

LIUTIREWUXINGXUE
JIBENLILUNYUSUAN

流体热物性学

——基本理论与计算

童景山 编著

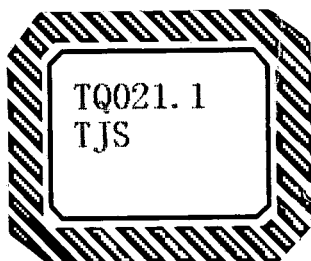
中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

流体热物性学

——基本理论与计算

童景山 编著



中国石化出版社

内 容 简 介

本书详细地阐述了流体的各种热物理性质的基本理论和计算方法。全书的主要内容有流体的临界性质、状态方程、热力学性质(焓、熵、热容、相变焓和逸度等)、表面张力、溶液与相平衡性质和传递性质(黏度、导热率和扩散系数等)。主要特点是以解析方法为主,详细介绍了许多通用的及最新的计算方法,并用例题加以说明,还对各种方法的运用范围作了推荐,对其精度给予一定评价。此外,还收集了一些重要的图表,以辅助计算。

本书可作为高等院校理工科(如物理、化学、化工、能源、动力、环保、医药和生物等)有关专业的本科生和研究生的教材,也可以作为从事与此联系较多的学科的科技工作者的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

流体热物性学——基本理论与计算/童景山编著.
—北京:中国石化出版社,2008
ISBN 978-7-80229-615-2

I. 流… II. 童… III. 流体-热物理性质 IV. 0351

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第080729号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092毫米 16开本 25.25印张 616千字

2008年8月第1版 2008年8月第1版第2次印刷

定价:88.00元

前 言

本书是编者在原《物性手册》(1972)、《流体热物理性质的计算》(1982)和《流体的热物理性质》(1996)三本书的基础上改编的。《物性手册》是在上世纪 70 到 80 年代期间,清华大学化工系的重要教材之一。而《流体热物理性质的计算》,不仅是清华大学化工系的主要教材之一,而且该校其他一些系也将此书作为重要教材。之后的十多年中,该书在全国各高等学校、研究院和设计院等单位广泛使用,受到科技人员的欢迎,广大读者对本书给予较高的评价。因此,《流体热物理性质的计算》一书售完后,许多读者来函希望改编重版此书。为了满足广大读者的要求,编者在原书的基础上又重新编写,其中内容有较多的更新,并取名为《流体的热物理性质》,于 1996 年正式出版发行。时至今日又十多年过去了,随着作者对分子热力学理论和流体的热物性研究工作的深入,作者对此书又进行较大改编。在保持原书特点的基础上,详细介绍物性的计算方法,此外,还在某些章节加强热物性基本理论的论述,并把书名取为《流体热物性学》。这本书一而再、再而三地不断更新改编,不断充实完善,在科学性、实用性方面不断提高,它是作者几十年的研究成果,这一点正是它的价值所在。

编写本书的主要参考书有:Reid, Prausnitz, Sherwood. “The Properties of Gases and Liquids”(“气体和液体的性质”,第二版,第三版及第四版);佑藤一雄,“物性定数的推算方法”(1958);Edmister, Lee, “Applied Hydrocarbon Thermodynamics”(1961, 1984);Smith, “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics”(1975);Sandler, “Chemical and Engineering thermodynamics”(1977);Walas, “phase Equilibria in Chemical Engineering”(1985);童景山,“分子聚集理论及其应用”(1999)和“聚集力学原理及其应用”(2007)。在编写过程中,增加了几十年来编者科研工作的部分成果,供读者参考。

这里,给读者一点建议:

作者本人在分子热力学与流体热物性领域从事研究工作几十年,深有体会:要想在该领域研究工作取得成绩,应注意理论研究和实验研究相结合。实验研究是指对流体 pVT 性质、流体相平衡、表面张力和传递性质(黏度、导热率与扩散系数),特别是在高压条件下的流体性质开展研究。理论研究是指,应阅读一些前人的经典著作,这里值得提出的是 Hirschfelder, Curtiss, Bird, “Molecular Theory of Gases and Liquids”(1954)一书,其内容极为丰富,其中含有平衡性质和非平衡性质两大部分:平衡性质有状态方程、热力学函数计算、气液平衡与临界现象、二元体系的相变以及表面张力等;非平衡性质包含黏度、导热率和扩散系数等。读者如有条件,不妨阅读此书,这对深入掌握流体热物性知识是很有帮助的。

作者在编写出版此书时,曾得到清华大学化学工程系领导骆广生教授的鼓励和热忱支持,在此表示感谢。

由于编者水平有限,难免有不少缺点和错误,敬请广大读者批评指正。

编者

2008 年 3 月于清华园

目 录

第一章 纯物质的特性常数	(1)	3-10 压缩液体混合物的体积 性质	(76)
1-1 气-液临界状态和临界性质	(1)	参考文献	(78)
1-2 临界常数的推算方法	(1)	第四章 流体的热力学性质	(80)
1-3 偏心因子	(13)	4-1 热力学性质计算的基本原理	(80)
1-4 构形因子、内压因子和极性 因子	(14)	4-2 偏差函数	(81)
1-5 Riedel 因子	(14)	4-3 偏差函数的计算	(84)
1-6 分子聚集参数	(14)	4-4 混合物真实临界性质	(102)
1-7 偶极矩	(15)	4-5 混合物中组分的气相逸度	(109)
1-8 正常沸点和凝固点	(15)	参考文献	(112)
1-9 分子位能参数	(17)	第五章 纯流体的蒸气压与蒸发焓	(113)
参考文献	(17)	5-1 纯物质的相变与蒸气压 ...	(113)
第二章 气体和液体的 $p-V-T$ 关系	(19)	5-2 解析型 Antoine 方法	(114)
2-1 理想气体定律	(19)	5-3 Riedel 对比态方法	(116)
2-2 维里状态方程	(20)	5-4 Gomez - Thodos 蒸气压方程	(118)
2-3 解析型状态方程	(24)	5-5 Ambrose - Welton 对比态方法	(119)
2-4 非解析型状态方程	(37)	5-6 纯物质的蒸发焓	(119)
2-5 对比态原理及其应用	(44)	5-7 应用对比态原理计算 ΔH_v	(121)
2-6 饱和液体的体积性质	(53)	5-8 应用分子聚集理论 计算 ΔH_v	(122)
2-7 压缩液体的体积性质	(55)	5-9 正常沸点下的 ΔH_v	(123)
参考文献	(60)	5-10 温度对蒸发焓的影响	(126)
第三章 混合物的体积性质	(62)	5-11 蒸发焓计算方法的讨论与 推荐	(127)
3-1 混合物的状态方程	(62)	5-12 熔化焓与升华焓	(129)
3-2 混合规则——通论	(62)	参考文献	(132)
3-3 对比态——虚拟临界方法	(63)	第六章 气体和液体的比热容	(134)
3-4 混合物的第二维里系数 ...	(65)	6-1 理想气体及气体混合物的 比热容	(134)
3-5 混合物解析状态方程	(67)		
3-6 Lee - Kesler 方程的混合规则	(68)		
3-7 混合物的非解析型状态方程	(69)		
3-8 混合规则的新进展	(71)		
3-9 液体混合物在泡点的体积	(73)		

6-2 实际气体和气体混合物的 比热容	(142)	9-3 低压下气体混合物黏度的 计算	(251)
6-3 实际气体混合物的定压 热容	(142)	9-4 加压下纯气体黏度的计算	(259)
6-4 液体的比热容	(147)	9-5 加压下气体混合物的黏度	(265)
6-5 液体混合物热容的估算 ...	(155)	9-6 液体黏度数据	(267)
参考文献	(155)	9-7 液体黏度的计算	(267)
第七章 溶液与相平衡	(156)	9-8 液体混合物黏度的估算	(280)
7-1 相平衡热力学的基本关系	(156)	9-9 不互溶液体混合物黏度的 计算	(288)
7-2 二元体系液相活度系数 ...	(160)	9-10 电解质溶液黏度和熔盐黏 度的计算	(288)
7-3 多元体系液相活度系数关 联式	(174)	9-11 悬浮液黏度的计算	(290)
7-4 气液平衡的计算	(195)	参考文献	(290)
7-5 高压气液平衡	(201)	第十章 导热率	(292)
7-6 气液平衡——气体在液体中 的溶解度	(205)	10-1 导热率的定义和单位	(292)
7-7 液液平衡	(211)	10-2 低压气体导热率	(292)
参考文献	(215)	10-3 温度对低压下气体导热率的 影响	(298)
第八章 表面张力	(217)	10-4 压力对气体导热率的影响	(299)
8-1 基本理论	(217)	10-5 低压下气体混合物导热率	(306)
8-2 纯液体表面张力的计算 ...	(218)	10-6 高压下气体混合物导热率	(314)
8-3 纯液体表面张力随温度的 变化	(224)	10-7 液体导热率的计算	(317)
8-4 应用对比态原理计算量子 流体和液态金属的表面 张力	(224)	10-8 温度对液体导热率的影响	(320)
8-5 应用聚集型 vdW 方程计算 液体的内压和表面 张力	(226)	10-9 压力对液体导热率的影响	(320)
8-6 非水溶液表面张力的计算	(228)	10-10 液体混合物的导热率 ...	(322)
8-7 水溶液的表面张力	(233)	10-11 电解质水溶液的导热率	(326)
8-8 应用局部浓度理论计算液体 混合物表面张力	(236)	参考文献	(328)
参考文献	(238)	第十一章 扩散系数	(329)
第九章 气体和液体的黏度	(239)	11-1 基本概念与单位	(329)
9-1 气体黏度的基本理论	(239)	11-2 低压双元气体体系扩散系 数的计算	(330)
9-2 低压下纯气体黏度的计算	(240)		

11-3 低压双元气体混合物扩散系数的经验关联式	(333)	扩散	(345)
11-4 压力对气体扩散的影响	(337)	11-12 电解质溶液中的扩散 ...	(347)
11-5 温度对气体扩散的影响	(338)	参考文献	(349)
11-6 多组元气体混合物的扩散	(340)	附录	(350)
11-7 液体中的扩散	(340)	附录 A Lennard-Jones 的势能参数	(350)
11-8 无限稀释双元溶液扩散系数的计算	(340)	附录 B 化合物的基础物性数据表	(352)
11-9 双液系扩散与浓度的关系	(345)	附录 C 物质的构形因子 ζ 和内压因子 η	(369)
11-10 温度对液体中扩散的影响	(345)	附录 D 物质的物性数据	(371)
11-11 多组分液体混合物中的		附录 E 纯气体和液体的压缩因子	(376)
		附录 F 液体对比密度(ρ_r)	(388)
		附录 G 单位换算表	(394)
		参考文献	(395)

第一章 纯物质的特性常数

在本章中将介绍一些常见的而又是十分有用的纯物质的特性常数，并且指出在缺乏实验数据时怎样来推算它们。

1-1 气-液临界状态和临界性质

气-液临界状态是纯物质的气、液两相平衡共存的一个极限状态。在此状态下，饱和液体与饱和蒸气的热力学性质相同，气、液之间的分界面消失，因此没有表面张力，汽化潜热为零。处于临界状态的温度、压力和体积，分别称为临界温度 T_c 、临界压力 p_c 和临界体积 V_c 。

从数学意义来说，临界点的重要判据为

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{T_c} = 0 \quad (1-1.1)$$

$$\left(\frac{d^2p}{dV^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (1-1.2)$$

以上式表明，在 $p-V$ 图上临界等温线在临界点的切线斜率为零，并且临界等温线在临界点还是一个拐点。

临界温度、临界压力和临界体积是三个被广泛应用的纯物质常数，在附录 B 中已给出许多物质的临界常数，其中大部分是实验测定的。

1-2 临界常数的推算方法

下面介绍若干临界常数的推算方法。

1-2-1 Lydersen 法

$$T_c = T_b [0.567 + \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2]^{-1} \quad (1-2.1)$$

$$p_c = M(0.34 + \sum \Delta_p)^{-2} \quad (1-2.2)$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta_v \quad (1-2.3)$$

上述公式使用的单位分别是 K、atm、 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。式中各个增量 Δ 可由表 1-1 查取。计算时，由分子中不同原子和基团的值加和求得。本方法惟一需要的是正常沸点 T_b 和相对分子质量 M 。

【例 1-1】 计算 1-乙氧基丙烷 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ 的 T_c 、 p_c 、 V_c 。实验值分别为 500.6K，32.1atm（即 3.25MPa）， $339\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知： $T_b = 335\text{K}$ ， $M = 88.5$ 。

解：应用 Lydersen 基团贡献法：

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ 有 2 个 $-\text{CH}_3$ ，3 个 $-\text{CH}_2$ 和 1 个 $-\text{O}-$ ，由表 1-1 查得：

基 团	$\Delta T/K$	$\Delta p/\text{atm}$	$\Delta V/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
(2) $-\text{CH}_3$	(2) (0.020)	(2) (0.227)	(2) (55)
(3) $-\text{CH}_2$	(3) (0.020)	(3) (0.227)	(3) (55)
$-\text{O}-$	0.021	0.16	20
Σ	0.121	1.295	295

代入式(1-2.1)~(1-2.3), 得:

$$T_c = 335[0.567 + 0.121 - (0.12)^2]^{-1} = 497.8\text{K}$$

$$p_c = 88.5(0.34 + 1.295)^{-2} = 33.0\text{atm} = 3.34\text{MPa}$$

$$V_c = 40 + 295 = 335\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

与实验值相比, T_c 、 p_c 、 V_c 的相对偏差分别为 -0.6% 、 2.8% 、 -1.2% 。

注意上述实例是在已知 T_b 和 M 数据条件下采用了 Lydersen 法, 如果缺乏 T_b 数据, 建议采用 Joback 等基团贡献法, 参看文献[3, 6]。

表 1-1 Lydersen 基团法基团贡献值

	Δ_T	Δ_p	Δ_v		Δ_T	Δ_p	Δ_v
非环增量:				$-\text{Cl}$	0.017	0.320	49
$-\text{CH}_3$	0.020	0.227	55	$-\text{Br}$	0.010	(0.50)	(70)
$ \text{CH}_2$	0.020	0.227	55	$-\text{I}$	0.012	(0.83)	(95)
$ \text{CH}$	0.012	0.210	51	氧增量:			
$ \text{C}-$	0.00	0.210	41	$-\text{OH}(\text{醇})$	0.082	0.06	(18)
$=\text{CH}_2$	0.018	0.198	45	$-\text{OH}(\text{酚})$	0.031	(-0.02)	(3)
$ \text{CH}$	0.018	0.198	45	$-\text{O}-(\text{非环})$	0.021	0.16	20
$=\text{C}-$	0.0	0.198	36	$-\text{O}-(\text{环})$	(0.014)	(0.12)	(8)
$=\text{C}=\text{C}$	0.0	0.198	36	$ \text{C}=\text{O}(\text{非环})$	0.040	0.29	60
$\equiv\text{CH}$	0.005	0.153	(36)	$ \text{C}=\text{O}(\text{环})$	(0.033)	(0.2)	(50)
$\equiv\text{C}-$	0.005	0.153	(36)	$ \text{HC}=\text{O}(\text{醛})$	0.048	0.33	73
环增量:				$-\text{COOH}(\text{酸})$	0.085	(0.4)	80
$-\text{CH}_2-$	0.013	0.184	44.5	$-\text{COO}-(\text{酯})$	0.047	0.47	80
$ \text{CH}$	0.012	0.192	46	$=\text{O}(\text{除以上外})$	(0.02)	(0.12)	(11)
$ \text{C}-$	(-0.007)	(0.154)	(31)	氮增量:			
$ \text{CH}$	0.011	0.154	37	$-\text{NH}_2$	0.031	0.095	28
$=\text{C}-$	0.011	0.154	36	$ \text{NH}(\text{非环})$	0.031	0.135	(37)
$=\text{C}=\text{C}$	0.011	0.154	36	$ \text{NH}(\text{环})$	(0.024)	(0.09)	(27)
卤(素)增量:				$ \text{N}-(\text{非环})$	0.014	0.17	(42)
$-\text{F}$	0.018	0.224	18	$ \text{N}-(\text{环})$	(0.007)	(0.13)	(32)

续表

	Δ_T	Δ_p	Δ_V		Δ_T	Δ_p	Δ_V
—CN	(0.060)	(0.36)	(80)	=S	(0.003)	(0.24)	(47)
—NO ₂	(0.055)	(0.42)	(78)	其他(杂):			
硫增量:				$\begin{array}{c} \\ -\text{Si}- \\ \end{array}$	0.03	(0.54)	
—SH	0.015	0.27	55	—B—	(0.03)		
—S—(非环)	0.015	0.27	55				
—S—(环)	(0.008)	(0.24)	(45)				

1-2-2 Ambrose 法^[1,2]

在本方法中,三个临界性质 T_c , p_c 和 V_c 是用下列关系式通过基团贡献法来推算的。

$$T_c = T_b [1 + (1.242 + \sum \Delta_T)^{-1}] \quad (1-2.4)$$

$$p_c = M(0.339 + \sum \Delta_p)^{-2} \quad (1-2.5)$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta_V \quad (1-2.6)$$

单位分别为 K、bar 和 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对于全氟化合物或只含卤素(包括氟)的化合物,式(1-2.4)中常数 1.242 应换成 1.570,而方程(1-2.5)中常数 0.339 应换成 1.000。 T_c 、 p_c 和 V_c 的 Δ 是通过各种原子或原子团的贡献(表 1-2)加和求得。为了使用这些关系式,需要正常沸点 T_b (101.325kPa)和相对分子质量 M ,该方法在例 1-2 中予以说明。

1-2-3 Lydersen 法的 Joback 修正式

推算临界性质最成功的基团贡献法之一是由 Lydersen 于 1955 年提出的。自从那时起,已有许多实验值发表而且有效的统计方法曾被利用来确定最佳基团贡献值,Joback^[4]重新计算了 Lydersen 法的列表数值,增加了若干个基团,并确定了基团贡献数值。他提出的关系式为:

$$T_c = T_b [0.584 + 0.965 \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2]^{-1} \quad (1-2.7)$$

$$p_c = (0.113 + 0.0032n_A - \sum \Delta_p)^{-2} \quad (1-2.8)$$

$$V_c = 17.5 + \sum \Delta_V \quad (1-2.9)$$

本方法使用单位与 Ambrose 法中相同, n_A 为分子中的原子数, Δ 值在表 1-2 中给出。本方法的使用在例 1-2 中予以说明。

表 1-2 临界常数的 Ambrose 基团贡献

	Δ 值		
	T_c	p_c	V_c
烷烃基团中的碳原子	0.138	0.226	55.1
校正值:			
>CH—(每个)	-0.043	-0.006	-8
>C<(每个)	-0.120	-0.030	-17
双键(非芳烃)	-0.050	-0.065	-20
三键	-0.200	-0.170	-40
Δ_{Platt} 数 ^① 乘以脂(肪)族官能团	-0.023	-0.026	—

	Δ 值		
	T_c	p_c	V_c
—O—	0.138	0.160	20
>CO	0.220	0.282	60
—CHO	0.220	0.220	55
—COOH	0.578	0.450	80
—CO—O—OC—	1.156	0.900	160
—CO—O—	0.330	0.470	80
—NO ₂	0.370	0.420	78
—NH ₂	0.208	0.095	30
—NH—	0.208	0.135	30
>N—	0.088	0.170	30
—CN	0.423	0.360	80
—S—	0.105	0.270	55
—SH	0.090	0.270	55
—SiH ₃	0.200	0.460	119
—O—Si(CH ₃) ₂	0.496	—	—
—F	0.055	0.223	14
—Cl	0.055	0.318	45
—Br	0.055	0.500	67
—I	0.055	—	90
在脂(肪)族化合物中的卤(素)校正:			
有 F	0.125	—	—
无 F, 但有 Cl, Br, I	0.055		
脂肪醇 ^②	③	④	15
环状化合物增量(只列出不同于脂族值的):			
—CH ₂ —	0.090	0.182	44.5
>CH— (熔融的环化合物)	0.030	0.182	44.5
双键	-0.030	—	-15
—O—	0.090	—	10
—NH—	0.090	—	—
—S—	0.090	—	30
芳族化合物			⑤
苯	0.448	0.924	
吡啶	0.448	0.850	
C ₄ H ₄ (熔融的, 如萘中)	0.220	0.515	
—F	0.080	0.183	
—Cl	0.080	0.318	
—Br	0.080	0.600	
—I	0.080	0.850	
—OH	0.198	-0.025	
非卤化取代的校正值:			
首位	0.010	0	

	Δ 值		
	T_c	p_c	V_c
每个后续	0.030	0.020	
含—OH 的正对偶	-0.080	-0.050	
不含—OH 的正对偶	-0.040	-0.050	
高氟化脂族化合物			
—CF ₃ , —CF ₂ —, >CF—	0.200	0.550	
—CF ₂ , >CF—(环化合物)	0.140	0.420	
>CF—(熔融的环化合物)	0.030	—	
—H(单基取代)	-0.050	-0.350	
双键(非环化合物)	-0.150	-0.500	
双键(环化合物)	-0.030	—	
(非氟化的化合物的其他增量)			

① ΔPlatt 数定义为(同分)异构体的 Platt 数减去相对应的烷的 Platt 数。(对 n -烷数为 $n-1$)。Platt 数是三个键隔开的碳原子总数。此校正值只用于支链烷烃。

② 包括环烷醇和乙二醇, 不含芳烃醇, 如二甲苯(酚)。

③ 首先确定烃类同态物, 即用—CH₃ 取代每一个—OH 并计算该化合物的 $\Sigma \Delta_T$ 。对每个被取代的—OH 之 $\Sigma \Delta_T$ 减去 0.138。然后, 加 $0.87 - 0.11n + 0.003n^2$, 其中 $n = [T_b(\text{醇}, K) - 314]/19.2$ 。例外的是包括甲醇($\Sigma \Delta_T = 0$), 乙醇($\Sigma \Delta_T = 0.939$)以及任何其他其 n 值超过 10 的醇。

④ 确定烃类的同态物如同表注③。计算 $\Sigma \Delta_p$ 并对每个被取代的—OH 减去 0.226, 再加上 $0.100 - 0.013n$, 其中 n 如同表注③中所计算的一样。

⑤ 当推算芳烃物质的临界体积时, 用烷[烃](基)基团值。

1-2-4 Fedors 法^[3]

Fedors 基团贡献法只适用于临界温度。该方法的优点是计算 T_c 时不需要正常沸点数据。Fedors 方程表示如下:

$$T_c = 5351g \sum \Delta_T \quad (1-2.10)$$

式中, T_c 单位为 K; Δ 数值见表 1-3。本方法的使用在例题 1-3 中予以说明。

表 1-3 临界性质、正常沸点和冻结点的 Joback 基团贡献值

	Δ 值				
	T_c	p_c	V_c	T_b	T_f
非环增量:					
—CH ₃	0.0141	-0.0012	65	23.58	-5.10
>CH ₂	0.0189	0	56	22.88	11.27
>CH—	0.0164	0.0020	41	21.74	12.64
>C<	0.0067	0.0043	27	18.25	46.43
=CH ₂	0.0113	-0.0028	56	18.18	-4.32
=CH—	0.0129	-0.0006	46	24.96	8.73
=C<	0.0117	0.0011	38	24.14	11.14
=C=	0.0026	0.0028	36	26.15	17.78

续表

	Δ 值				
	T_c	P_c	V_c	T_b	T_f
$\equiv\text{CH}$	0.0027	-0.0008	46	9.20	-11.18
$\equiv\text{C}-$	0.0020	0.0016	37	27.38	64.32
环增量:					
$-\text{CH}_2-$	0.0100	0.0025	48	27.15	7.75
$\text{>CH}-$	0.0122	0.0004	38	21.78	19.88
>C<	0.0042	0.0061	27	21.32	60.15
$=\text{CH}-$	0.0082	0.0011	41	26.73	8.13
$=\text{C<}$	0.0143	0.0008	32	31.01	37.02
卤(素)增量:					
$-\text{F}$	0.0111	-0.0057	27	-0.03	-15.78
$-\text{Cl}$	0.0105	-0.0049	58	38.13	13.55
$-\text{Br}$	0.0133	0.0057	71	66.86	43.43
$-\text{I}$	0.0068	-0.0034	97	93.84	41.69
氧增量:					
$-\text{OH}$ (醇)	0.0741	0.0112	28	92.88	44.45
$-\text{OH}$ (酚)	0.0240	0.0184	-25	76.34	82.83
$-\text{O}-$ (非环)	0.0168	0.0015	18	22.42	22.23
$-\text{O}-$ (环)	0.0098	0.0048	13	31.22	23.05
>C=O (非环)	0.0380	0.0031	62	76.75	61.20
>C=O (环)	0.0284	0.0028	55	94.97	75.97
$\text{O}=\text{CH}-$ (醛)	0.0379	0.0030	82	72.24	36.90
$-\text{COOH}$ (酸)	0.0791	0.0077	89	169.09	155.50
$-\text{COO}-$ (酯)	0.0481	0.0005	82	81.10	53.60
$=\text{O}$ (除以上外)	0.0143	0.0101	36	-10.50	2.08
氮增量:					
$-\text{NH}_2$	0.0243	0.0109	38	73.23	66.89
>NH (非环)	0.0295	0.0077	35	50.17	52.66
>NH (环)	0.0130	0.0114	29	52.28	101.51
$\text{>N}-$ (非环)	0.0169	0.0074	9	11.74	48.84
$-\text{N}=(\text{非环})$	0.0255	-0.0099	—	74.60	—
$-\text{N}=(\text{环})$	0.0085	0.0076	34	57.55	68.40
$-\text{CN}$	0.0496	-0.0101	91	125.66	59.89
$-\text{NO}_2$	0.0437	0.0064	91	152.54	127.24
硫增量:					
$-\text{SH}$	0.0031	0.0084	63	63.56	20.09
$-\text{S}-$ (非环)	0.0119	0.0049	54	68.78	34.40
$-\text{S}-$ (环)	0.0019	0.0051	38	52.10	79.93

表1-4 温度增量专用表

基 团	Δ_T	基 团	Δ_T
$-\text{CH}_3$	1.79	$-\text{NH}-$	3.04
$-\text{CH}_2-$	1.34	$-\text{NH}-(\text{芳族})$	7.64
$>\text{CH}-$ ①	0.45	$>\text{N}-$	0.89
$>\text{C}<$	-0.22	$>\text{N}-(\text{芳族})$	4.74
$=\text{CH}_2$	1.59	$-\text{N} =$	4.51
$=\text{CH}-$	1.40	$-\text{S}-\text{S}-$	9.83
$>\text{C} =$	0.89	$-\text{S}-$	4.91
$\equiv\text{CH}$	1.79	$-\text{SH}$	5.36
$\equiv\text{C}-$	2.46	$-\text{F}$	2.10
$=\text{C} =$	1.03	$-\text{F}(\text{芳族})$	0.45
$-\text{COOH}$	10.72	$-\text{F}(\text{全氟})$	0.54
$-\text{CO}-\text{O}-\text{OC}-$ (酐)	7.95	$-\text{Cl}$	4.20
$-\text{CO}-\text{O}-$	5.32	$-\text{Cl}(\text{双取代})$	3.71
$-\text{O}-\text{OC}-\text{CO}-\text{O}-$ (草酸)	6.25	$-\text{Cl}(\text{三取代})$	3.17
$-\text{CO}-$	5.36	$-\text{Br}$	5.58
$-\text{O}-$	1.56	$-\text{I}$	8.04
$-\text{O}-$ (芳族)	2.68	$-\text{I}(\text{芳族})$	10.77
$-\text{OH}$	5.63	三元环	0.45
$-\text{OH}(\text{芳族})$	9.65	五元环	2.23
$-\text{CHO}$	5.49	六元环	2.68
$-\text{C}\equiv\text{N}$	8.49	环中杂原子	0.45
$-\text{C}\equiv\text{N}(\text{芳族})$	9.38	对双键(非芳烃)中碳取代	0.58
$-\text{NH}_2$	4.56	苯环中邻位取代	1.16
$-\text{NH}_2(\text{芳族})$	9.20	共轭作用, 每双键	0.13

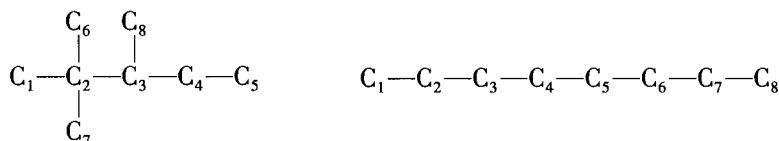
① 除 $>\text{CH}-$ 的邻接对偶外, 对每个加 0.76。

【例 1-2】 因为 Ambrose 法比其他方法稍复杂一些, 故本例题讨论若干个具有代表性的化合物以说明其中某些不太明显的特征。

试推算以下化合物的临界性质; 表中给出的实验的临界值取自文献[14]附录 A, 此外还给出当使用 Ambrose 方法时所需的 T_b 和 M 值。

化 合 物	T_b/K	M	T_c/K	p_c/bar	$V_c/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
(a) 2, 2, 3-三甲基戊烷	383.0	114.23	563.5	27.3	436
(b) 1, 反-3, 5-三甲基环己烷	413.7	126.24	602.2	—	—
(c) 1, 2, 3-三甲苯	449.3	120.20	664.5	34.5	430
(d) 3-甲基丁二酮	367.5	86.13	553.4	38.5	310
(e) <i>N</i> -甲基苯胺	469.4	107.16	701	52.0	—
(f) 2-甲基戊二醇	394.2	102.18	559.5	—	—
(g) 1, 2, 3, 4-四氟苯	367.5	150.08	550.8	37.9	313
(h) 1-氯-2, 2-二氟乙烯	254.6	98.48	400.6	44.6	197
(i) 全氟环己烯	325.2	262.06	461.8	—	—

解: (a) 2, 2, 3-三甲基戊烷 它有 8 个脂族碳, 1 个 >CH- 和一个 >C< , 为了求得 Δ_{Platt} 数, (同分)异构物和烷烃(正辛烷)的 Platt 数为:



三键分隔开的碳对偶为:

对 2, 2, 3-三甲基戊烷: 1—4, 2—5, 4—6, 4—7, 1—8, 6—8, 7—8 和 5—8, 于是 Platt 数是 8。

对正辛烷: 1—4, 2—5, 3—6, 4—7 和 5—8, Platt 数是 5。

$$\Delta_{\text{Platt}} \text{ 数} = 8 - 5 = 3$$

$$\sum \Delta_T = (8)(0.138) - 0.043 - 0.120 + (3)(-0.023) = 0.872$$

$$\sum \Delta_p = (8)(0.226) - 0.006 - 0.030 + (3)(-0.026) = 1.694$$

$$\sum \Delta_v = (8)(55.1) - 8 - 17 = 416$$

应用方程式(1-2.4)~(1-2.6)

$$T_c = (383.0)[1 + (1.242 + 0.872)^{-1}] = 564.2\text{K}$$

$$p_c = (114.23)(0.339 + 1.694)^{-2} = 27.6\text{bar} = 2760\text{kPa}$$

$$V_c = 40 + 416 = 456\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.456\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

T_c 、 p_c 和 V_c 的误差分别为 0.1%、1.1% 和 4.6%。

(b) 1, 反-3, 5-三甲基环己烷 有 9 个碳原子, 6 个是正常贡献, 而有 3 个是环— CH_2 —。另外, 有 3 个 >CH- 的校正值。不含 Δ_{Platt} 数。

$$\sum \Delta_T = (6)(0.138) + (3)(0.090) + (3)(-0.043) = 0.969$$

$$\sum \Delta_p = (6)(0.226) + (3)(0.182)(-0.006) = 1.884$$

$$\sum \Delta_v = (6)(55.1) + (3)(44.5) + (3)(-8) = 440$$

应用方程式(1-2.4)~(1-2.6)

$$T_c = (413.7)[1 + (1.242 + 0.969)^{-1}] = 600.58\text{K}$$

$$p_c = (126.24)(0.339 + 1.884)^{-2} = 25.5\text{bar} = 2550\text{kPa}$$

$$V_c = 40 + 440 = 480\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.480\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

T_c 的误差为 -0.2%。 p_c 和 V_c 没有实验值。

(c) 1, 2, 3-三甲基苯 这是一个芳烃化合物, 有一个苯环贡献; 有三个 CH_3 —的烷烃贡献和一个芳(烃)环的取代校正。另外, 因为有两个邻位基团, 故有两个外加校正值。

$$\sum \Delta_T = 0.448 + (3)(0.138) + 0.010 + (2)(0.030) + (2)(-0.040) = 0.852$$

$$\sum \Delta_p = (0.924) + (3)(0.226) + 0 + (2)(0.020) + (2)(-0.050) = 1.542$$

$$\sum \Delta_v = (9)(55.1) + (3)(-20) = 436$$

注意, 关于 $\sum \Delta_v$, 表 1-2 提出, 当推算芳烃化合物的 V_c 时, 应该采用烷(烃)基团值, 我们假设九个烷(烃)基碳但还包含三个双键。

$$T_c = (449.3) [1 + (1.242 + 0.852)^{-1}] = 663.9\text{K}$$

$$p_c = (120.20) (0.339 + 1.542)^{-2} = 34.0\text{bar} = 3400\text{kPa}$$

$$V_c = 40 + 436 = 476\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.476\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

误差为 -0.1%、-1.5% 和 11%。

(d) 3-甲基丁二酮 它有四个脂族碳，一个 >CH- 校正值和一个 >CO 。

$$\sum \Delta_T = (4)(0.138) - 0.043 + 0.220 = 0.729$$

$$\sum \Delta_p = (4)(0.226) - 0.006 + 0.282 = 1.180$$

$$\sum \Delta_V = (4)(55.1) - 8 + 60 = 272$$

于是，

$$T_c = (367.5) [1 + (1.242 + 0.729)^{-1}] = 554.0\text{K}$$

$$p_c = (86.13) (0.339 + 1.180)^{-2} = 37.3\text{bar} = 3730\text{kPa}$$

$$V_c = 40 + 272 = 312\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.312\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

误差分别为 0.1%、-3.1% 和 0.6%。

(e) *N*-甲基苯胺 它有一个苯环，一个烷(烃)基碳，有一个 >NH 和一个芳烃取代。

$$\sum \Delta_T = 0.448 + 0.138 + 0.01 + 0.208 = 0.804$$

$$\sum \Delta_p = 0.924 + 0.226 + 0.135 = 1.285$$

$$\sum \Delta_V = (7)(55.1) + (3)(-20) + 30 = 356$$

注意，对于 $\sum \Delta_V$ ，把七个碳原子看作为脂(肪)族的和用三个双键校正来处理。

$$T_c = (469.4) [1 + (1.242 + 0.804)^{-1}] = 699\text{K}$$

$$p_c = (107.16) (0.339 + 1.285)^{-2} = 40.63\text{bar} = 4063\text{kPa}$$

$$V_c = 40 + 356 = 396\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.396\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

误差分别为 -0.3% 和 -22%。此处临界压力推算值很差，可能实验值有误。

(f) 2-甲基戊二醇 2-甲基戊二醇的烃同态物是 2, 2-二甲基戊烷，我们首先需确定 2, 2-二甲基戊烷的 $\sum \Delta_T$ 和 $\sum \Delta_p$ 。

$$\sum \Delta_T = (7)(0.138) - 0.120 = 0.846$$

$$\sum \Delta_p = (7)(0.226) - 0.030 = 1.552$$

对于临界温度需要校正 $\sum \Delta_T$ ，如表 1-2 的附注中所指出的，即对 -OH 减去 0.138，此外，还需计算

$$n = \frac{T_b(\text{醇}) - 314.1}{19.2} = \frac{394.2 - 314.1}{19.2} = 4.17$$

并确定校正值 $= (0.87 - 0.11n + 0.003n^2) = 0.463$ 。于是

$$\sum \Delta_T(\text{醇}) = 0.846 - 0.138 + 0.463 = 1.171$$

按同样方法，对于 $\sum \Delta_p$ ，用 $n = 4.17$

$$\sum \Delta_p(\text{醇}) = 1.552 - 0.226 + [0.100 - (0.13)(4.17)] = 0.884$$

对于 $\sum \Delta_v$, 不需要这些校正值, 因此

$$\sum \Delta_v = (6)(55.1) - 17 + 15 = 329$$

然后应用方程(1-2.4) ~ (1-2.6)

$$T_c = (394.2) [1 + (1.242 + 1.171)^{-1}] = 557.6\text{K}$$

$$p_c = (102.18)(0.339 + 0.884)^{-2} = 68.3\text{bar} = 6830\text{kPa}$$

$$V_c = 40 + 329 = 369\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.369\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

只有临界温度是已知的, 对此性质, 误差为-0.3%。

(g) 1, 2, 3, 4-四氟苯 因为四氟苯不是一个完全氟化的脂族化合物, 推算方法使用苯环加四个芳烃的-F 贡献。

$$\sum \Delta_T = 0.448 + (4)(0.080) = 0.768$$

$$\sum \Delta_p = 0.924 + (4)(0.183) = 1.656$$

$$\sum \Delta_v = (6)(55.1) + (3)(-20) + (4)(14) = 327$$

$$T_c = (367.5) [1 + (1.242 + 0.768)^{-1}] = 550.3\text{K}$$

$$p_c = (150.08)(0.339 + 1.656)^{-2} = 37.7\text{bar} = 3770\text{kPa}$$

$$V_c = 40 + 327 = 367\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.367\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

误差为-0.1%、-0.5%和17.0%。

(h) 1-氯-2, 2-二氟乙烯 这里有两个脂族碳, 一个双键, 一个氟校正, 两个-F 和一个-Cl。

$$\sum \Delta_T = (2)(0.138) - 0.050 + 0.125 + (2)(0.055) + 0.055 = 0.516$$

$$\sum \Delta_p = (2)(0.226) - 0.065 + (2)(0.223) + 0.318 = 1.151$$

$$\sum \Delta_v = (2)(55.1) - 20 + (14) + 45 = 163$$

$$T_c = (254.6) [1 + (1.242 + 0.516)^{-1}] = 399.4\text{K}$$

$$p_c = (98.48)(0.339 + 1.151)^{-2} = 44.4\text{bar} = 4440\text{kPa}$$

$$V_c = 40 + 163 = 203\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.203\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

误差为-0.3%、-0.4%和3.0%。

(i) 全氟环己烯 在这最后情况, 为一全氟化合物, 因此式(1-2.4)和(1-2.5)中常数1.242和0.399应改为1.570和1.00, 这里有四个($-\text{CF}_2$)_环, 两个($>\text{CF}-$)_环和一个环双键。

$$\sum \Delta_T = (4)(0.140) + (2)(0.140) - 0.030 = 0.810$$

$$\sum \Delta_p = (4)(0.420) + (2)(0.420) - 0 = 2.520$$

$\sum \Delta_v$ 不能计算

$$T_c = (325.2) [1 + (1.570 + 0.810)^{-1}] = 461.9\text{K}$$

$$p_c = (262.068)(1.00 + 2.52)^{-2} = 21.1\text{bar} = 2110\text{kPa}$$