

文章编号:1671-6833(2004)03-0001-05

# 戊酮-2 与脂肪醇系列溶液的超额焓模型

王福安, 陈海松, 宋建池, 王郑昌, 任保增

( 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

**摘 要:** 超额焓是现代科学研究和工程设计的重要基础数据, 目前尚难以准确地预测. 作者曾指出, 溶液的性质取决于组成溶液的所有分子间的有机联系和相互制约, 这种协同作用不是同种分子间或异种分子间个体相互作用的简单叠加, 而是表现出一种整体的复杂的协同性行为. 与纯液体相比, 溶液的组成和性质之所以特殊, 在于分子交互组成特殊的群聚体, 在于分子间作用力特殊的协同作用. 据此, 构成超额焓的三系数模型. 在此基础上, 用 Wener 指数定量表征模型关键参数, 建立了戊酮-2 与 C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub> 脂肪醇组成的系列溶液超额焓的双参数模型, 用实验数据进行了检验. 结果表明, 新模型计算值接近作者提出的三参数模型计算值, 稍优于刘国杰提出的三参数模型计算值.

**关键词:** 超额焓; Wener 指数; 分子热力学模型

**中图分类号:** TQ 013.1

**文献标识码:** A

## 0 引言

超额焓是现代化学工程设计、科学研究、分子热力学和溶液理论研究的重要基础数据, 其实验测定、关联、推算和理论研究相当活跃. 对于简单的小分子溶液, 可由计算机模拟、微扰理论和状态方程来预测, 而对于最有工程实用价值的大多数真实溶液, 尚缺乏可靠的理论预测模型. 近年研究较多的是一些改进的 UNFAC 模型, 但难用于缔合体系, 特别是对组分均有自缔合、不同组分分子间又有交叉缔合的酮-醇体系. 较准确的仍然是一些经验的或半理论的关联模型, 目前广泛应用的是 Redlich-Kister 方程和 SSF 方程, 但二者均是项数待定的多项式, 需经验试探. 方程形式固定的是刘国杰等<sup>[1,2]</sup>提出的三参数方程, 但该方程除含 3 个待定参数外, 还需已知溶液的摩尔体积. 无此要求的是作者<sup>[3]</sup>提出的分子热力学模型, 但原模型的 3 个待定参数  $a, b, g$  需由实验数据用逐步逼近法寻优确定, 特别关键的是确定参数  $g$ , 且有时需要多次寻优. 本文将 Wener 指数引入戊酮-2 与 C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub> 脂肪醇组成的系列溶液, 建立了该系列溶液超额焓模型参数  $g$  的定量预测方程, 对该系列溶液的超额焓进行了成功地预测.

## 1 分子热力学模型

作者<sup>[4]</sup>曾指出, 溶液的性质取决于组成溶液的所有分子间的有机联系和相互制约, 这种协同作用不是同种分子间或异种分子间个体相互作用的简单叠加, 而是表现出一种整体的复杂的协同性行为. 与纯液体相比, 溶液的组成和性质之所以特殊, 在于分子交互组成特殊的群聚体, 在于分子间作用力特殊的协同作用. 二元溶液可以看作是众多“群子”构成的群聚体, 每一个“群子”由若干个第一种分子(群子中心)和第二种分子(被群聚的分子)所组成, 它是溶液的基本结构单元, 它的组成和群集程度反映着溶液的宏观性质<sup>[3]</sup>.

在单位体积的溶液内, 如果令  $n_i$  为第  $i$  个群子中群子中心的数目;  $n_j$  为第  $j$  个群子中被群聚分子的数目;  $p_i$  为具有  $n_i$  个群子中心的群子出现的几率;  $p_j$  为具有  $n_j$  个被群聚分子的群子出现的几率. 则根据群集统计理论, 利用 Lagrange 待定乘法可得群子中群子中心和被群聚分子的最可几群集度为

$$\bar{n}_1 = \sum n_i p_i = \sum n_i p_i^{-1} (1 - p_1) \quad (1)$$

$$\bar{n}_2 = \sum n_j p_j = \sum n_j p_j^{-1} (1 - p_2) \quad (2)$$

经数学整理, 可得

$$\bar{n}_1 = 1/(1 - p_1) \quad (3)$$

收稿日期: 2004-05-10; 修订日期: 2004-06-20

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(0411022600)

作者简介: 王福安(1938-), 男, 河南省镇平县人, 郑州大学教授, 博士生导师, 主要从事化工热力学研究.

$$\bar{n}_2 = 1/(1 - p_2) \tag{4}$$

根据拟化学反应机理<sup>[9]</sup>, 式(3)、(4) 中的  $p_1$ ,  $p_2$  可表示为

$$p_1 = k_{11}/(k_{11} + k_{12}x) \tag{5}$$

$$p_2 = k_{22}x/(k_{22}x + k_{21}) \tag{6}$$

若被群聚分子的有效体积为  $v_0$ , 则群子中被群聚分子的总体积应为

$$v = \sum n_2 v_0 \tag{7}$$

相应地在单分子群集时应有

$$v_m = \sum n_1 v_0 \tag{8}$$

当体系达平衡时,  $n_1, n_2$  均有最可几分布值 ( $\bar{n}_1, \bar{n}_2$ ), 从而, 由式(3) ~ (8) 可得

$$v = v_m [k_{12}x(k_{21} + k_{22}) / k_{21}(k_{12}x + k_{11})] \tag{9}$$

由上面的推导可知, 式(9) 中的  $v$  是单位体积溶液内群子中被群聚分子(溶质分子) 所占据的体积, 应是溶液组成的函数

$$v = f(x) \tag{10}$$

超额焓是由纯组分形成真实溶液时的焓变与相同温度、压力、组成条件下形成理想溶液时的焓变之差, 由于形成理想溶液时的焓变为零, 因此

$$H^E = H - \sum x_i H_i \tag{11}$$

在二元物系, 恒温、恒压下对式(11) 微分

$$x \frac{dH^E}{dx} = x \frac{dH}{dx} + (H_2 - H_1)x$$

或一般化地表示为

$$x \frac{dH^E}{dx} = f'(x) \tag{12}$$

式(10) 表示  $v$  是  $x$  的函数; 式(12) 表示  $x dH^E/dx$  也是  $x$  的函数. 所以,  $x dH^E/dx$  与  $v$  之间必然存在函数关系, 为方便起见, 令其存在如下函数关系:

$$x \frac{dH^E}{dx} = jv \tag{13}$$

将式(9) 代入式(13), 并在恒温、恒压下积分, 得

$$H^E = \frac{jv_m k_{22}x}{k_{21}} + \frac{jv_m}{k_{21}} \left( k_{21} - \frac{k_{11}k_{22}}{k_{12}} \right) \ln \left( 1 + \frac{k_{12}x}{k_{11}} \right) \tag{14}$$

恒温、恒压下对给定的体系, 可令

$$a = \frac{jv_m k_{22}}{k_{21}} \tag{15}$$

$$b = jv_m \left( 1 - \frac{k_{11}k_{22}}{k_{21}k_{12}} \right) \tag{16}$$

$$g = \frac{k_{12}}{k_{11}} \tag{17}$$

从而, 可得二元体系超额焓的分子热力学模型

$$H^E = ax + b \ln(1 + gx) \tag{18}$$

从式(15) ~ (17) 看出, 由于  $v_m$  是温度的函数, 所以, 温度对参数  $a, b$  影响显著, 而参数  $g$  与温度无关. 对戊酮-2 与  $C_3 \sim C_8$  脂肪醇系列溶液, 参数  $g$  主要取决于脂肪醇的分子结构. 在定量表征化合物分子结构信息方面最具开拓性的当属 Wiener 指数, 基于脂肪醇分子中的烃基与烷烃分子去掉一个氢原子剩下的基团相同, 可将适用于烷烃分子的 Wiener 指数扩展用于脂肪醇分子的结构信息表征. 统计性地发现, 参数  $g$  与脂肪醇分子的 Wiener 指数 ( $W$ ) 呈如下定量关系:

$$g^{-1} = 7 + 10(4.18722 - 0.145244W)^{-1} \tag{19}$$

这样, 只要已知脂肪醇的分子结构, 计算其 Wiener 指数, 就可按式(19) 预测关键参数  $g$ . 有了参数  $g$ , 式(18) 就简化为双参数方程, 可方便地用线性最小二乘法求出参数  $a, b$ , 进而按式(18) 推算全组成范围内的超额焓.

2 实验数据检验

为检验所提超额焓模型参数预测方程的适用性, 按文献[9] 计算诸脂肪醇分子的 Wiener 指数, 见表1, 按式(19) 预测参数  $g$ , 列入表1中. 有了参数  $g$ , 就可按式(18) 用线性最小二乘法由实验数据<sup>[7]</sup> 计算得参数  $a, b$  值, 也列入表1中. 进而, 按式(18) 推算诸体系不同组成下的  $H^E$ , 见表2. 表中同时列出实验值<sup>[7]</sup>, 文献[1][3] 方程计算值以及相对误差  $D_R$ .

表1 诸脂肪醇的 Wiener 指数以及戊酮-2+脂肪醇体系  $H^E$  的模型参数  $g, a, b$   
Tab.1 Wiener indexes of some n-alkan-1-ol and model parameters  $g, a, b$  of  $H^E$   
for pentan-2-one + n-alkan-1-ol systems

| 脂肪醇分子  | Wiener 指数 | $g$           | $a$       | $b$          |
|--|-----------|---------------|-----------|--------------|
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                 | 4         | 0.028 793 8   | -343 375  | 1.210 19E+07 |
| CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH | 20        | 0.011 767 1   | -970 332  | 8.295 36E+07 |
| CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH | 35        | -9.563 22E-03 | 1 243 960 | 1.294 45E+08 |
| CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH | 56        | -0.054 527 8  | 224 120   | 3 995 484    |
| CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH | 84        | -0.182 505    | 66 225.6  | 328 355      |

表 2 本模型对部分体系超额焓  $H^E$  的检验结果以及与其他模型的比较

Tab .2 Tested results of new model for  $H^E$  of partial systems and comparison with other models

| 脂肪醇分子   | $x$     | $H^E_{\text{exp}}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ | 本模型   |                   | 文献 [1]  |                   | 文献 [3]  |                   |
|---|---------|---|---|-------------------|---|-------------------|---|-------------------|
|   |         |   | $H^E_{\text{cal}}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $D_{\text{R}}/\%$ | $H^E_{\text{cal}}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $D_{\text{R}}/\%$ | $H^E_{\text{cal}}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $D_{\text{R}}/\%$ |
| $x\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3+$<br>$(1-x)\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$     | 0.068 9 | 345   | 327   | −5.22             | 311   | −9.86             | 327   | −5.22             |
|   | 0.144 2 | 646   | 629   | −2.63             | 610   | −5.57             | 629   | −2.63             |
|   | 0.193 6 | 812   | 797   | −1.85             | 779   | −4.06             | 797   | −1.85             |
|   | 0.241 9 | 942   | 938   | −0.42             | 923   | −2.02             | 938   | −0.42             |
|   | 0.299 2 | 1 065   | 1 074   | 0.84              | 1 064   | −0.09             | 1 074   | 0.84              |
|   | 0.354 9 | 1 171   | 1 176   | 0.42              | 1 169   | −0.17             | 1 176   | 0.42              |
|   | 0.409 6 | 1 234   | 1 247   | 1.05              | 1 244   | 0.81              | 1 247   | 1.05              |
|   | 0.464 2 | 1 275   | 1 288   | 1.02              | 1 289   | 1.09              | 1 288   | 1.02              |
|   | 0.530 2 | 1 295   | 1 299   | 0.31              | 1 306   | 0.85              | 1 299   | 0.31              |
|   | 0.548 8 | 1 287   | 1 295   | 0.62              | 1 304   | 1.32              | 1 295   | 0.62              |
|   | 0.591 4 | 1 267   | 1 272   | 0.39              | 1 285   | 1.42              | 1 272   | 0.39              |
|   | 0.613 7 | 1 256   | 1 253   | −0.24             | 1 268   | 0.16              | 1 253   | −0.24             |
|   | 0.686 0 | 1 182   | 1 158   | −2.03             | 1 179   | −0.25             | 1 158   | −2.03             |
|   | 0.752 9 | 1 031   | 1 025   | −0.58             | 1 043   | 1.16              | 1 025   | −0.58             |
|   | 0.836 0 | 815   | 799   | −1.96             | 793   | −2.70             | 799   | −1.96             |
| $x\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3+$<br>$(1-x)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ | 0.912 0 | 516   | 535   | 3.68              | 476   | −7.75             | 535   | 3.68              |
|   | 0.068 2 | 384   | 368   | −4.16             | 359   | −6.51             | 368   | −4.16             |
|   | 0.135 0 | 713   | 677   | −5.05             | 665   | −6.73             | 677   | −5.05             |
|   | 0.188 0 | 895   | 886   | −1.01             | 873   | −2.46             | 886   | −1.01             |
|   | 0.249 2 | 1 093   | 1 087   | −0.55             | 1 076   | −1.56             | 1 087   | −0.55             |
|   | 0.311 8 | 1 253   | 1 249   | −0.32             | 1 242   | −0.88             | 1 249   | −0.32             |
|   | 0.383 3 | 1 361   | 1 378   | 1.25              | 1 377   | 1.18              | 1 378   | 1.25              |
|   | 0.447 6 | 1 429   | 1 445   | 1.12              | 1 449   | 1.40              | 1 445   | 1.12              |
|   | 0.467 2 | 1 439   | 1 456   | 1.18              | 1 463   | 1.67              | 1 456   | 1.18              |
|   | 0.506 5 | 1 457   | 1 465   | 0.55              | 1 474   | 1.17              | 1 465   | 0.55              |
|   | 0.550 4 | 1 443   | 1 454   | 0.76              | 1 466   | 1.59              | 1 454   | 0.76              |
|   | 0.575 1 | 1 430   | 1 439   | 0.63              | 1 451   | 1.47              | 1 439   | 0.63              |
|   | 0.637 9 | 1 379   | 1 369   | −0.73             | 1 381   | 0.15              | 1 369   | −0.73             |
|   | 0.695 7 | 1 279   | 1 264   | −1.17             | 1 274   | −0.39             | 1 264   | −1.17             |
|   | 0.757 7 | 1 131   | 1 110   | −1.86             | 1 112   | −1.68             | 1 110   | −1.86             |
| $x\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3+$<br>$(1-x)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ | 0.817 0 | 942   | 922   | −2.12             | 912   | −3.18             | 922   | −2.12             |
|   | 0.875 8 | 702   | 697   | −0.71             | 668   | −4.84             | 697   | −0.71             |
|   | 0.933 6 | 409   | 436   | 6.60              | 383   | −6.36             | 436   | 6.60              |
|   | 0.083 2 | 483   | 462   | −4.35             | 474   | −1.86             | 462   | −4.35             |
|   | 0.150 8 | 800   | 777   | −2.88             | 792   | −1.00             | 777   | −2.88             |
|   | 0.221 7 | 1 067   | 1 049   | −1.69             | 1 063   | −0.37             | 1 049   | −1.69             |
|   | 0.289 7 | 1 264   | 1 254   | −0.79             | 1 262   | −0.16             | 1 254   | −0.79             |
|   | 0.351 3 | 1 390   | 1 392   | 0.14              | 1 394   | 0.29              | 1 392   | 0.14              |
|   | 0.405 0 | 1 469   | 1 476   | 0.48              | 1 472   | 0.20              | 1 476   | 0.48              |
|   | 0.418 8 | 1 489   | 1 492   | 0.20              | 1 486   | −0.20             | 1 492   | 0.20              |
|   | 0.486 0 | 1 521   | 1 536   | 0.99              | 1 527   | 0.39              | 1 536   | 0.99              |
|   | 0.493 3 | 1 520   | 1 538   | 1.18              | 1 528   | 0.53              | 1 538   | 1.18              |
|   | 0.521 2 | 1 516   | 1 538   | 1.45              | 1 528   | 0.79              | 1 538   | 1.45              |
|   | 0.564 2 | 1 503   | 1 521   | 1.19              | 1 511   | 0.53              | 1 521   | 1.19              |
|   | 0.584 8 | 1 503   | 1 504   | 0.07              | 1 495   | −0.53             | 1 504   | 0.07              |
|   | 0.608 0 | 1 479   | 1 480   | 0.07              | 1 473   | −0.41             | 1 480   | 0.07              |
|   | 0.665 1 | 1 404   | 1 393   | −0.78             | 1 392   | −0.85             | 1 393   | −0.78             |

续表

| 脂肪醇分子  | <i>x</i> | <i>H</i> <sub>exp</sub> <sup><i>E</i></sup> /(J·mol <sup>-1</sup> ) | 本模型   |                          | 文献 [1]  |                          | 文献 [3]  |                          |
|--|----------|---|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|
|  |          |   | <i>H</i> <sub>cal</sub> <sup><i>E</i></sup> /(J·mol <sup>-1</sup> ) | <i>D</i> <sub>R</sub> /% | <i>H</i> <sub>cal</sub> <sup><i>E</i></sup> /(J·mol <sup>-1</sup> ) | <i>D</i> <sub>R</sub> /% | <i>H</i> <sub>cal</sub> <sup><i>E</i></sup> /(J·mol <sup>-1</sup> ) | <i>D</i> <sub>R</sub> /% |
| <i>x</i> CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> +<br>(1- <i>x</i> )CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | 0.723 4  | 1 282   | 1 263   | -1.48                    | 1 273   | -0.70                    | 1 263   | -1.48                    |
|  | 0.785 4  | 1 106   | 1 080   | -2.35                    | 1 101   | -0.45                    | 1 080   | -2.35                    |
|  | 0.837 1  | 921   | 893   | -3.04                    | 917   | -0.43                    | 892   | -3.04                    |
|  | 0.894 3  | 648   | 647   | -0.15                    | 662   | -2.16                    | 647   | -0.15                    |
|  | 0.944 0  | 368   | 402   | 9.24                     | 387   | 5.16                     | 402   | 9.24                     |
|  | 0.097 4  | 534   | 552   | 3.37                     | 561   | 5.06                     | 545   | 2.06                     |
|  | 0.163 1  | 879   | 861   | -2.05                    | 868   | -1.25                    | 851   | -3.18                    |
|  | 0.239 7  | 1 157   | 1 155   | -0.17                    | 1 155   | -0.17                    | 1 145   | -1.04                    |
|  | 0.317 3  | 1 379   | 1 379   | 0.00                     | 1 372   | -0.51                    | 1 372   | -0.51                    |
|  | 0.384 2  | 1 504   | 1 513   | 0.59                     | 1 502   | -0.13                    | 1 509   | 0.33                     |
|  | 0.451 5  | 1 582   | 1 592   | 0.63                     | 1 580   | -0.13                    | 1 591   | 0.57                     |
|  | 0.521 8  | 1 598   | 1 615   | 1.06                     | 1 606   | 0.50                     | 1 617   | 1.19                     |
|  | 0.541 7  | 1 603   | 1 610   | 0.44                     | 1 603   | 0.00                     | 1 613   | 0.62                     |
|  | 0.576 9  | 1 592   | 1 589   | -0.19                    | 1 586   | -0.38                    | 1 593   | 0.06                     |
|  | 0.611 8  | 1 552   | 1 552   | 0.00                     | 1 554   | 0.13                     | 1 558   | 0.39                     |
|  | 0.635 1  | 1 519   | 1 519   | 0.00                     | 1 525   | 0.09                     | 1 526   | 0.46                     |
|  | 0.691 6  | 1 423   | 1 411   | -0.84                    | 1 424   | 0.07                     | 1 418   | -0.35                    |
|  | 0.746 9  | 1 282   | 1 265   | -1.33                    | 1 285   | 0.23                     | 1 272   | -0.78                    |
|  | 0.804 1  | 1 096   | 1 073   | -2.09                    | 1 093   | -0.27                    | 1 077   | -1.73                    |
|  | 0.851 8  | 898   | 880   | -2.00                    | 894   | -0.45                    | 880   | -2.00                    |
| <i>x</i> CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> +<br>(1- <i>x</i> )CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | 0.901 2  | 646   | 648   | 0.31                     | 645   | -0.15                    | 644   | -0.31                    |
|  | 0.946 6  | 373   | 407   | 9.11                     | 375   | 0.54                     | 397   | 6.43                     |
|  | 0.105 4  | 606   | 602   | -0.66                    | 641   | 5.78                     | 602   | -0.66                    |
|  | 0.190 1  | 1 014   | 995   | -1.87                    | 1 011   | -0.29                    | 995   | -1.87                    |
|  | 0.267 2  | 1 303   | 1 280   | -1.76                    | 1 275   | -2.15                    | 1 280   | -1.76                    |
|  | 0.337 0  | 1 479   | 1 475   | -0.27                    | 1 462   | -1.15                    | 1 475   | -0.27                    |
|  | 0.345 3  | 1 493   | 1 494   | 0.06                     | 1 481   | -0.80                    | 1 494   | 0.06                     |
|  | 0.410 7  | 1 610   | 1 616   | 0.37                     | 1 603   | -0.43                    | 1 616   | 0.37                     |
|  | 0.460 3  | 1 649   | 1 671   | 1.33                     | 1 663   | 0.85                     | 1 671   | 1.33                     |
|  | 0.544 7  | 1 673   | 1 692   | 1.14                     | 1 693   | 1.19                     | 1 692   | 1.14                     |
|  | 0.568 7  | 1 668   | 1 680   | 0.72                     | 1 684   | 0.96                     | 1 680   | 0.72                     |
|  | 0.602 6  | 1 644   | 1 651   | 0.43                     | 1 658   | 0.85                     | 1 651   | 0.43                     |
|  | 0.640 7  | 1 604   | 1 599   | -0.31                    | 1 608   | 0.25                     | 1 599   | -0.31                    |
|  | 0.661 1  | 1 564   | 1 563   | -0.06                    | 1 573   | 0.58                     | 1 563   | -0.06                    |
|  | 0.717 1  | 1 440   | 1 433   | -0.49                    | 1 443   | 0.21                     | 1 433   | -0.49                    |
|  | 0.769 0  | 1 284   | 1 272   | -0.93                    | 1 279   | -0.39                    | 1 272   | -0.93                    |
|  | 0.816 9  | 1 104   | 1 088   | -1.45                    | 1 088   | -1.45                    | 1 088   | -1.45                    |
|  | 0.865 1  | 884   | 868   | -1.81                    | 858   | -2.94                    | 868   | -1.81                    |
|  | 0.911 7  | 620   | 620   | 0.00                     | 598   | -3.55                    | 620   | 0.00                     |
|  | 0.953 6  | 347   | 369   | 6.34                     | 331   | -4.61                    | 369   | 6.34                     |

从表 2 看出,本文所提模型计算值与作者 [3] 提出的三参数模型计算值相当接近,稍优于刘国杰等 [1,3] 提出的三参数模型计算值. 五大体系 87 个数据的计算值与实验值相比较,总的平均相对误差分别是 1.49%, 1.47%, 1.59%. 相对误差 *D*<sub>R</sub> 和总的平均相对误差 *D*<sub>AR</sub> 分别按下式计算:

$$D_R=10[(H_{cal}^E-H_{exp}^E)/H_{exp}^E]$$

(20)

$$D_{AR}=(1/N)\sum|D_R|$$

(21)

式中:*N* 为实验数据数目.

3 结论

在作者提出的二元体系超额焓分子热力学模

型基础上,将  $W_{\text{ener}}$  指数引入戊酮-2 与  $C_3\sim C_8$  脂肪醇组成的系列溶液,得到该系列溶液超额焓模型关键参数  $g$  的定量预测方程,构成该系列溶液超额焓的双参数模型.实验数据检验表明,本文所提双参数模型计算值接近于作者提出的三参数模型计算值,稍优于刘国杰等提出的三参数模型计算值.

参考文献:

[ 1 ] 沈晓燕,刘国杰.液体混合物的过量焓热力学模型[J].化工学报,1998,49( 1 ):103~110.  
[ 2 ] 俞春芳,刘国杰.液体混合的通用 Gibbs 自由能模型[J].化工学报,2000,51( 2 ):181~186.  
[ 3 ] WANG F A,CHEN H S,ZHU J Q,et al .Estimation of ex-

cess enthalpy for binary systems[J].Chem Eng J, 2002, 85,235~243.  
[ 4 ] WANG F A,JIANG Y L,WANG W C.Group theoretical model of surface tension for binary solutions[J].Chem Eng Technol,1997,20,313~316.  
[ 5 ] WANG F A,WANG W C,JIANG Y L,et al .A new model of dielectric constant for binary solutions[J].Chem Eng Technol,2000,23,623~627.  
[ 6 ] 王福安,蒋元力.分子热力学与色谱保留[M].北京:气象出版社,2001.  
[ 7 ] PRIETO G,NOGUEIRA P,BRAVO R,et al .Excess enthalpies and excess volumes of (pentan-2-one +an n-alkan-1-ol) at the temperature 298.15 K[J].J Chem Thermodynamics,1992,24,905~912.

A Model for Excess Enthalpies of Solutions Formed by Pentan-2-one and n-Alkan-1-ol (from Propanol to Octanol)

WANG Fu-an,CHEN Hai-song, SONG Jian-chi, WANG Zheng-chang, REN Bao-zeng

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002,China)

**Abstract:** Excess enthalpies are important basic data used in modern chemical engineering design, scientific research, molecular thermodynamics and solution theory research. The experimental measurement, correlation, reckon and theoretical research about them are very active. For simple solutions with minute molecules, excess enthalpies can be predicted by means of computer simulation, perturbation theory and state equations. However, for most non-ideal solutions, they are valuable in engineering practice, since there are few reliable theoretical predicting models. Some modified UNFAC models have been widely researched in recent years, but the predicting results are not satisfactory when they are used in associated solution system, especially for the ketone-alcohol systems in which there are associations between the same molecules and cross associations between different molecules. Empirical or semi-empirical correlation models are still better in accuracy. At present Redlich-Kister equation and SSF equation are widely used. But both of them are multinomials with undetermined parameters. The number of parameters needs to be determined by means of empirical trials. The equation with three parameters proposed by Liu Guojie has a fixed form, but besides three undetermined parameters, the molar volume of the solution needs to be known. A molecular thermodynamics model with three parameters that does not have this demand is proposed by the present author, but the three undetermined parameters  $a, b, g$  in the model need to be determined with experimental data by means of gradual approach search, and sometimes the unseemingly initial values of  $g$  may cause bad results. In this paper, the  $W_{\text{ener}}$  index is used to express the key parameter  $g$  quantificationally, so a two-parameter model for excess enthalpies of solutions formed by pentan-2-one and n-alkan-1-ol (from propanol to octanol) is proposed. Tested by experimental data, the results indicate that the calculation values of the new model are near to the calculation values of the three parameters model the present author proposed, and slightly better than the three parameters model proposed by Liu Guojie.

**Key words:** excess enthalpy;  $W_{\text{ener}}$  index; molecular thermodynamic model