

# 图论法预测链烯烃的 常沸点汽化热<sup>\*</sup>

蒋登高 安红钢

(郑州工学院) (张掖师专)

**摘 要:** 本文以图论法为基础, 提出了一个预测链烯烃常沸点汽化热的关系式, 应用该式预测了 25 种链烯烃的常沸点汽化热, 与实验值相比较的总绝对平均偏差为 1.20%。

**关键词:** 图论法, 汽化热。

**中图分类号:** TQ01

汽化热是工程设计和科学研究中的一种重要的基础数据。关于纯物质常沸点汽化热的估算, 目前常用的方法是对应状态法, 如 Chen 法<sup>[1]</sup>, Riedel 法<sup>[2]</sup>, Vetere<sup>[3]</sup>, 以及近年由张克武<sup>[4]</sup>, 王福安<sup>[5]</sup>和蒋登高<sup>[6]</sup>提出的计算方法等。但是这些方法都需用临界参数等基础数据进行计算。本文试图从图论的观点出发来研究汽化热, 开发一种由分子结构预测异构链烯烃常沸点汽化热的新方法。

## 1 图论法预测汽化热的理论基础

图论法的基本原理是将物质的分子结构看作原子间的某种特定的连通图, 然后通过选择能够表示连通图相应特征的拓扑指数与物质的某种性质相关联, 从而达到由物质的分子结构来预测物性的目的。

按照液体分子运行论<sup>[7]</sup>汽化热是液体中具有达到一定高能量的运动分子挣脱液面, 克服液体分子间引力所需的能量。因此, 汽化热的数值应取决于液体分子间引力的大小, 而分子间引力又与分子的结构密切相关, 这一点可以从同分异构物的汽化热显著不同得到确切的证明(见表 1)。这样, 图论法预测纯物质的汽化热就有了一定的理论依据。

---

\* 收稿日期: 1993-03-29

表1 同分异构物汽化热实验值的比较

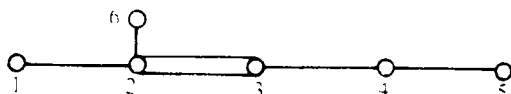
液体物质	M (分子量)	$(\Delta H_b)_e$ (汽化热)
2-甲基—1—丁烯	70.13	25515
3-甲基—1—丁烯		24117
2, 3-二甲基—1—丁烯	84.15	27425
3, 3-二甲基—1—丁烯		25666
1—庚烯	98.18	31109
2,3,3—三甲基—1—丁烯		28890

\*  $(\Delta H_b)_e$  的单位为 J/mol, 其值来自文献[9], 以下同。

## 2 新关系式的提出

按照图论法的基本原理, 要预测链烯烃的常沸点汽化热, 就应首先解决它们的分子结构连通图和能够表示连通图相应特征的拓扑指数。

关于链烯烃的分子结构连通图通常可由碳原子骨架图来表示。例如, 对 2-甲-2-戊烯, 其连通图为



图中圆圈表示碳原子, 圆圈间的连线表示碳—碳键。这样, 问题的关键就在于如何选择一个表示连通图相应特征的拓扑指数与其汽化热相关联。

早在 1947 年 Wiener<sup>[8]</sup> 在研究饱和烷烃的沸点与分子结构间的关系时所提出的表征分子紧密度的结构参数——路程数, 亦称 Wiener 数, 作为连通图的拓扑指数, 以符号 W 表示。这一拓扑指数可以从相应连通图的下述距离矩阵中得到。

$$D = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} & \cdots & D_{1n} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} & \cdots & D_{2n} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} & \cdots & D_{3n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ D_{n1} & D_{n2} & D_{n3} & \cdots & D_{nn} \end{bmatrix} \quad (1)$$

式中  $D_{ij}$  表示碳原子 i 与碳原子 j 间碳—碳键的数目, n 是圆圈的总数, 即链烯烃的碳原子数。所谓 Wiener 数就是这个矩阵中所有矩阵元之和的一半。例如, 2-甲基-2-戊烯的距离矩阵为

$$D = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 3 & 4 & 5 & 2 \\ 1 & 0 & 2 & 3 & 4 & 1 \\ 3 & 2 & 0 & 1 & 2 & 3 \\ 4 & 3 & 1 & 0 & 1 & 4 \\ 5 & 4 & 2 & 1 & 0 & 5 \\ 2 & 1 & 3 & 4 & 5 & 0 \end{bmatrix}$$

因此,  $W = 41$ 。

根据 *Wiener* 数的概念, 己烯部分异构物的分子结构连通图和 *Wiener* 数如表 2 所示。

表 2 己烯部分异构物的连通图和 *Wiener* 数

链烯烃	连通图	W	链烯烃	连通图	W
1-己烯		40	3-甲基-2-戊烯		39
2-己烯		43	2,3-二甲基-1-丁烯		34
2-甲基-2-戊烯		41	3,3-二甲基-1-丁烯		33

由表 2 可以看出, 不同分子结构的链烯烃, 其  $W$  值是不同的。同时, 我们知道不同结构分子间的作用力一般是不同的。因此, 不同分子结构的物质汽化时所需的能量一般也就不同, 亦即汽化热不同。由此我们设想, 如果能够找到  $W$  和  $\Delta H[b]$  之间的某种特定关系, *Wiener* 数就可以用来作为表征物质汽化热的拓扑指数。

根据上述基本推理, 纯物质汽化热与 *Wiener* 数之间应该存在某种关系。于是我们根据文献 [9] 中的数据, 在表 4 中列出了从丙烯到辛烯的 25 种链烯烃的常沸点汽化热和  $W$  值。由于文献 [9] 中对  $n > 8$  的链烯烃只报道了 1- 烯的汽化热数据, 故没收入表内。

整理表 4 中的文献数据发现, 对于具有相同碳原子数的一族链烯烃异构物, 它们的常沸点汽化热  $\Delta H[b]$  与 *Wiener* 数的对数  $\log W$  之间呈如下直线关系:

$$\Delta H_b = \frac{\Delta H_b^o}{\log W_o} \log W \quad (2)$$

式中  $\Delta H_b^o$  和  $\log W_o$  分别为具有相同碳原子数的 1- 烯的常沸点汽化热和 *Wiener* 数的对数。

在用式 (2) 对表 4 中链烯烃的常沸点汽化热进行预测时, 考虑到异构烯分子结构中异构因素对汽化热的影响, 为了提高预测的精确度, 作者在式 (2) 中引入了一个异构参数  $K$ ,

即

$$\Delta H_h = \frac{K\Delta H_h^o}{\log W_o} \log W$$

(3)

$$K = 1 - \sum S_i$$

(4)

式中 $S_i$ 对不同异构因素的取值见表3。

表 3 异构烯分子结构中  $S_i$  的取值

主链	异构因素				
	构造异构			立体异构	
	一个 -CH <sub>3</sub>	二个 -CH <sub>3</sub>	2-烯	顺构	反构
奇数碳上	S <sub>1</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>6</sub>
	-0.01430	0.03410	-0.01368	0	0.00954
偶数碳上	S <sub>2</sub>				
	-0.00985				

式(3)即为本文提出的预测异构烯常沸点汽化热的关系式。由此可以看出，只要知道 1-烯的常沸点汽化热，就可以很方便地预测与其具有相同碳原子数的异构烯的常沸点汽化热。

3 数据验算结果与结论

根据本文提出的方程式 (3)，预测了表 4 中 25 种链烯烃的常沸点汽化热，与文献[9]实验值相比较，总的绝对平均偏差为 1.20%。绝对平均偏差 AAD 和相对偏差△分别按下式计算：

$$AAD = \frac{1}{N} \sum \frac{(\Delta H_h)_c - (\Delta H_h)_e}{(\Delta H_h)_e} \times 100$$

$$\Delta = \frac{(\Delta H_h)_c - (\Delta H_h)_e}{(\Delta H_h)_e} \times 100$$

式中 $(\Delta H_h)_e$ 和 $(\Delta H_h)_c$ 分别为常沸点汽化热的实验值和预测值，N 为验算数据点数。本文预测值与文献诸计算法的结果比较见表 4。由表 4 可以看出，本法与其他二种对应状态法相比，其预测的准确度是令人满意的。如果考虑到本法无需临界参数等物性辅助参数，本法的优点是显而易见的。

表 4 链烯经常沸点汽化热预测结果的比较

链烯烃	W	logW	实验值[9]	本文 预测值	$\Delta$		
					本文	chen[1]	王福安[5]
1-丙烯	6	0.78	18422	18422	0	0.30	0.48
1-丁烯	12	1.08	21931	21931	0	0.73	1.08
2-丁烯(顺)	14	1.15	23363	23671	1.32	-0.47	-0.44
2-丁烯(反)	14	1.15	22773	23445	2.95	1.34	1.39
1-戊烯	24	1.38	25214	25214	0	5.17	4.71
2-戊烯(顺)	26	1.41	26127	26114	-0.05	-0.30	0.10
2-戊烯(反)	26	1.41	26085	25868	-0.83	-0.19	0.18
2-甲基-1-丁烯	22	1.34	25515	24724	-3.10	0.95	-0.24
2-甲基-2-丁烯	24	1.38	26324	25807	-1.96	1.31	1.63
3-甲基-1-丁烯	22	1.34	24117	24833	2.97	0.88	3.17
1-己烯	40	1.60	28304	28304	0	0.22	0.98
2-己烯(顺)	43	1.63	29141	29229	0.30	-2.88	0.02
2-己烯(反)	43	1.63	28932	28950	0.06	-1.87	-1.06
2-甲基-2-戊烯	41	1.61	29016	29151	0.46	-3.35	-2.41
3-甲基-2-戊烯(顺)	39	1.59	28848	28914	0.23	-2.41	-1.51
3-甲基-2-戊烯(反)	39	1.59	29309	28644	-2.27	-2.61	-1.80
4-甲基-2-戊烯(顺)	40	1.60	27592	28970	4.99	0.71	1.60
4-甲基-2-戊烯(反)	40	1.60	27969	28697	2.60	0.05	0.92
2,3-二甲基-1-丁烯	34	1.53	27452	27719	1.09	-2.07	-0.97
2,3-二甲基-2-丁烯	38	1.58	29656	29020	-2.14	-1.66	-1.08
3,3-二甲基-1-丁烯	33	1.52	25666	25971	1.19	-4.64	-2.85
1-庚烯	62	1.79	31109	31109	0	-0.44	0.62
2,3,3-三甲基-1-丁烯	48	1.68	28890	28489	-1.39	-4.29	-2.39
1-辛烯	91	1.96	33789	33789	0	1.06	2.15
2-辛烯(反)	96	1.98	34333	34275	-0.17	-1.06	-0.02
总的绝对平均偏差 AAD					1.20	1.64	1.35

众所周知，随着碳原子数的增多，链烯烃异构物的数目将急剧增大。要想实验分离和提纯所有链烯烃的异构物，并且准确测定它们的常沸点汽化热，几乎是不可能的。但是，目前 2—18 个碳的 1—烯的常沸点汽化热文献[9]中已有报道，这便有可能根据式 (3) 预测出它们数以万计的所有异构物的常沸点汽化热。特别是对没有临界参数等物性辅助参数的异构烯，其预测的简便性和实用性是文献[1—6]所提出的各种计算方法难以达到的。

总之，本文不仅扩展了图论法对研究物性的认识，而且也为工程提供了一种预测异构链烯烃汽化热的新途径。

## 参 考 文 献

- 1 Chen. N., H., J. Chem. Eng. Data., 10, 207(1965).
- 2 Riedel, L., Chem. Eng. Tech., 26, 679(1954).
- 3 Vetere, A., New Generalized Correlations for Enthalpy of Vaporization of Pure Compounds. Laboratory Research Chemical Industrial, Snam PROGETTI, San Donato Milan, 1973.
- 4 张克武. 化工学报. 1. 77(1982).
- 5 王福安等. 化工学报. 4. 489(1989).
- 6 蒋登高. 周华东. 郑州工学院学报 1. 112(1991).
- 7 Каблуков, и. А., Изр. Физическая и Коллоидная химия. Сельхозгиз, 1949.
- 8 Wiener. H., J. Am. Chem. Soc., 69, 17(1947).
- 9 Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K., "The Properties of Gases and Liquids," 3rd ed, McGraw Hill, Book Co, 1977.

## Prediction of Vaporization Heat for Alkenes at Normal Boiling Point by Graph Theory Method

Jiang Denggao      An Honggang

(Zhenzhou Institute of Technology) (Zhangye Training School of Teachers)

**Abstract:** In this paper, based on the graph theory method, an equation was proposed for the prediction of vaporization heat of alkenes at normal boiling point. The equation was used to predict the vaporization heat of twenty-five kinds alkenes at normal boiling point. The total absolute mean deviation is 1.2% by contrasting the calculating results with the experiment results.

**Keywords:** graph theory method, vaporization heat.