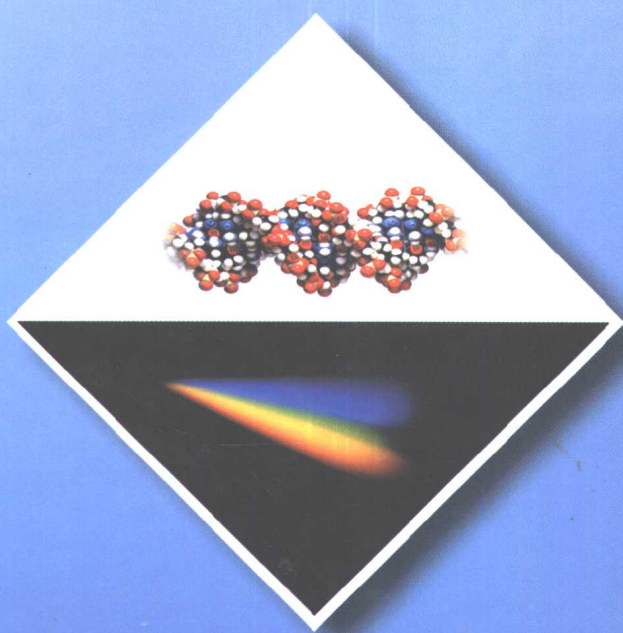


分子热力学与色谱保留

王福安 蒋元力 著
刘大壮 审



气象出版社

分子热力学与色谱保留

王福安 蒋元力 著

刘大壮 审

化学出版社

内 容 提 要

本书根据作者 40 年从事分子热力学和色谱保留规律研究的实践,从学科发展的角度,阐述如何进行导向性基础研究、开拓性探索与创新。内容包括流体分子热力学,表面分子热力学,气相色谱、液相色谱、超临界流体色谱和毛细管电色谱保留规律,分子结构与性质定量相关模型等。多为 SCI、EI 收录引用论著之核心,展现了该领域的最新研究成就。

本书内容新颖、文献丰富、思维活跃,具有甚强的指导性、针对性、适用性、可读性、延伸性和实用性,创新启迪功能突出。

本书可用作过程科学与技术领域各专业研究生和高年级大学生教学用书或参考书,也可用作相关专业的科研、教学、工程技术工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

分子热力学与色谱保留/王福安,蒋元力著. —北京:

气象出版社, 2001. 2

ISBN 7-5029-3025-6

I. 分… II. ①王… ②蒋… III. ①分子-热力学

②分子-色谱法 IV. O561

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 88689 号

分子热力学与色谱保留

王福安 蒋元力 著

刘大壮 审

责任编辑:苏振生 终审:周诗健

封面设计:朔 玉 责任校对:王 丁

气象出版社 出版

(北京市海淀区中关村南大街 46 号 100081)

北京市宏远兴旺印刷厂印刷

* * *

新华书店总店北京发行所发行 全国各地新华书店经销

开本: 787×1092 1/16 印张: 12 字数: 302 千字

2001 年 2 月第一版 2001 年 2 月第一次印刷

印数: 1—800

ISBN 7-5029-3025-6/O · 0076

定价: 25.00 元

序 言

本书是根据作者在分子热力学与色谱学领域的科学研究、技术创新成就撰写的一本专著，凝聚了作者及其学生们 40 年的研究成果，融合了我的老师刘大壮教授的学术思想。

分子热力学是以经典热力学为基础，运用统计热力学、分子科学和人工智能来洞察流体性质的一门工程科学。分子热力学的目的在于为过程科学、过程工程设计、过程工程控制提供流体性质的定量估算。

保留值是色谱分离模式选择、操作条件优化、组分定性鉴别等色谱理论研究、工程实践和专家系统开发的基础，是流体的一种重要的特殊性质。

分子热力学与色谱保留是一个多学科相互交叉渗透的庞大课题。本书介绍的是作者熟悉并研究的论题，这并不是因为这些成果有特别优越之处，而是因为它们是我最熟悉的。

本书根据当代科学发展潮流，着重介绍一些既有学术理论意义又有工程实用价值的新成果，包括流体分子热力学、溶液分子热力学、气相色谱、液相色谱、超临界流体色谱和毛细管电色谱保留规律以及一批具有良好相关性的定量结构性质相关模型。涉及化工热力学、色谱学、拓扑学、人工智能、分子科学等多种学科及其相互交叉渗透所衍生的新学科。

本书主要内容曾在国内外学术期刊发表，多次被 SCI、EI 收录引用。有些内容曾作为研究生学位课程教材，在郑州大学（北校区，原郑州工业大学）、河南师范大学讲授过。有些内容曾被美国普渡大学博士后、以色列本·古伦大学 Wisniak 教授等作为研究生教学和研究内容。

本书成稿过程中得到刘大壮教授的热情指导，并在百忙中审阅书稿，特此致谢！

本书由王福安、王文昌（第一章），丁雪佳、蒋元力（第二章），苏玉、陈海松（第三章），蒋元力（第四章），陈海松（第五章），王毅红、郭应臣（第六章）编著，任保增、宋建池、王雷、杨长生、周海清、田庆来、牛军峰、朱吉钦参加了部分章节的编著，全部书稿由王福安整理核定。

限于作者水平，书中欠妥之处，敬请读者批评指正。

王福安

2000 年 12 月 28 日



目 录

第一章 流体分子热力学	(1)
1.1 液体常沸点汽化热的预测模型	(1)
1.2 流体汽化热的预测模型	(19)
1.3 液体导热系数的分子热力学模型	(20)
1.4 液体表面张力随温度的变化规律	(25)
参考文献	(36)
第二章 溶液分子热力学	(40)
2.1 溶液表面分子热力学模型	(40)
2.2 二元溶液表面张力模型	(41)
2.3 二元溶液介电常数模型	(55)
2.4 本酚聚醚的流变性	(58)
2.5 无限稀释活度系数的反相液相色谱直接测定模型	(62)
参考文献	(65)
第三章 气相色谱保留规律	(68)
3.1 气相色谱中同系物的比保留体积与柱温的交点规律	(68)
3.2 气相色谱中某些特殊同系物的交点规律	(69)
3.3 气相色谱中同系物交点方程参数的物理意义及计算	(70)
3.4 气相色谱中双固定液规律的解释	(72)
3.5 气相色谱保留指数随温度的变化关系	(75)
3.6 气相色谱中同系物的容量因子与柱温的交点方程	(82)
3.7 气相色谱保留指数与热力学性质定量相关模型	(90)
参考文献	(99)
第四章 液相色谱保留规律	(101)
4.1 反相液相色谱中同系物保留值与常沸点的交点规律	(101)
4.2 反相液相色谱中同系物保留值与流动相组成的交点规律	(104)
4.3 反相液相色谱中同系物保留值与柱温的交点规律	(108)
4.4 富勒烯的色谱分离规律	(111)
4.5 反相离子对色谱中同系物保留值随流动相中有机组分浓度变化的交点规律	(114)
4.6 离子抑制色谱中喹诺酮类药物的保留规律	(116)
参考文献	(120)
第五章 超临界流体色谱及毛细管电色谱保留规律	(123)
5.1 超临界流体色谱中同系物保留值与常沸点的交点规律	(123)
5.2 超临界流体色谱中同系物保留值与常沸点的交点方程参数	(128)
5.3 超临界流体色谱中同系物保留值与碳数的交点规律	(129)
5.4 超临界流体色谱中同系物保留值与碳数的交点方程参数	(134)

5.5 毛细管电色谱中同系物保留值与流动相组成的交点规律	(135)
参考文献	(136)
第六章 定量结构性质相关	(138)
6.1 分子结构信息量化	(138)
6.2 人工神经网络	(41)
6.3 色谱保留值与同系因子定量相关模型	(148)
6.4 气相色谱固定液特征参数与同系因子定量相关模型	(162)
6.5 气相色谱定量校正因子与同系因子定量相关模型	(164)
6.6 油酸聚乙二醇单酯表面性质与同系因子定量相关模型	(166)
6.7 富勒烯色谱保留值与键合相分子拓扑指数定量相关模型	(167)
6.8 气相色谱保留值与固定液分子结构参数定量相关模型	(168)
6.9 喹诺酮类药物的溶解度模型	(172)
6.10 纯物质汽化热的人工神经网络算法	(177)
6.11 喹诺酮类化合物的环境性质、生物活性分子模型	(179)
参考文献	(182)

第一章 流体分子热力学

分子热力学 (molecular thermodynamics) 是以经典热力学为基础, 运用统计热力学、分子科学和人工智能来洞察物质性质的一门工程科学, 是近代化工热力学的热门和前沿研究领域。本章从新世纪这门工程科学发展的角度入手, 简述如何在经典热力学基础上, 运用统计热力学、分子科学和人工智能技术, 建立流体汽化热、表面张力、导热系数模型, 确定模型参数, 设计计算程序、付诸工程实用的。

1.1 液体常沸点汽化热的预测模型

汽化热 (heat of vaporization) 是物质从液态到汽态的变化过程中所吸收的热。既与物质本性有关, 又与温度有关。任何物质在临界温度时的汽化热都等于零。本节介绍纯物质常沸点汽化热的预测模型及工程应用。

1.1.1 纯物质常沸点汽化热的预测模型

常沸点汽化热是重要的基础物性数据。纯物质汽化热的计算, 自 1834 年 Clapeyron 提出关于相变热的著名方程式后, 相继提出了许多算法, 如 50 年代 Arnold^[1]、Klein^[2]和 Riedel^[3]的算法, 60 年代 Fishtine^[4]和 Chen^[5]的算法, 70 年代 Vetere^[6]的算法, 80 年代张克武^[7]的算法等等。其中 Riedel、Chen 和 Vetere 是比较公认的计算常沸点汽化热的方法, 但对某些物质计算误差较大。

作者从分子热力学入手, 推导出纯物质常沸点汽化热的新计算方程, 应用该方程, 预测了 390 种各类物质的常沸点汽化热, 并与文献实验值进行了比较。

新方程式的推导

根据统计热力学理论, 实际状态的熵 S 、热力学能 U 等热力学性质可用配分函数表示为

$$S = \left(Nk \ln q + \frac{3}{2} Nk \right) + k \ln q_{conf} + kT \frac{\partial \ln q_{conf}}{\partial T} \quad (1-1)$$

$$U = \left(\frac{3}{2} NkT \right) + kT^2 \frac{\partial \ln q_{conf}}{\partial T} \quad (1-2)$$

即实际状态的热力学性质 M 可分成两项计算

$$M = M' + \Delta M \quad (1-3)$$

式中 M' 为理想状态的性质; ΔM 为实际状态对理想状态的偏差。这正是化工热力学中实际气体热力学性质的剩余函数计算法和实际溶液性质的超额函数处理法的统计热力学理论基础。在此基础上作者设想任一纯物质的常沸点汽化热 L_b 可表示为

$$L_b = L'_b - \Delta L_b \quad (1-4)$$

式 (1-4) 中代表理想状态性质的项 L'_b , 可由理想气体定律引入 Clapeyron 方程式积

分而确定

$$L'_b = RT_b T_c \ln P_c / (T_c - T_b) \quad (1-5)$$

式中 R 为通用气体常数; T_b 为正常沸点 (K); T_c 为临界温度 (K); P_c 为临界压力 (atm)。

根据化工热力学原理^[8], 式 (1-4) 中代表理想状态与实际状态性质偏差的项 ΔL_b , 可按剩余焓的办法计算

$$\Delta L = \int_0^P \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp \quad (\text{恒温}) \quad (1-6)$$

根据 Pitzer 三参数对比状态普遍化关系式^[8]

$$\frac{PV}{RT} = 1 + (B^0 + \omega B') \frac{P_r}{T_r}$$

有

$$V = \frac{RT}{P} + (B^0 + \omega B') \frac{RT_c}{P_c} \quad (1-7)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{P} + \left[\left(\frac{\partial B^0}{\partial T} \right)_p + \omega \left(\frac{\partial B'}{\partial T} \right)_p \right] \frac{RT_c}{P_c} \quad (1-8)$$

将式 (1-7)、(1-8) 代入式 (1-6), 并在恒温下积分得

$$\Delta L = \frac{RTP}{P_c} \left[\left(\frac{dB^0}{dT_r} - \frac{B^0}{T_r} \right) + \omega \left(\frac{dB'}{dT_r} - \frac{B'}{T_r} \right) \right] \quad (1-9)$$

引入 Pitzer 关系式

$$B^0 = 0.083 - 0.422 T_r^{-1.6}$$

$$B' = 0.139 - 0.172 T_r^{-4.2}$$

从而, 在正常沸点下有

$$\Delta L_b = (RT_c / P_c) \left[(1.097 \theta^{1.6} - 0.083) + \omega (0.8944 \theta^{4.2} - 0.139) \right] \quad (1-10)$$

又根据 Edmister 方程式^[9]

$$\omega = \frac{3T_r}{7(1-T_r)} \log P_c - 1 \quad (1-11)$$

将式 (1-5)、(1-10)、(1-11)、代入式 (1-4), 经整理得到预测纯物质常沸点汽化热的普遍化方程式

$$L_b = \frac{RT_c}{P_c} \left[\frac{\ln P_c}{\theta - 1} (P_c - A^0) + A' \right] \quad (1-12)$$

$$\left. \begin{aligned} A^0 &= 0.1664 \theta^{4.2} - 0.02587 \\ A' &= 0.8944 \theta^{4.2} - 1.097 \theta^{1.6} - 0.056 \\ \theta &= T_c / T_b \end{aligned} \right\} \quad (1-13)$$

此方程适用于绝大多数有机物和无机物。

考虑到脂肪醇、链炔烃和脂肪酸等同系物结构的特殊性, 对这类同系物可在式 (1-12)

中引入同系物结构参数 K

$$L_b = \frac{RT_c}{KP_c} \left[\frac{\ln P_c}{\theta - 1} (P_c - A^0) + A' \right] \tag{1-14}$$

对脂肪醇

$$K=0.9245$$

对链炔烃

$$K=0.9472$$

对脂肪酸

$$K = \ln \left[1.007 + 2.821 \times 10^{-2} P_c / \left(0.1861 \frac{\ln P_c}{\theta - 1} - 1 \right) \right] \tag{1-15}$$

数据验算结果

根据以上推导出的预测纯物质常沸点汽化热的方程式,由最基本的物性数据 T_b 、 T_c 和 P_c ^[12] 预测了 390 种物质的汽化热,与实验值^[10-12, 20, 23]相比较的部分结果见表 1.1,与文献诸计算法的结果比较见表 1.2。对各类物质的预测值与实验值相比较的相对平均误差 ARD 和最大相对误差 $(RD)_{\max}$ 见表 1.3。两种误差分别按下式计算

$$ARD = \frac{1}{N} \sum \frac{|(L_b)_c - (L_b)_e|}{(L_b)_e} \times 100 \tag{1-16}$$

$$RD = \frac{(L_b)_c - (L_b)_e}{(L_b)_e} \times 100 \tag{1-17}$$

式中 $(L_b)_e$ 、 $(L_b)_c$ 分别为常沸点汽化热的实验值和预测值 (单位为 4.184J/mol), N 为验算数据点数。对 390 中物质验算的总相对平均误差为 2.0%。

表 1.1 本模型对部分物质汽化热 L_b 的预测结果

物 质	$(L_b)_c$	$RD/\%$	物 质	$(L_b)_c$	$RD/\%$
甲烷	2025	3.6	亚硝酸氯	6069	-1.2
2, 2, 3, 4-四甲基戊烷	8178	-0.15	吡啶	8194	-2.5
正十九烷	13780	2.9	五氟氯乙烷	4666	0.34
乙烯	3251	0.43	1, 1, 1-三氯乙烷	4580	0
2-甲基丁烯-1	6079	-0.25	邻二氯苯	9422	-0.61
乙炔	4177	3.1	碘苯	9554	1.2
环丙烷	4771	-0.40	氟里昂-22	4799	-0.56
环己烯	7205	-1.0	四氟化碳	2836	-0.84
苯	7245	1.5	氯甲烷	5106	-0.27
戊醇-1	10625	0.20	碳酸氯	5807	-0.39
甲醛	5531	0.56	亚硝酸氯	6070	-0.11
环己酮	9610	1.2	四氯化硅	6712	2.0
乙烯酮	4877	-1.1	氯化氢	3888	0.73

续表

物 质	$(L_b)_c$	$RD/\%$	物 质	$(L_b)_c$	$RD/\%$
乙醚	6335	-0.71	水	9392	-3.3
苯酚	10670	-2.2	硫化氢	4377	-1.9
呋喃	6314	-2.5	氨	5454	-2.3
甲硫醚	6382	-0.90	二氧化硫	5795	-2.7
乙硫醇	6328	-1.1	一氧化碳	1472	1.9
乙酸甲酯	7131	-0.96	氧硫化碳	4392	0
苯酐	13731	-3.2	二硫化碳	6512	1.9
乙腈	7641	1.9	氟	1604	2.8
丙烯腈	7570	-2.9	氯	4768	-2.3
三乙胺	7484	-0.15	氧	1665	2.1
苯胺	10310	3.1	氟	446	1.4
吗啉	8984	-0.17	氢	1580	1.3
硝基甲烷	8383	1.9	氙	3061	-1.5

表 1.2 本模型对部分物质汽化热 L_b 的预测结果与文献计算法的比较

物 质	$(L_b)_c$	$RD/\%$				
		本作者	张克武 ^[7]	Riedel ^[3]	Chen ^[5]	Vetere ^[8]
乙烷	3515	0.85	-0.90	0.50	0.50	0.10
丙烯	4400	0.48	-1.5	0.50	0.50	-1.4
正丙醇	9980	0.20	-4.1	-3.7	-4.5	-3.8
丁醇-2	9750	-0.80	-5.0	-3.7	-6.4	-5.7
丙酮	6960	1.4	2.5	3.4	2.7	2.7
甲醚	5140	-0.56	-0.10	2.3	0.80	1.8
甲酸	5240	-1.8	67	78	76	75
乙酸	5660	5.4	59	68	66	66
丙酸	7700	-1.8	28	37	33	34
丁炔-2	6370	-0.70	-4.2	-3.3	-5.8	-6.1
苯	7350	1.5	0	-1.0	-1.5	-1.4
苯乙烯	8800	-3.1	-1.3	-2.7	-3.3	-4.0
乙醇胺	12000	-0.98	0	6.4	6.0	4.0
甲酸甲酯	6740	-2.9	-1.5	-0.60	-3.9	-1.3
正癸醇	12000	-2.7	-6.2	-9.7	-12	-11
甲硫醇	5870	-1.6	-1.5	0.30	0.50	-0.50
噻吩	7520	-1.8	-0.30	-0.60	-0.60	-1.1
四氯化碳	7170	-1.9	0.10	-1.1	-1.2	-1.4
一氧化碳	1444	1.9	-0.30	-1.7	-2.4	-2.4
二硫化碳	6390	1.9	3.6	3.6	3.7	2.5
对甲酚	11340	-0.66	0.50	4.8	2.4	2.3
乙醛	6150	3.6	5.0	6.7	6.0	5.4
萘	10340	-0.06	1.7	1.4	0.40	0.80
环氧丙烷	6450	0.40	1.8	2.0	1.5	1.4
吡啶	8180	-2.7	-1.0	-1.4	-1.9	-2.0

表 1.3 本模型对各类物质预测值与实验值的误差比较

类 别	数 目	ARD %	(RD) % ^{max}	类 别	数 目	ARD %	(RD) % ^{max}
链烷烃	62	1.4	6.8	酯类	24	2.1	6.2
链烯烃	38	1.9	4.7	酞类	2	2.5	-3.2
环烷烃	43	2.2	-4.9	醚类	11	2.9	7.5
环烯烃	2	0.53	-1.0	酚类	10	1.6	-3.9
芳香烃	31	1.8	-6.4	其他含氧有机物	6	2.6	-7.8
二烯烃	9	3.6	-5.6	含氮有机物	30	3.0	-7.1
炔烃	6	2.4	-4.7	含硫有机物	6	1.4	-2.3
脂肪醇	18	2.2	9.9	有机卤代物	40	1.6	5.2
醛类	8	2.7	-4.7	部分无机物	15	2.4	-7.4
酮类	9	1.8	6.5	部分单质	10	2.5	-4.5
脂肪酸	10	4.1	-7.9				

结 论

根据化工热力学原理,将剩余函数概念扩展用于纯物质汽化热,结合 Clapeyron 方程式和 Pitzer 三参数对比状态普遍化关系式,再引入 Edmister 方程式,推导出预测纯物质常沸点汽化热的新方程式,用于预测 390 种各类物质的常沸点汽化热,与实验值相比较的总相对平均误差为 2.0%。特别对低碳脂肪酸的适用性很好,是文献算法难以达到的。

1.1.2 应用分子聚集理论改进纯物质常沸点汽化热的预测模型

本节应用分子聚集理论导出的维里方程改进剩余函数法预测纯物质常沸点汽化热,推导出新的预测方程,通过 390 种各类物质的检验,表明新方程优于原剩余函数法。

新方程的推导

童景山^[13]提出的分子聚集型简单维里状态方程

$$V = (RT/P) + B + C \quad (1-18)$$

$$B = (9RT_c/128P_c) (1 - 6T_r^{-2})$$

$$C = (J_c - 1) (RT_c/P_c) \exp[\beta^* (T_r^{-1} - 1) + S \ln T_r^{-1}]$$

β^* 为分子平衡位能系数,其值可近似取 1; S 为分子聚集时失去的外自由度的半数,是一个与分子结构有关的参数,可由饱和态 P 、 V 、 T 数据回归得到,为了应用的方便,链烷烃、环烷烃、链烯烃、环烯烃、链炔烃、有机卤代物、醛、酮、脂肪醇和脂肪酸的 $S=3$, 其他类物质的 $S=-5$; J_c 为实际临界压缩因子 Z_c 与状态方程的理论压缩因子之比

$$J_c = k Z_c \quad (1-19)$$

系数 k 相当于理论压缩因子的倒数,对绝大多数有机物和无机物 $k=3.25$; 对链炔烃 $k=5.2$, 对脂肪醇 $k=8.8$, 对脂肪酸

$$k = 0.341 T_b - 152 \quad (1-20)$$

当缺少临界压缩因子数据时,可用 Lee-Kesler 方程^[14]估算

$$Z_c = 0.2905 - 0.085 \omega \quad (1-21)$$

偏心因子 ω 可用 Edmister 方程^[9]计算

$$\omega = [3 \log P_c / 7 (\theta - 1)] - 1 \quad (1-22)$$

将式 (1-18) 代入式 (1-6) 恒温积分得

$$\Delta L = PT_r \left[\left(\frac{dB}{dT_r} - \frac{B}{T_r} \right) \right] + \left(\frac{dC}{dT_r} - \frac{C}{T_r} \right) \quad (1-23)$$

经数学推导并用于常沸点时

$$\Delta L_b = \frac{RT_c}{P_c} \left[\frac{162\theta^2 - 9}{128} - (J_c - 1)(\theta + S + 1) \exp(\theta - 1 + S \ln \theta) \right] \quad (1-24)$$

经整理使得应用分子聚集理论改进的剩余函数法预测纯物质常沸点汽化热的普遍化方程式

$$L_b = (RT_c / P_c) [B' - B^0 + P_c \ln P_c / (\theta - 1)] \quad (1-25)$$

$$B^0 = (162\theta^2 - 9) / 128$$

$$B' = (J_c - 1)(\theta + S + 1) \exp(\theta - 1 + S \ln \theta)$$

数据检验结果

根据以上导出的预测纯物质常沸点汽化热的新方程 (1-25), 由最基本的物性数据 T_b 、 T_c 、 P_c 和 Z_c ^[12], 预测了 390 种各类物质的常沸点汽化热。以文献实验值^[10-12, 20]为基准, 本节以及文献诸计算法的部分预测结果比较见表 1.4, 对各类物质的预测值与实验值相比较的总相对平均误差见表 1.5。

表 1.4 本模型与文献诸计算法的预测结果比较

物 质	$L_b \times 2.39006 \times 10^{-4} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$					
	实验值	式 (1-25)	[17]	[3]	[5]	[6]
乙烷	3.515	3.500	3.545	3.533	3.530	3.520
丙烯	4.400	4.347	4.421	4.418	4.419	4.340
丁炔-2	6.370	6.381	6.325	6.160	6.010	5.984
苯	7.350	7.257	7.245	7.280	7.240	7.250
苯乙烯	8.800	8.550	8.527	8.560	8.510	8.450
萘	10.34	10.37	10.33	10.48	10.38	10.42
二甲醚	5.140	5.117	5.111	5.260	5.180	5.230
乙醛	6.150	6.206	6.371	6.560	6.520	6.480
丙酮	6.960	6.890	7.057	7.200	7.150	7.150
正丙醇	9.980	9.950	9.999	9.610	9.530	9.600
丁醇-2	9.750	9.762	9.672	9.390	9.120	9.190
正癸醇	12.00	12.24	11.68	10.84	10.56	10.68
对甲酚	11.34	11.31	11.27	11.88	11.63	11.62
乙酸	5.660	5.926	5.966	9.574	9.420	9.430
丙酸	7.700	7.956	7.561	10.58	10.34	10.38
甲酸甲酯	6.740	6.675	6.545	6.707	6.480	6.648
环氧丙烷	6.450	6.521	6.476	6.580	6.550	6.540
1, 1-二氯乙烷	6.860	6.835	6.894	7.012	6.984	6.966
四氯化碳	7.170	6.939	7.034	7.090	7.080	7.070
乙醇胺	12.00	11.95	11.88	12.77	12.72	12.48
吡啶	8.180	7.977	7.959	8.070	8.030	8.020
甲硫醇	5.870	5.782	5.776	5.890	5.900	5.840
噻吩	7.520	7.396	7.385	7.480	7.480	7.440
一氧化碳	1.444	1.407	1.472	1.420	1.410	1.410
二硫化碳	6.390	6.510	6.512	6.621	6.630	6.550
氟	0.440	0.444	0.446	0.424	0.425	0.425

表 1.5 本模型对各类物质的预测总结果

物质类别	N	ARD/%		物质类别	N	ARD/%	
		式 (1-25)	[17]			式 (1-25)	[17]
链烷烃	63	0.78	1.4	脂肪酸	9	3.6	4.1
链烯烃	38	1.2	1.9	酸酐类	3	2.2	2.5
环烷烃	43	1.5	2.2	酯 类	24	1.8	2.1
环烯烃	3	2.1	2.5	酚 类	6	1.5	1.6
二烯烃	10	2.8	3.6	其他含氧有机物	4	2.5	2.6
链炔烃	5	2.4	2.4	含氮有机物	31	2.8	3.0
芳香烃	28	1.5	1.8	含硫有机物	6	1.2	1.4
醚 类	14	2.0	2.9	有机卤代物	38	1.4	1.6
醛 类	7	2.4	2.7	部分无机物	15	1.8	2.4
酮 类	8	1.6	1.8	部分单质	10	2.3	2.5
脂肪醇	25	1.6	2.2				

结 论

应用分子聚集理论改进纯物质常沸点汽化热的剩余函数预测法，推导出新的预测纯物质常沸点汽化热的普遍化方程式。通过对 390 种各类物质的检验，表明新方程的预测准确度明显优于原剩余函数法。

1.1.3 用 LK 方程改进纯物质常沸点汽化热的预测模型

方程的推导

根据化工热力学理论，纯物质的常沸点汽化热 L_b 表示为^[17]:

$$L_b = L'_b - \Delta L_b \quad (1-4)$$

$$L'_b = RT_b T_c \ln P_c / (T_c - T_b) \quad (1-5)$$

$$\Delta L_b = \frac{RT_c}{P_c} [(1.097\theta^{1.6} - 0.083) + \omega(0.8944\theta^{4.2} - 0.139)] \quad (1-10)$$

将式 (1-5)、(1-10) 代入式 (1-4):

$$L_b = \frac{RT_c}{P_c} \left(\frac{P_c \ln P_c}{\theta - 1} - B^0 - \omega B' \right) \quad (1-26)$$

再引入同系物结构参数 K 得:

$$L_b = \frac{RT_c}{KP_c} \left(\frac{P_c \ln P_c}{\theta - 1} - B^0 - \omega B' \right) \quad (1-27)$$

式中 $B^0 = 1.097\theta^{1.6} - 0.083$; $B' = 0.8944\theta^{4.2} - 0.139$; $\theta = T_c/T_b$

式 (1-27) 中的同系物结构参数 K , 对绝大多数有机物和无机物, $K=1$; 对脂肪醇, $K=0.9245$; 对链炔烃, $K=0.9472$; 对脂肪酸:

$$K = \ln \left[1.007 + 2.821 \times 10^{-2} P_c / \left(0.1861 \frac{\ln P_c}{\theta - 1} - 1 \right) \right] \quad (1-15)$$

式 (1-27) 中的偏心因子 ω , 按朱自强的推荐^[15], 用较准确的 Lee-Kesler 方程^[14]计算:

$$\omega = \frac{-\ln P_c - 5.92714 + 6.09648\theta - 1.28862\ln\theta - 0.169346\theta^{-6}}{15.2518 - 15.6875\theta + 13.4721\ln\theta + 0.43577\theta^{-6}} \quad (1-28)$$

从而, 只要有纯物质的 T_b 、 T_c 和 P_c 数据, 就可用式 (1-27) 预测其常沸点汽化热。

数据检验结果

由推导出的式 (1-27), 采用最基本的物性数据 T_b 、 T_c 和 P_c ^[12]预测了各类纯物质的常沸点汽化热, 与文献值^[10, 11, 20]比较的部分结果见表 1.6, 与其他方法的计算结果比较见表 1.7, 各种物质的预测值与实验值之间的相对平均误差 ARD 见表 1.8。

由表 1.6—1.8 可见, 本节所提出的用 Lee-Kesler 方程改进剩余函数法预测纯物质的常沸点汽化热的新方程是完全适用的。预测结果的准确度比原剩余函数法有所提高。

表 1.6 式 (1-27) 对部分物质常沸点汽化热 L_b (单位为 $J \cdot mol^{-1}$) 的预测结果

物 质	$(L_b)_c$	$RD/\%$	物 质	$(L_b)_c$	$RD/\%$
甲烷	8474	3.5	甲醛	23161	0.60
2, 2, 3, 4-四甲基戊烷	34240	-0.10	环己酮	40239	1.20
正十九烷	57610	2.8	乙烯酮	20427	-1.0
乙烯	13611	0.43	乙醚	26532	-0.67
2-甲基丁烯-[1]	25456	-0.20	苯酚	44673	-2.1
乙炔	17363	3.2			
环丙烷	19979	-0.40	呋喃	26440	-2.5
环己烯	30174	-1.0	甲硫醚	26729	-0.89
苯	30342	-1.6	乙硫醇	26502	-1.1
戊醇-[1]	44506	0.23	乙酸甲酯	29856	-0.96
苯酚	57485	-3.2	四氯化硅	28106	2.0
乙腈	31991	1.9	氯化氢	16278	0.73
三乙胺	31359	-0.10	水	39327	-3.3
吗啉	37623	-0.20	硫化氢	18330	-1.8
亚硝酰氯	25414	-1.1	氨	22839	-2.2
五氟氯乙烷	19540	0.40	二氧化硫	24271	-2.7
1, 1, 1-三氯乙烷	19180	0	一氧化碳	6163	1.9
邻二氯苯	39456	-0.59	氧硫化碳	18393	0.07
氟里昂-22	20105	-0.50	氯	19963	-2.3
四氟化碳	11874	-0.80	氧	6971	2.1
氯甲烷	21382	-0.30	氮	1863	1.1
碳酸氯	24317	-0.39			
碘苯	40009	1.2	氯	6615	1.3

表 1.7 本模型与文献诸计算法的预测结果 (RD) 比较

物质	本模型	文献[17]	张克武	Riedel	Chen	Vetere
丙 烯	0.50	0.48	-1.5	0.50	0.50	-1.4
正丙醇	0.21	0.20	-4.1	-3.7	-4.5	-3.8
丁醇- [2]	-0.79	-0.80	-5.0	-3.7	-6.4	-5.7
丙 酮	1.4	1.40	2.5	3.4	2.7	2.7
甲 醚	-0.50	-0.56	-0.10	2.3	0.80	1.8
甲 酸	-1.8	-1.8	67	78	76	75
乙 酸	5.4	5.4	59	68	66	66
丙 酸	-1.8	-1.8	28	37	33	34
丁炔-2	-0.70	-0.7	-4.2	-3.3	-5.8	-6.1
苯乙烯	-2.8	-3.1	-1.3	-2.7	-3.3	-4.0
甲酸甲酯	-2.9	-2.9	-1.5	-0.60	-3.9	-1.3
正癸醇	-2.7	-2.7	-6.2	-9.7	-12	-11
甲硫醇	-1.5	-1.6	-1.5	0.30	0.50	-0.50
噻 吩	-1.7	-1.8	-0.30	-0.60	-0.60	-1.1
一氧化碳	1.9	1.9	-0.30	-1.7	-2.4	-2.4
二硫化碳	1.9	1.9	3.6	3.6	3.7	2.5
对甲酚	-0.60	-0.66	0.50	4.8	2.4	2.3
乙 醛	3.6	3.6	5.0	6.7	6.0	5.4
萘	0	-0.06	1.7	1.4	0.40	0.80
环氧丙烷	0.40	0.40	1.8	2.0	1.50	1.40

表 1.8 本模型对各类物质预测值与实验值间的相对平均误差 (ARD)

物质	数据点数	本模型	文献[17]	物质	数据点数	本模型	文献[17]
链烷烃	62	1.2	1.4	酯类	24	2.0	2.1
链烯烃	38	1.8	1.9	酞类	2	2.5	2.5
环烷烃	43	2.1	2.2	醚类	11	2.9	2.9
环烯烃	2	0.50	0.53	酚类	10	1.6	1.6
芳香烃	31	1.8	1.8	其他含氧有机物	6	2.5	2.6
二烯烃	9	3.6	3.6	含氮有机物	30	3.0	3.0
链炔烃	6	2.4	2.4	含硫有机物	6	1.4	1.4
脂肪醇	18	2.1	2.2	有机卤代物	40	1.5	1.6
醛 类	8	2.7	2.7	部分无机物	15	2.3	2.4
酮 类	9	1.8	1.8	部分单质	10	2.4	2.5
脂肪酸	10	4.1	4.1				

结 论

在纯物质常沸点汽化热的剩余函数预测法的基础上, 用 Lee-Kesler 方程改进偏心因子的计算, 推导出计算纯物质常沸点汽化热的新方程, 用最基本的物性数据 T_b 、 T_c 和 P_c , 预测了 390 种物质的常沸点汽化热, 与文献值相比, 准确度优于原剩余函数预测法。

1.1.4 用 RK 方程改进纯物质常沸点汽化热的预测模型

新方程的推导

我们曾根据统计热力学理论, 把纯物质的常沸点汽化热 L_b 表示为^[17]:

$$L_b = L'_b + \Delta L_b \quad (1-4)$$

式 (1-4) 中代表理想状态性质的项 L'_b , 可由理想气体定律引入 Clapeyron 方程式积分而确定

$$L'_b = RT_b T_c \ln P_c / (T_c - T_b) \quad (1-5)$$

根据化工热力学原理, 式 (1-4) 中代表理想状态与实际状态性质偏差的项 ΔL_b , 可按剩余焓的办法一般化地表示为:

$$\Delta L = \int_0^P \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] dp \quad (\text{恒温}) \quad (1-6)$$

应用点函数的数学关系式, 上式可改写为:

$$\Delta L = - \int_1^2 d(PV) - \int_1^2 \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (\text{恒温}) \quad (1-29)$$

将 RK 状态方程^[18]

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (1-30)$$

引入式 (1-29) 并积分得:

$$\Delta L = -PV + RT - \frac{1.5a}{bT^{0.5}} \ln \frac{V}{V+b} \quad (1-31)$$

在常压沸点时, 应用 RK 对比状态方程式:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (1-32)$$

及其一般化关系式:

$$B = b / RT_b = 0.08664\theta / P_c \quad (1-33)$$

$$\frac{A}{B} = a / bRT_b^{1.5} = 4.934\theta^{1.5} \quad (1-34)$$

$$h = B / Z \quad (1-35)$$

$$\theta = T_c / T_b \quad (1-36)$$

得:

$$\Delta L_b = RT_b \left[1 - Z + 1.5 \frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \right] \quad (1-37)$$

将式 (1-5)、(1-37) 代入式 (1-4) 并引入同系物结构参数 K , 可得:

$$L_b = \frac{RT_b}{K} \left[\frac{\theta \ln P_c}{\theta - 1} - 1 + Z - 1.5 \frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \right] \quad (1-38)$$

这就是本节提出的用 RK 状态方程改进的剩余函数法预测纯物质常压沸点汽化热的普遍化方程式。式中的压缩因子 Z 由 RK 对比状态方程式 (1-32) 解出。

数据验算结果

根据以上推导出的预测纯物质常压沸点汽化热的新方程式 (1-38), 由最基本的物性数据 T_b 、 T_c 和 P_c , 预测了 400 种物质的常压沸点汽化热, 与文献实验值^[20]相比较的部分结果见表 1.9, 与文献诸计算法的结果比较见表 1.10, 对各类物质的预测值与实验值相比较的相对平均误差见表 1.11。

表 1.9 本模型对部分物质常压沸点汽化热的预测结果

物 质	$(L_b)_c$	RD/%	物 质	$(L_b)_c$	RD/%
甲烷	2027	3.7	亚硝酸氯	6091	-0.80
2, 2, 3, 4-四甲基戊烷	8246	0.69	吡啶	8255	-1.7
乙烯	3261	0.74	1, 1, 1-三氯乙烷	4607	0.58
2-甲基丁烯-1	6118	0.39	邻二氯苯	9477	-0.03
乙炔	4148	2.4	碘苯	9606	1.8
环丙烷	4788	-0.03	氟里昂-22	4820	-0.12
环己烯	7244	-0.15	四氯化碳	2846	-0.51
苯	7281	-0.97	氯甲烷	5137	0.34
戊醇-1	10664	0.61	碳酸氯	5832	0.04
甲醛	5556	1.0	四氯化硅	6661	1.2
环己酮	9679	1.9	氯化氢	3898	0.98
乙烯酮	4897	-0.66	水	9412	-3.1
乙醚	6377	-0.04	硫化氢	4421	-0.88
苯酚	10721	-1.6	氨	5478	-1.8
呋喃	6343	-2.0	二氧化硫	5818	-2.3
甲硫醚	6410	-0.46	一氧化碳	1475	2.2
乙硫醇	6356	-0.68	氧硫化碳	4430	0.92
乙酸甲酯	7190	-0.13	氟	1607	3.0
苯酐	13820	-2.5	氯	4858	-0.44
丙烯腈	7614	-2.4	氧	1667	2.3
三乙胺	7513	0.42	氫	1581	1.3
吗啉	9032	0.36	氙	3063	-1.5