃的内压却报导不多, 除了 Few 和 Digby^[3] 测定了广阔温度范围内 2,2-二甲基丙烷的内压和 Allen 等^[4] 报导了若干 C₇ 和 C₈ 支链烷烃在 293.15K 温度的内压外, 碳原子数更多的支链烷烃未见有文献报导。故发展一种能准确预测各种链烷烃内压的方法是很必要的。为此, 本工作首先测定了三种己烷异构物在 293.15–318.15K 的热压力系数, 然后, 利用分子连通指数建立了一种能预测各种温度下链烷烃内压的方法。

1 热压力系数的测定

(1) **试剂** 2-甲基戊烷、3-甲基戊烷分别为瑞士 Fluka 公司和德国 Carl Roth 公司产品, 没作进一步的处理。正己烷为国产分析纯试剂, 经高效精馏柱切割, 截取沸点恒定的中间馏分, 再经 5A 分子筛干燥处理。

(2) **测定装置** 三种己烷异构物的热压力系数由直接法测定, 即在保持恒容的条件下, 直接测定液体压力随温度的变化率。实验装置及测定步骤已在前文^[5] 详细介绍。考虑到温度和压力对玻璃容器恒容条件的影响, 测得的热压力系数观察值 γ_{obs} 均经下式^[6] 校正:

$$\gamma = \gamma_{\text{obs}}[1 + \alpha_g/\alpha - \gamma_{\text{obs}}\kappa_{T,g}/\alpha] \quad (2)$$

式中 α 是被测液体的热膨胀系数, α_g 是玻璃的热膨胀系数, $\kappa_{T,g}$ 是玻璃的恒温压缩系数。

(3) 测定结果 表 1 是实验测得三种己烷异构物的热压力系数及内压. 图 1 是测得的正己烷热压力系数与文献 [7] 和 [8] 测定结果的比较, 它们之间非常接近, 说明了本工作测定结果的可靠.

表 1 三种己烷异构物的热压力系数和内压

Table 1 Thermal pressure coefficients and internal pressures for three isomeric hexanes

T/K	$V_m/cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\gamma/MPa \cdot K^{-1}$	p_i/MPa
n-hexane			
297.54	131.45	0.821	244.3
300.18	131.93	0.808	242.5
308.89	133.56	0.761	235.1
313.22	134.40	0.738	231.2
318.83	135.51	0.711	226.7
322.84	136.33	0.689	222.4
2-methylpentane			
291.09	131.63	0.800	232.9
296.88	132.71	0.765	227.1
302.22	133.73	0.740	223.6
307.67	134.80	0.713	219.4
311.93	135.65	0.692	215.9
3-methylpentane			
293.96	129.92	0.820	241.0
297.25	130.51	0.805	239.3
305.43	132.02	0.760	232.1
309.55	132.79	0.737	228.1
311.54	133.17	0.729	227.1
318.23	134.48	0.693	220.5

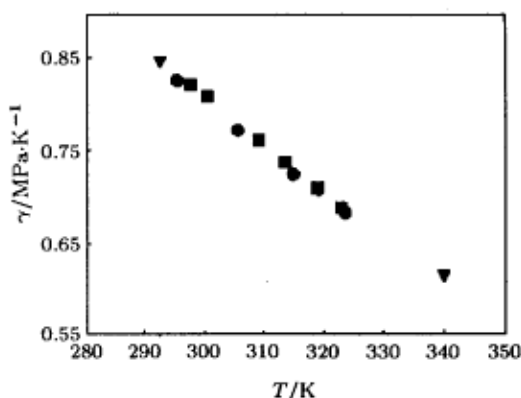


图 1 正己烷的热压力系数

Fig.1 Thermal pressure coefficients of n-hexane

● Ref[7], ▼ Ref[8], ■ this work

2. 链烷烃的内压与特性常数

在流体 pVT 关系的研究中, 对应状态原理是一个重要的工具, 它表明流体的对比参数间存在函数关系:

$$F(T_r, p_r, V_r) = 0 \quad (3)$$

基于液体的等容线是一条很好的直线, 它可表示为如下对比形式:

$$p_r = T_r \phi(V_r) - \theta(V_r) \quad (4)$$

式中 $\phi(V_r)$ 和 $\theta(V_r)$ 都是对比体积的函数. 由此可得

$$\left(\frac{\partial p_r}{\partial T_r} \right)_{V_r} = \frac{T_c}{P_c} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_r} = \phi(V_r) \quad (5)$$

李鸿仪和刘国杰^[9]曾指出, 液体的 $\phi(V_r)$ 可表示为如下形式:

$$\phi(V_r) = A \exp(B/V_r) \quad (6)$$

故

$$\gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_r} = A \frac{P_c}{T_c} \exp(BV_c/V_m) \quad (7)$$

式中 A 和 B 是液体的两个特性常数. 对于一般的正常液体, $AB = 0.569/Z_c$, Z_c 为临界压缩因

子. 若令 $B = b/V_c$, 则 $A = 0.569RT_c/(bp_c)$, 故可得液体的内压为

$$p_1 \approx T\gamma = \frac{0.569RT}{b} \exp\left(\frac{b}{V_m}\right) \quad (8)$$

式中 b 也是仅与液体本性有关的特性常数. 由式 (8) 可见, 它可由任一温度下, 内压及摩尔体积的实验值来确定. 表 2 第 2 列中 b 的实验值就是这样得到的. 表中 V_m 是 293.15K 时链烷烃的摩尔体积实验值, 它和第 4 列内压实验值均取自于表中指出的文献. 因此, 若能找到一种预测链烷烃特性常数 b 的方法, 就能由式 (8) 预测任意温度下液体的内压.

表 2 特性常数 b 和 293.15K 时内压的计算值

Table 2 Characteristic constant b and calculated values of internal pressure at 293.15K

Alkane	$b/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		$V_m/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	p_i/MPa		error%	Source of data(Ref.)
	cal.	exp.		cal.	exp.		
5	511.7	511.7	115.2	230.1	230.1	0.0	[4]
2M-4	507.3	518.0	116.4	213.9	229.2	-6.6	[4]
22MM-3	520.1	518.2	122.3	187.6	185.3	1.2	[3]
6	616.1	617.7	130.7	250.9	246.8	-1.7	This work
22MM-4	603.3	603.2	132.7	216.7	216.4	0.1	[11]
23MM-4	602.9	604.2	130.2	235.9	237.2	-0.5	[10]
2M-5	612.5	610.0	132.0	234.5	231.0	1.5	This work
3M-5	604.7	604.4	129.8	241.8	241.8	0.0	This work
7	723.3	717.2	146.6	266.1	257.7	3.2	[4]
223MMM-4	695.2	694.3	145.2	239.5	238.3	0.5	[4]
23MM-5	701.4	702.7	144.1	257.0	258.9	-0.7	[4]
33MM-5	702.0	699.3	144.5	254.4	250.6	1.5	[4]
3E-5	704.8	704.8	143.5	267.4	267.4	0.0	[4]
2M-6	718.1	716.7	147.6	250.4	248.6	0.7	[4]
3M-6	710.4	708.9	145.9	254.7	252.1	1.0	[4]
22MM-5	715.8	711.8	148.7	238.6	233.6	-2.1	[4]
24MM-5	713.8	712.8	148.6	236.9	235.7	0.5	[4]
8	828.3	823.4	162.6	272.9	266.5	2.4	[4]
233MMM-5	791.4	787.9	157.3	268.2	263.5	1.8	[4]
223MMM-5	797.4	795.4	159.5	258.0	255.3	1.1	[4]
234MMM-5	798.2	797.3	158.8	264.7	263.5	0.4	[4]
33ME-5	795.7	797.6	157.0	276.7	279.7	-0.8	[4]
23ME-5	805.9	801.2	158.8	275.3	268.8	2.4	[4]
34MM-6	801.8	805.9	158.8	269.7	275.3	-2.0	[4]
33MM-6	806.8	807.6	160.8	259.4	260.6	-0.5	[4]
3E-6	814.9	810.5	160.0	277.3	271.1	2.2	[4]
23MM-6	808.3	813.7	160.3	265.6	272.9	-2.7	[4]
224MMM-5	814.1	813.9	165.1	233.9	235.7	-0.8	[4]
24MM-6	813.1	815.6	163.0	250.4	253.3	-1.2	[4]
3M-7	817.0	817.9	161.8	264.7	265.9	-0.4	[4]
2M-7	823.1	819.1	163.6	258.0	253.0	2.0	[4]
22MM-6	817.1	821.2	164.2	246.0	250.9	-2.0	[4]
25MM-6	817.9	824.7	164.6	243.9	252.1	-3.2	[4]
9	933.3	934.0	178.8	275.6	276.4	-0.3	[4]
10	1038.3	1043.1	194.9	275.0	280.5	-2.0	[4]

M-methyl, E-ethyl, for example; 23ME-5 stands for 2-methyl-3-ethylpentane

3 特性常数 b 与拓扑指数

近几十年来, 拓扑指数已被广泛用来预测物质的性质^[12]. 这种方法建筑在图论的基础上. 它将分子的结构看作二维的连通图 (亦称化学图), 并忽视其键长和键角, 仅注重分子中原子连接的拓扑特征. 这种方法的关键在于将化学图转换成一个或一组特征数 (亦称拓扑指数), 分子的结构与物性间的相关就依赖这些拓扑指数. 迄今, 文献报导的拓扑指数已达 120 多种, 但广泛应用的并不多. Seybold 等^[13] 通过对 74 种链烷烃 8 种不同的物理性质, 对已有的几组最常用的拓扑指数进行了关联和比较, 发现 Randic 分子连通指数关联效果最佳. 本文便选用这组拓扑指数来关联链烷烃的特性常数 b .

分子连通指数由 Randic 于 1975 年提出^[14], 后经 Kier 和 Hall 等人^[15] 发展, 是一组以拓扑学上的概念为基础的拓扑指数. 它们由下式定义之

$$\begin{aligned} {}^0\chi &= \sum(\delta_i)^{-1/2} \\ {}^1\chi &= \sum(\delta_i\delta_j)^{-1/2} \\ {}^2\chi &= \sum(\delta_i\delta_j\delta_k)^{-1/2} \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \quad (9)$$

式中 δ_i 是碳原子 i 的度, 即与碳原子 i 连接的碳-碳键数目. 在文献^[15] 的附录中有各种链烷烃的分子连通指数值.

下式是将表 2 中 35 种链烷烃的特性常数 b 的实验值与分子连通指数回归的结果:

$$b/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} = 19.103 + 108.678^1\chi + 46.563^2\chi - 7.1592^3\chi_p - 4.3810^3\chi_c \quad (10)$$

$$n=35, s=3.8, r^2=0.9990$$

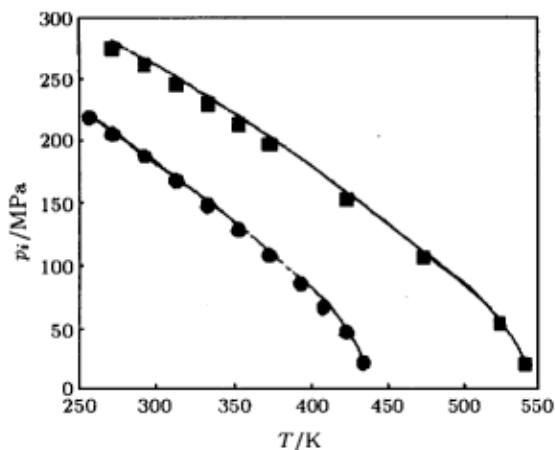


图 2 内压与温度之间的关系

Fig.2 Relationship between internal pressure and temperature

- 2,2-dimethylpropane, Ref.[3],
- n-heptane, Ref.[16],
- Calculated values of this work

式中 χ 的下标 p 表示路径 (path), 下标 c 表示簇 (cluster); n 、 s 、 r 分别表示回归的链烷烃数目, 标准误差和相关系数. 表 2 第 2 列中 b 的计算值即由式 (10) 计算得到. 由此可见, 除 2-甲基丁烷外, 用 Randic 连通指数来描述链烷烃的特性常数 b 是相当满意的.

4 链烷烃内压的预测

根据链烷烃的分子结构, 由式 (9) 就可得到一组分子连通指数, 将其代入式 (10) 即可计算出特性常数 b , 再由式 (8) 便可预测出该链烷烃在各个温度或密度下的内压. 表 2 第 4 列内压的计算值就是预测的结果. 它们与内压实验值的误差, 见表中第 5 列. 由此可见结果是满意的. 除 2-甲基丁烷误差较大, 其它链烷烃的相对误差都在 3.2% 以下, 平均相对误差仅为 1.4%, 在实验误差范围之内. 表中 2-甲

基丁烷的误差较大,可能与内压的实验数据质量有关.如果去掉这一点,回归结果会更佳.

图 2 是本职工作对 2,2-二甲基丙烷和正庚烷在室温到临界温度范围内内压的预测结果及与文献值的比较.它们的特性常数 b 已由表 2 列出,由图可见结果相当满意.

表 3 是本职工作对 35 个壬烷异构物内压的预测值.除了正壬烷以外,它们的实验值迄今尚未见文献报导.

表 3 293.15K 时壬烷异构物内压的预测值

Table 3 Predicted values of internal pressure for nonanes at 293.15K

nonane	$b/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_m/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	p_i/MPa	nonane	$b/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_m/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	p_i/MPa
9	928.4	178.7	275.6	33MM-7	911.6	176.9	263.2
4E-7	922.1	175.7	286.2	234MEM-5	905.0	173.8	279.7
3E-7	919.8	176.4	277.2	234MMM-6	898.9	173.5	274.4
4M-8	924.5	178.2	269.0	233MME-5	890.9	170.9	285.6
3M-8	922.0	178.0	267.6	22MM-7	922.1	180.5	248.8
2M-8	928.1	179.8	261.0	334MMM-6	893.5	172.1	279.4
34ME-6	906.5	172.8	290.0	235MMM-6	909.3	177.7	254.8
33EE-5	896.8	170.2	300.5	223MME-5	903.5	174.5	271.8
23ME-6	913.0	175.4	276.4	233MMM-6	900.4	173.8	274.0
34MM-7	909.1	175.3	272.3	223MMM-6	904.7	175.9	262.7
24ME-6	915.8	177.4	264.5	244MMM-6	908.6	177.2	243.5
35MM-7	911.9	177.4	259.9	224MMM-6	912.9	179.2	247.6
33ME-6	904.5	173.1	285.2	225MMM-6	916.8	181.3	237.3
23MM-7	913.2	176.7	267.0	2334MMMM-5	885.9	169.9	287.6
24MM-7	920.5	179.1	257.0	2234MMMM-5	895.1	173.6	269.2
25MM-7	916.8	179.4	250.9	2233MMMM-5	886.1	169.5	291.7
26MM-7	923.0	180.9	246.9	2244MMMM-5	914.4	178.3	256.2
44MM-7	915.8	176.9	268.3				

5 结论

综上所述,将链烷烃的特性常数 b 与 Randic 连通指数相关联是预测内压的有效途径.这种方法能预测从三相点到临界点广阔温度范围内各种链烷烃的内压.

参 考 文 献

- 1 Barton A F M. *J. Chem. Educ.*, 1971, 48:156
- 2 Dack M R. *J. Chem. Soc. Rev.*, 1975, 4:211
- 3 Few G A, Rigby M. *J. Phys. Chem.*, 1975, 79:1543
- 4 Allen G, Gee G, Wilson G. *Polymer*, 1960, 1:456
- 5 Li Jimin (李继敏), Liu Guojie (刘国杰), et al., *Huaxue Xuebao (化学学报)*, 1995, 53:1
- 6 Westwater W, Frantz H W, Hildebrand J H. *Phys. Rev.*, 1928, 31:135

- 7 Dunlap R D, Scott R L. *J. Phys. Chem.*, 1962, 66:631
- 8 Orwoll R A, Flory P J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89:6814
- 9 Lee Hongyi, Liu Guojie. *Chinese J. Chem. Eng.*, 1994, 2:49
- 10 Ewing M B, Marsh K N. *J. Chem. Thermodyn.*, 1974, 6:35
- 11 Van H T, Patterson D. *J. Solution Chem.*, 1982, 11:793
- 12 Rouvray D H. *Sci. Amer.*, 1986, 255(9):36
- 13 Needham D E, Wei I C, Seybold P G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110:4186
- 14 Randic M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97:6609
- 15 Kier L B, Hall L H. *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research*, New York: Academic, 1976
- 16 Rowlinson J S, Swinton F L. *Liquids and Liquid Mixtures*, 3rd ed. London: Butterworth, 1982

Internal Pressure and Molecular Connectivity Indices for Alkanes*

Zhang Guozheng Ying Xugen Liu Guojie

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

Abstract The thermal pressure coefficients of 2-methylpentane, 3-methylpentane and *n*-hexane over the temperature range of 293.15~318.15K have been measured. A model based on corresponding state principle is used to describe internal pressures of alkanes. The parameters of the model are well correlated with molecular connectivity indices. It is shown that this method can be used to predict internal pressures of various alkanes over wide temperature range from triple point to critical point.

Keywords: Alkane, Internal pressure, Molecular connectivity indices

Received 1997-08-14, revised 1997-11-26. Correspondent: Liu Guojie. * The Project Supported by NSFC