

# 有机化合物分子体积的加和性<sup>①</sup>

## I. 烃类的官能团的拓扑体积

叶大年 董 麒

(中国科学院地质研究所)

**提要** 液态的碳氢化合物分子体积等于官能团拓扑体积之和, 即服从于加和性原则。在不同的烃类中相同的官能团有十分接近的体积贡献。官能团的拓扑体积,  $V(\text{CH}_2) = 27.24 \text{ \AA}^3$ ,  $V(\text{CH}_3) = 55.11 \text{ \AA}^3$ ,  $V(-\text{CH}=\text{CH}_2) = 70.12 \text{ \AA}^3$ ,  $V(-\text{CH}=\text{CH}-) = 40.98 \text{ \AA}^3$ ,  $V(-\text{C}\equiv\text{CH}) = 51.58 \text{ \AA}^3$ ,  $V(-\text{C}\equiv\text{C}-) = 21.18 \text{ \AA}^3$ ,  $V(\text{H})$  端部 =  $29.32 \text{ \AA}^3$ ,  $V(\text{C}_6\text{H}_5-) = 120.08 \text{ \AA}^3$ ,  $V(-\text{C}_6\text{H}_4-) = 89.92 \text{ \AA}^3$ ,  $V(-\text{C}_6\text{H}_4=) = 61.51 \text{ \AA}^3$ 。液态碳氢化合物的分子体积还可以用如下公式来表示。

$$V = K + 13.89 \cdot C + 6.67H \text{ (\AA}^3\text{)}$$

K 为液体常数, 烷、烯和炔  $K=40$ , 苯同系物  $K=25$ , 环烷烃  $K=15$ 。C、H 分别是分子中 C 和 H 的原子数。

**主题词** 烃类 分子体积 官能团 加和性 比尔兹定律

**第一作者简介** 叶大年 男 52 岁 研究员

### 一、前 言

众所周知, 有机化合物的物理性质, 如生成热、燃烧值和折射度都具有可加和性, 并不断地有人研究这个问题。早在 1926 年, Biltz 就指出“一个化合物绝对零度时的体积是其组分绝对零度的体积之和”。但是, 他没有给出具体的、精确的表达式, 也没有把问题交代得很清楚。与其说, Biltz 定律是一个定律, 不如说是体积可加和的自然哲学思想。1939 年 Komshilov 指出石蜡烃  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  克分子体积  $V_m = 34.6 + 15.97n \text{ cm}^3$ , 1950 年 Joliet 指出在石蜡烃中官能团  $\text{CH}_2$  克分子体积为  $16.3 \text{ cm}^3$ 。无机物, 特别是含氧盐的分子积有很好的加和性。硅酸盐玻璃和熔体的分子体积以及氧平均占有体积亦具有可加和性。内容是相当丰富的。因此, 有理由推断有机化合物分子体积问题必定是一个有趣的问题。本文只限于讨论烃类分子体积加和性问题。

### 二、 $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ 官能团

液体状态的有机化合物的分子体积可用下面的公式求出

<sup>①</sup>国家自然科学基金资助项目。

$$V_m = M (\text{分子量}) \times 10^{24} / (d \times 6.023 \times 10^{23}) = 1.6603M / d \quad (1)$$

烷烃有通式  $C_nH_{2n+2}$ ，正烷烃分子体积可由 (1) 式求出 (表 1)。从表 1 中可以看出每增加一个  $CH_2$  官能团，分子体积的增量  $V(CH_2)$  是  $24.5 \text{ \AA}^3$ ，平均  $V(CH_2) = 26.50 \text{ \AA}^3$ 。

表 1 正烷烃的分子体积

Table 1 The molecular volume of normal-alkanes

名称	结构式	M	$d_{20}^{\text{①}}$	$V_m$	$V(CH_2)$	$V_m^{\text{计算}} \text{ \AA}^3$	相对偏差 (%)
甲烷	$CH_4$	16	0.4240	62.7			
乙烷	$CH_3 \cdot CH_3$	30	0.5460	91.2			
丙烷	$CH_3 (CH_2) CH_3$	44	0.5824	125.4			
丁烷	$CH_3 (CH_2)_2 CH_3$	58	0.5788	166.4		164.7 (162.26) <sup>②</sup>	1.0 (2.5) <sup>②</sup>
戊烷	$CH_3 (CH_2)_3 CH_3$	72	0.6263	190.9	24.5	191.94 (189.49)	0.5 (0.7)
己烷	$CH_3 (CH_2)_4 CH_3$	86	0.6603	216.2	25.3	219.18 (216.72)	1.4 (0.8)
庚烷	$CH_3 (CH_2)_5 CH_3$	100	0.68376	242.8	25.6	246.42 (243.95)	1.5 (0.5)
辛烷	$CH_3 (CH_2)_6 CH_3$	114	0.7025	269.4	26.6	273.66 (271.18)	1.6 (0.7)
壬烷	$CH_3 (CH_2)_7 CH_3$	128	0.7171	296.4	27.0	300.9 (298.41)	1.5 (0.7)
癸烷	$CH_3 (CH_2)_8 CH_3$	142	0.7300	323.0	26.6	328.14 (325.64)	1.6 (0.8)
十一烷	$CH_3 (CH_2)_9 CH_3$	156	0.74017	349.9	26.9	355.38 (352.87)	1.6 (0.9)
十二烷	$CH_3 (CH_2)_{10} CH_3$	170	0.7487	377.0	27.1	382.62 (380.1)	1.5 (0.8)
十三烷	$CH_3 (CH_2)_{11} CH_3$	184	0.7564	403.9	26.9	409.86 (407.33)	1.7 (1.1)
十四烷	$CH_3 (CH_2)_{12} CH_3$	198	0.7628	430.9	27.0	437.10 (434.56)	1.4 (0.9)
十五烷	$CH_3 (CH_2)_{13} CH_3$	212	0.7685	458.4	27.1	464.34 (461.79)	1.4 (0.8)
十六烷	$CH_3 (CH_2)_{14} CH_3$	226	0.7731	485.4	27.4	491.58 (489.0)	1.3 (0.8)
十七烷	$CH_3 (CH_2)_{15} CH_3$	240	0.7780	512.4	26.8	518.82 (516.25)	1.3 (0.8)
十八烷	$CH_3 (CH_2)_{16} CH_3$	254	0.7768	542.88	30.7	558.82 (543.48)	2.9 (0.1)
十九烷	$CH_3 (CH_2)_{17} CH_3$	268	0.7776	573.4	30.5	586.06 (570.71)	2.2 (0.5)

①比重引自文献 [12-14]，表 3、4、5 同

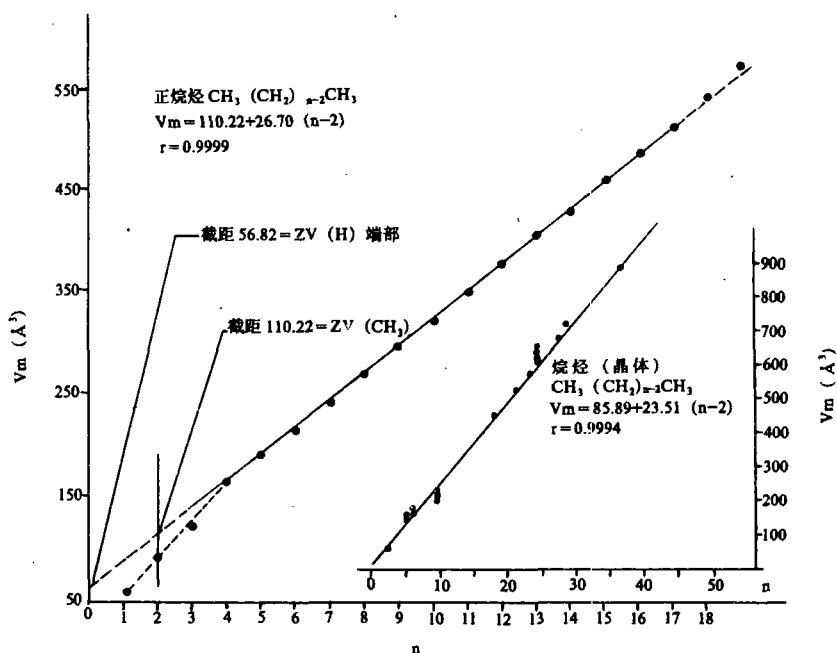
②括号外是按官能团加和计算结果，括号内是按 (10) 式计算结果

正烷烃分子体积与  $CH_2$  官能团个数之间呈现很好的线性关系 (图 1)。回归方程为

$$V_m = 110.22 + 26.7 (n - 2) \text{ \AA}^3 \quad (2)$$

$r = 0.9999$  (气态的甲烷、乙烷丙烷没有参加回归)。

图 1 直线在  $(n-2) = 0$  处纵坐标上截距等于  $110.22 \text{ \AA}^3$ ，它意味着“理论上的乙烷”分子体积。也就是说，官能团  $CH_3$  的体积  $V(CH_3) = 55.11 \text{ \AA}^3$ 。方程 (2) 中  $26.70 \text{ cm}^3$ ，即  $CH_2$  官能团的体积。若直线延长外推至  $n=0$  处，纵坐标上截距等于  $56.82 \text{ \AA}^3$ ，即两个处于链端部氢原子的体积， $V(H) = 28.41 \text{ \AA}^3$ 。用同样的方法可以计算出烯烃、炔烃、醇类、羧酸、醛、酮、胺类、苯同系物和卤代烃的分子体积，从而求出每个  $CH_2$  官能团的体积 (见图 2 和表 2)。

图 1 正烷烃分子体积与  $\text{CH}_2$  官能团数目之间的关系Fig. 1 Relation between the number of methylene ( $=\text{CH}_2$ ) and the molecular volume of normal-alkanes

从图 2 看出, 正烯烃、正炔烃、正醇类和苯同系物分子体积与  $\text{CH}_2$  官能团数目均呈现很好的线性关系。而且这些直线近于平行。直线斜率即  $V(\text{CH}_2)$ 。表 2 中列出这些有机化合物中  $V(\text{CH}_2)$  值。

表 2 在各种有机化合物(液态)中  $V(\text{CH}_2)$  值Table 2 The volume of methylene ( $=\text{CH}_2$ ) in the liquid organic compound

化合物类型	$V(\text{CH}_2)$ ( $\text{\AA}^3$ )	$\sigma$	n
正烷烃	26.5 (26.70) <sup>(1)</sup>	1.0	14
正烯烃	26.7 (26.94)	0.3	4
正炔烃	27.4 (27.60)	0.7	7
正醇	27.7 (27.40)	1.2	10
苯同系物	27.4 (27.74)	1.0	7
酯类	29.2	1.7	6
羧酸	27.9	0.9	9
醛、酮类	27.0	1.8	6
卤化烃	27.8	1.4	8
胺类	26.8	0.3	2

(1) 内数值是线性回归结果, 括号外是差减法的平均值。

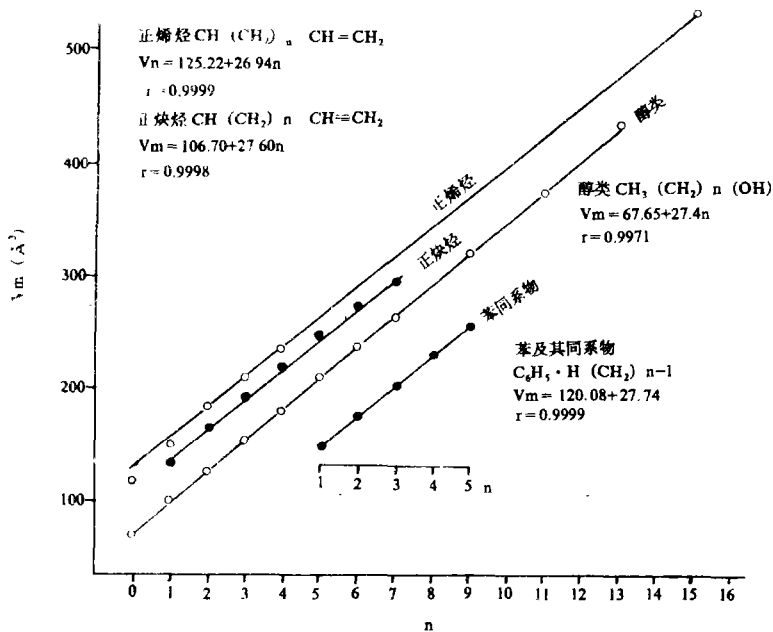


图2 烯烃、炔烃、醇与苯同系物的分子体积和  $\text{CH}_2$  数目之间关系

Fig. 2 Relation between the molecular volume of alkenes, alkynes, alcohols and benzene series and the number of methylene ( $=\text{CH}_2$ )

从表2看出在烃类,乃至各种有机化合物中,每个  $(\text{CH}_2)$  官能团的体积接近一个常数  $27.34 \text{ \AA}^3$ 。方程(2)实质上与Komshilov得到的方程是相同的。

### 三、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ , $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 官能团

在烯烃和炔烃中存在双键和三重键,在正烯烃和正炔烃中分别有  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  和  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  官能团。如果我们采用加和性原则,就可以计算出这些官能团的体积贡献。

例如 1-戊烯

$$V(-\text{CH}=\text{CH}_2) = 181.31 \text{ \AA}^3 - 55.11 \text{ \AA}^3 - 26.94 \text{ \AA}^3 \times 2 = 72.32 \text{ \AA}^3$$

1-丁炔

$$V(-\text{C}\equiv\text{CH}) = 132.16 \text{ \AA}^3 - 55.11 \text{ \AA}^3 - 27.6 \text{ \AA}^3 = 49.45 \text{ \AA}^3$$

表3中官能团的分子体积就是按上述方法计算出来的。从表3中看出,  $V(-\text{CH}=\text{CH}_2)$  的平均值是  $70.12 \pm 2.14 \text{ \AA}^3$ ,  $V(-\text{C}\equiv\text{CH})$  的平均值是  $51.58 \pm 1.20 \text{ \AA}^3$ 。双键和三重键的位置不同,官能团亦不同,  $V(-\text{CH}=\text{CH}-) = 40.98 \pm 1.78 \text{ \AA}^3$ ,  $V(-\text{C}\equiv\text{C}-) = 21.18 \pm 1.65 \text{ \AA}^3$ 。

$$V(-\text{CH}=\text{CH}_2) - V(-\text{CH}=\text{CH}-) = 70.12 - 40.98 = 29.14 \text{ \AA}^3 \quad (1)$$

$$V(-\text{C}\equiv\text{CH}) - V(-\text{C}\equiv\text{C}-) = 51.58 - 21.18 = 30.4 \text{ \AA}^3 \quad (2)$$

(3)、(4) 两式中  $29.14 \text{ \AA}^3$ 、 $30.4 \text{ \AA}^3$  分别是烯烃和炔烃相应官能团的端部氢的体积。前面说过, 烷烃 (甲基中) 的端部氢体积  $V(\text{H}) = 28.41 \text{ \AA}^3$ , 也即是说, 与碳成单键、双键、三重键的端部氢的体积是逐渐地有所增加的。平均  $V(\text{H})$  端部 =  $29.32 \text{ \AA}^3$ 。

表 3 烯炔和炔烃的分子体积 (液态时)

Table 3 The molecular volume of liquid alkenes and alkynes

名称	结构式	M	$d_{20}^c$	$V_m (\text{\AA}^3)$	$V_{\text{官能团}}$	$V_m^{\text{计算}} (\text{\AA}^3)$	偏差 (%)
乙 烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	28	0.570	81.56			
丙 烯	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	42	0.610	114.32	$59.21^{11}$		
1-丁烯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	56	0.625	148.75	$66.70^{11}$	152.47 (148.92)	2.5 (0.1)
1-戊烯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	70	0.641	181.31	$72.32^{11}$	179.71 (176.15)	0.9 (2.9)
1-己烯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	84	0.673	207.23	$71.30^{11}$	206.95 (203.38)	0.7 (1.9)
1-庚烯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	98	0.697	233.44	$70.57^{11}$	234.19 (230.61)	0.3 (1.2)
1-18 碳烯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$	252	0.791	528.94	$69.73^{11}$	533.83 (530.14)	2.1 (0.2)
(Z) -2 丁烯	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	56	0.6213	149.65	$39.43^{12}$	151.2 (148.92)	1.1 (0.5)
(E) -2 丁烯	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	56	0.6042	153.88	$43.66^{12}$	151.2 (148.92)	1.7 (3.2)
异丁烯	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	56	0.5942	156.47	46.25	(148.92)	(4.8)
(Z) -2 戊烯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	70	0.6556	177.27	40.11	178.22 (176.15)	0.9 (0.6)
(E) -2 戊烯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	70	0.6482	179.30	$42.11^{12}$	178.22 (176.15)	0.5 (1.8)
(Z) -2 己烯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	84	0.6869	203.04	$38.94^{12}$	205.68 (203.38)	1.3 (0.2)
(E) -2 己烯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	84	0.6780	205.70	$41.6^{12}$	205.68 (203.38)	0.0 (1.21)
1-丁炔	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	54	0.6784	132.16	$49.45^{13}$	133.93 (135.58)	1.3 (2.5)
1-戊炔	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	68	0.6901	163.60	$53.29^{13}$	161.17 (162.81)	1.5 (0.5)
1-己炔	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{H}$	82	0.7155	190.28	$52.37^{13}$	188.41 (190.04)	1.0 (0.1)
1-庚炔	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{H}$	96	0.7321	217.51	$52.60^{13}$	215.65 (217.27)	0.9 (0.1)
1-辛炔	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{H}$	110	0.7461	244.78	$51.67^{13}$	242.89 (244.50)	0.8 (0.1)
1-壬炔	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}\equiv\text{H}$	124	0.7568	272.03	$51.32^{13}$	270.13 (271.13)	0.7 (0.1)
1-癸炔	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}\equiv\text{H}$	138	0.7655	299.30	$50.99^{13}$	297.37 (298.96)	0.7 (0.1)
2-丁炔	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	54	0.6910	129.74	$19.52^{14}$	131.4 (135.58)	1.3 (4.5)
2-戊炔	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	68	0.7107	158.85	$21.03^{14}$	158.64 (162.88)	0.1 (2.5)
2-己炔	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	82	0.73146	186.13	$20.71^{14}$	186.88 (190.1)	0.4 (2.1)
3-己炔	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}_2\text{CH}_3$	82	0.7231	188.28	$23.46^{14}$	185.88 (190.1)	1.3 (1.0)

$$① V(-\text{CH}=\text{CH}_2) = 70.12 \pm 2.14 \text{ \AA}^3 \quad ② V(-\text{CH}=\text{CH}-) = 40.98 \pm 1.70 \text{ \AA}^3$$

$$③ V(-\text{C}\equiv\text{CH}) = 51.58 \pm 1.20 \text{ \AA}^3 \quad ④ V(-\text{C}\equiv\text{C}-) = 21.18 \pm 1.65 \text{ \AA}^3$$

V 计算 m, 相对偏差、括号内为用 (10) 式计算的结果, 括号外的数值是用官能团加和的结果

#### 四、苯的同系物

苯及其同系物的分子体积列于表 4 中, 苯、甲苯、乙苯、正丙苯和正丁苯的分子体积与  $\text{CH}_2$  官能团数目是直线关系 (见图 2 和表 4)。它有  $\text{C}_6\text{H}_5\text{H}(\text{CH}_2)_{n-1}$  通式, 有如下回归方

程:

$$V_m = 120.08 + 27.74n \quad (5)$$

$$r = 0.9999$$

即  $V(C_6H_5-) = 120.08 \text{ \AA}^3$ ,  $V(CH_2) = 27.74 \text{ \AA}^3$ 。在液态时, 苯及其同系物中每个  $CH_2$  的体积贡献与烷烃、烯烃和炔烃几乎相同。苯的分子体积  $147.39 \text{ \AA}^3$ , 而  $V(C_6H_5-) = 120.08 \text{ \AA}^3$ ,  $147.39 - 120.08 = 27.31 \text{ \AA}^3$ 。即苯环上的每个氢与链烃中的端部氢 ( $29.32 \text{ \AA}^3$ ) 比较接近。

表 4 苯及其同系物的分子体积 (液态)

Table 4 The molecular volume of liquid benzene and benzene series

名称	结构式	M	$d_{20^\circ C}$	$V_m$	$V_{\text{官能团}}$	$V_m$ 计算 $\text{\AA}^3$	偏差 (%)
苯	$C_6H_6$	78	0.87865	147.39	118.98 <sup>①</sup>	149.4 (148.36)	1.4 (0.7)
甲苯	$C_6H_5CH_3$	92	0.8669	176.30	121.19 <sup>①</sup>	175.19 (175.59)	0.6 (0.4)
乙苯	$C_6H_5CH_2CH_3$	106	0.8670	202.98	120.13 <sup>①</sup>	202.43 (202.82)	0.3 (0.1)
正丙苯	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_3-n$	120	0.8620	231.13	120.54 <sup>①</sup>	229.67 (230.05)	0.6 (0.5)
异丙苯	$C_6H_5CH_2CH_2CH_3-i$	120	0.8618	231.19	120.60 <sup>①</sup>	229.67 (230.05)	0.7 (0.5)
正丁苯	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_3-n$	134	0.8601	258.67	120.34 <sup>①</sup>	256.91 (257.28)	0.7 (0.5)
邻二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	106	0.8802	192.40	82.18 <sup>②</sup>	200.14 (202.82)	4.02 (5.4)
间二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	106	0.8641	203.64	93.42 <sup>③</sup>	200.14 (202.82)	1.7 (0.4)
对二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	106	0.8611	204.38	94.12 <sup>③</sup>	200.14 (202.82)	2.07 (0.8)
1, 2, 3 三甲苯	$C_6H_3(CH_3)_3$	134	0.8944	222.76	57.43 <sup>③</sup>	226.84 (230.05)	1.8 (3.3)
1, 2, 4 三甲苯	$C_6H_3(CH_3)_3$	134	0.8758	227.49	62.16 <sup>③</sup>	226.84 (230.05)	0.3 (1.1)
1, 3, 5 三甲苯	$C_6H_3(CH_3)_3$	134	0.8601	230.28	64.95 <sup>③</sup>	226.84 (230.05)	1.5 (0.1)
苯乙烯	$C_6H_5CH=CH_2$	104	0.9060	190.59	120.47 <sup>①</sup>	190.20 (189.48)	0.2 (0.6)

①  $V(C_6H_5-) = 120.08 \text{ \AA}^3$  ②  $V(-C_6H_4-) = 89.92 \text{ \AA}^3$  ③  $V(-C_6H_3-) = 61.51 \text{ \AA}^3$   $V_m$  与偏差栏内、括弧外是用 (10) 式计算结果, 括弧外是用官能团加和计算的结果。

苯乙烯  $C_6H_5-CH=CH_2$ , 可以看成是  $C_6H_5-$  与  $-CH=CH_2$  官能团的加和。

$$V(C_6H_5-) + V(-HC=CH_2) = 120.08 \text{ \AA}^3 - 70 \text{ \AA}^3 + 12 \text{ \AA}^3 = 190.20 \text{ \AA}^3$$

其分子体积实测值是  $190.59 \text{ \AA}^3$ , 两者符合得很好。

## 五、环烷烃

环烷烃的分子体积 (表 5) 中每增加一个  $CH_2$  官能团时的增量  $V(CH_2)$  的平均值  $22.51 \text{ \AA}^3$  (图 3 与表 5), 它与表 2 中所列的其他烃类是有明显差异的。环烷烃的燃烧热值与直链烷烃也是不一致的。

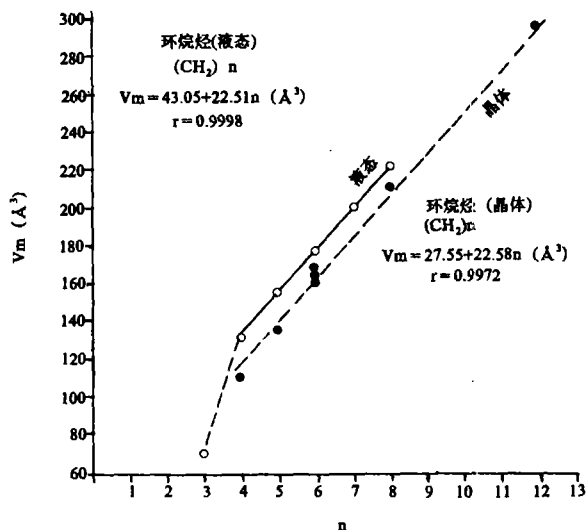


图 3 环烷烃的分子体积

Fig. 3 The molecular volume of cyclanes

表 5 环烷烃的分子体积 (液态)

Table 5 The molecular volume of liquid cyclanes

名称	分子式	M	$d_{20^\circ\text{C}}$	$V_m$ (Å <sup>3</sup> )	$V_{\text{官能团}}^*$	$V_m$ 计算 (Å <sup>3</sup> )	相对偏差 (%)
环丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42	0.720	70.92			(%)
环丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	0.703	132.26		133.09 (123.92)	0.6 (6.3)
环戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70	0.745	156.00	23.74	155.6 (150.15)	0.3 (3.8)
环己烷	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84	0.779	179.03	23.03	178.11 (177.38)	0.5 (0.9)
环庚烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	0.810	200.8	21.77	200.62 (204.61)	0.1 (1.9)
环辛烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	0.836	222.4	21.60	223.13 (231.84)	0.3 (4.2)
甲基环戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> · CH <sub>3</sub>	84	0.779	179.03	23.03	181.64 (177.38)	1.5 (0.9)
甲基环己烷	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> · CH <sub>3</sub>	98	0.769	211.59	32.56(?)	208.88 (219.84)	1.3 (3.9)

\*  $V(\text{CH}_2)$  是用差减法求出的, 用回归方程求出  $V(\text{CH}_2) = 22.5 \text{ \AA}^3$ .

括号内是用 (10) 式计算的结果, 括号外是用官能团加和计算的结果。

值得注意的是, 环烷烃的通式可以写成  $(\text{CH}_2)_n$ ,  $V_{m/n} \neq V(\text{CH}_2)$ , 而且  $V_{m/n} > V(\text{CH}_2)$ 。这显然是由于分子的环形结构对体积的“圈闭效应”引起的。

## 六、讨论

从表 1—5, 图 1—3 可以得出如下结论:

1. 烃类化合物分子体积与  $\text{CH}_2$  官能团数目成线性关系。但每类烃中碳原子数小于和等于 3 的例外 (不参于回归计算)。各类烃中  $V(\text{CH}_2)$  近于恒定, 总起来平均值为  $27.24 \text{ \AA}^3$ 。  $V(\text{CH}_3) = 55.11 \text{ \AA}^3$ 。端部氢的体积平均值为  $V(\text{H})_{\text{端部}} = 29.32 \text{ \AA}^3$ 。环烷烃是例外, 其中  $V(\text{CH}_2) = 22.51 \text{ \AA}^3$ 。

2. 一般来说, 不同的同分异构体有不同的分子体积, 如果官能团不同, 体积差异很大。如己烯和环己烯, 分子体积分别是  $207.23 \text{ \AA}^3$  和  $129.03 \text{ \AA}^3$ , 差异竟达 14%。如果官能团相同, 仅排列位置不同的同分异构体, 其分子体积偏差不大, 一般在 3% 以内 (见表 3, 4, 5)。因此, 按官能团体积加和性原则求分子体积, 其结果与实验值符合得很好, 标准偏差只有 1%。

3. 从图 1 看出, 液态和晶态的正烷烃中  $V(\text{CH}_2)$  值是不同的, 分别是  $26.70 \text{ \AA}^3$  和  $23.51 \text{ \AA}^3$ 。

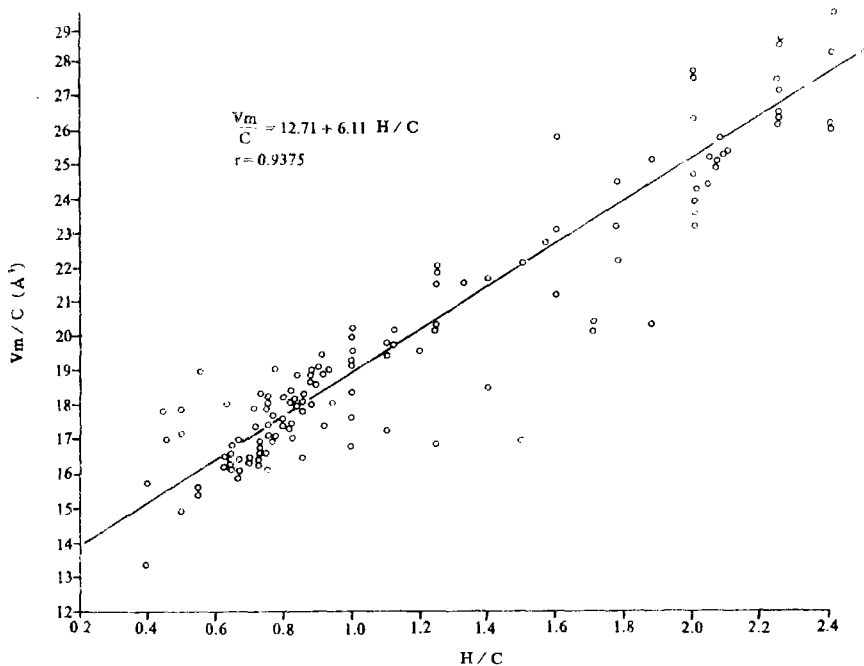


图 4 晶态的碳氢化合物中  $V_{\text{晶体}}/C$  与  $H/C$  之间的统计关系 (数据引自文献 [14])

Fig. 4 The statistical relation between the  $V_m/C$  and the  $H/C$  in crystalline organic compounds

4. 图 4 表示碳氢化合物晶体中每个碳原子平均占有体积  $V_{\text{晶体}}/C$  与氢碳原子数比  $H/C$  之间的关系。120 个数据线性回归。

$$V_{\text{晶体}}/C = 12.71 + 6.11H/C \quad (7)$$

(7) 式两边乘碳原子数  $C$ , 得到

$$V_{\text{晶体}} = 12.71C + 6.11H \quad (\text{Å}^3) \quad (8)$$



也就是说, 晶体的碳氢化合物的分子体积可以分解为两部分, 一是碳原子的贡献, 一是氢原子的贡献。若按 (8) 式计算

$$V_{\text{晶体}}(\text{CH}_2) = 12.71 + 6.11 \times 2 = 24.93 \text{ \AA}^3 \quad (9)$$

而  $V_{\text{晶体}}(\text{CH}_2)$  的实测值是  $23.51 \text{ \AA}^3$ , 两者很接近。

我们假定, 液态碳氢化合物的  $V(\text{CH}_2)$  中碳、氢原子的体积贡献与晶体时的比例相同。于时得出  $V_{\text{液}}(\text{C}) = 13.89 \text{ \AA}^3$ ,  $V_{\text{液}}(\text{H}) = 6.67 \text{ \AA}^3$ 。

5. 液态的碳氢化合物的分子体积

$$V_{\text{液}} = K + 13.89C + 6.67H \quad (\text{\AA}^3) \quad (10)$$

其中  $K$  是液体常数。对于烷烃、烯烃、炔烃  $K = 40 \text{ \AA}^3$ , 对于苯及同系物  $K = 25 \text{ \AA}^3$ , 而环烷烃  $K = 15 \text{ \AA}^3$ 。用 (10) 式计算碳氢化合物 (液态) 的分子体积 (表 1, 表 3, 4, 5)。最大相对偏差 6.3%, 标准偏差 1.4%。其结果与用官能团的方法相比, 精确度差不多。

综上所述, 碳氢化合物分子体积的加和性可以通官能团或碳、氢原子的两个层次表示出来。作者推测其他有机化合物分子体积的加和性可以此为基础加以讨论, 其中有些结果将在作者另外的论文中发表。

本项工作得到国家自然科学基金的资助。厦门大学张乾二教授和中国科学院地质所的李任伟教授对本文提出过有益的意见。作者在此表示深深的谢意。

## 参 考 文 献

- (1) 天津大学化学教研室等, 1978, 有机化学, 人民教育出版社。
- (2) 叶大年, 1982, 地质科学, 3期, 290-298页。
- (3) 张金民、叶大年, 1988, 中国科学, B辑9期, 975-983页。
- (4) 叶大年、张金民, 1989, 中国科学, B辑12期, 1309-1306页。
- (5) 叶大年、张金民, 1989, 矿物学报, 9卷4期, 289-295页。
- (6) 张金民, 1989, 中国科学, B辑6期, 645-651页。
- (7) 张金民、叶大年, 1989, 矿物学报, 9卷2期, 112-118页。
- (8) 张金民、叶大年, 1989, 岩石学报, 2卷2期, 9-17页。
- (9) 张金民、叶大年, 1989, 中国科学, B辑3期, 320-327页。
- (10) 张振禹、叶大年, 1985, 地质科学, 2期, 180-190页。
- (11) 季鸿昆等, 1982, 有机化学, 上下册, 上海科学技术出版社。
- (12) 尼柯尔斯基 (曾昭伦译), 1958年, 苏联化学手册, 第二册, 科学出版社。
- (13) Biltz W., 1926, Molecular and atomic volumes X11 Z.anorg.allgem.Chem., V.159, p.96-102.
- (14) Biltz W., 1927, Molecular and atomic volumes Ann.V.453, p.259-78.
- (15) Donnay J.D.H. and Ondik H.M., 1972, 1978, Crystal Data Determinative Tables (Third Edition) Vol.1 and Vol.111 Published jointly by the U.S. Department of Commerce, NSB and JCPDS.
- (16) Joliet, J.F., 1950, Compt. rend., V.231, p.159-61.
- (17) Joliet, J.F., 1951, Compt. rend. V.232, p.159-61.
- (18) Komshilov N.F., 1939, J. Gen. Chem. (U.S.S.R), V.9, p.701-7.

(19) Komshilov, N.F., 1940, J. Gener. Chem (U.S.S.R), V.10, p.618-619.

## Additivity of Molecular Volume for the Organic Compound

### I. the Topological Volume of Functional Groups of the Hydrocarbon

Ye Danian Dong Qi

(Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

#### Abstract

The molecular volume of the liquid hydrocarbon equals to the sum of the topological volumes of the functional groups, conforming to the principle of additivity. The topological volume value of a functional group in all of the organic compound approximates to a constant respectively, i. e.  $V(\text{CH}_2) = 27.24 \text{ \AA}^3$ ,  $V(\text{CH}_3) = 55.11 \text{ \AA}^3$ ,  $V(-\text{ch}=\text{ch}_2) = 70.12 \text{ \AA}^3$ ,  $V(-\text{ch}=\text{ch}-) = 40.98 \text{ \AA}^3$ ,  $V(-\text{ch}\equiv\text{ch}) = 51.58 \text{ \AA}^3$ ,  $V(-\text{C}_6\text{H}_4-) = 89.92 \text{ \AA}^3$ ,  $V(-\text{C}_6\equiv\text{H}_3) = 61.51 \text{ \AA}^3$ . The topological volume of the liquid hydrocarbon can also be obtained from the following equation:

$$V = K + 13.89 \times C + 6.67 \times H \quad (\text{\AA}^3)$$

K refers to the liquid coefficient,  $K = 15$  for the cyclanes. C and H are number of carbon and hydrogen atoms respectively.