

# 碳氢化合物的 沸点和饱和蒸气压

M. X. 卡拉佩奇扬茨 程光钺 著

科学出版社

# 碳氢化合物的沸点和饱和蒸气压

M. X. 卡拉佩奇扬茨 著  
程 光 鉞

2K609.117

科学出版社

## 內 容 簡 介

到目前为止,有許多物质的物理化学性质的已有数据,甚至是最常用物质的重要的性质的数据,往往仍是残缺不全的,因而不能满足科学研究和生产实践的需要。

本书在简要地总结和评价了物质的基本特征量——正常沸点和蒸气压与温度关系的计算方法之后,以沸点和蒸气压为例,提出了一种新的寻求物质和物族的物理化学性质的规律性并计算其数据的综合计算方法。最后,讨论了这种方法对于正烷烃及某些其他碳氢化合物以及其他有机化合物的应用实例。

## 碳氢化合物的沸点和饱和蒸气压

M. X. 卡拉佩奇扬茨 著  
程 光 钺

\*

科学出版社出版 (北京朝阳门大街 117 号)

北京市书刊出版业营业许可出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总经销

\*

1963 年 1 月第 一 版

1963 年 1 月第一次印刷

(京) 0001—2,150

书号: 2658 字数: 270,000

开本: 850×1168 1/32

印张: 10 5/8

定价: 1.90 元

## 中文版序言

本书在俄文本出版之后,中文本也将出版了。由于中国科学出版社和苏联燃料科学技术出版社的支持和帮助,本书得以用两种文字分别在北京和莫斯科出版,为此我们对两出版社的领导和工作同志表示最衷心的感谢。

本书的两种版本并非互译本。因为在中文本出版的准备过程中,我们得以在俄文本的基础上增加了一些材料,特别是关于物质外推和性质外推方面的材料。部分内容的排列次序也有所更动。除此以外,为了便于读者阅读,中文本在第三章中对线性比较算法进行了较详细的介绍,并增加了两个附录。最后书中的某些数据和文献也再度做了审校。

由于考虑到中文和俄文作为两种不同的文字,其形式和表述方法有所不同,所以即使对于那些未经更动的部分,我们也不准备使两种版本在词句上一一对应,而宁愿使其各自保持本国文字的特点。

在中文本出版的时候,我们对四川大学及四川大学第四系的领导同志表示衷心的感谢,因为这一项工作是在他们的亲切关怀和鼓励下完成的。本书内容曾与鄢国森同志、田安民同志讨论,并承蒙提出宝贵意见;在整理工作中,朱伟华同志、贺承祖同志和黄泽民同志曾给予我们很大帮助,在此一并表示感谢。

著 者

## 俄文版序言

沸点和蒸气压是物质的基本特征量之一。在进行各种计算以及解决各种实际问题时,这种数据都是必需的。对于石油、化学、碳化学、橡胶以及许多其他工业领域中的工作者,在设计 and 进行实验与理论研究以及在工厂实践中,都需要这种数据。特别是在目前,由于各种碳氢化合物的生产已构成石油加工工业的重要组成部分,因此碳氢化合物的蒸气压数据就更显得特别重要。

对这个问题进行讨论是本书的任务。本书共分三篇。在第一篇中叙述推求沸点和蒸气压的各种方法。在这一篇中简单地总结和评介了正常沸点(第一章)和蒸气压与温度关系(第二、三章)的计算公式。在第二篇中介绍本书著者所建议的蒸气压与温度关系的综合算法(第四—六章)。在第三篇中讨论这种方法对于正烷烃(第七章)以及某些其他碳氢化合物(第八章)、其他有机化合物(第九章)和某些同位素化合物(第十章)的应用实例。

著者对技术科学副博士 М. Л. Карапетьянц 致以衷心的谢意,她在本书的编写过程中给予了我們极大的帮助。同时我们也衷心地感谢 В. А. Киреев 教授,他在评阅本书手稿时曾提出了很多宝贵的意见。

著 者

# 目 錄

|       |      |
|-------|------|
| 中文版序言 | vii  |
| 俄文版序言 | viii |
| 緒論    | 1    |
| 参考文献  | 5    |

## 第一篇 沸点及蒸气压計算方法的文献总结

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 第一章 正常沸点的計算方法            | 8   |
| § 1. 相邻同系物正常沸点間的关系       | 8   |
| § 2. 正常沸点与同系物位置的关系       | 11  |
| § 3. 正常沸点与临界变量的关系        | 17  |
| § 4. 正常沸点与其他物理化学量的关系     | 23  |
| § 5. 正常沸点与結構函数的关系        | 26  |
| 第二章 蒸气压-温度函数的計算方法        | 38  |
| § 6. Clapeyron 方程及其衍生公式  | 38  |
| § 7. Wrede-Cox 方程及其衍生公式  | 48  |
| § 8. Antoine 方程及其衍生公式    | 54  |
| § 9. 含有临界变量的公式           | 61  |
| § 10. 某些其他类型的方程          | 73  |
| 第三章 比較計算法                | 81  |
| § 11. 比較計算法的一般原則         | 81  |
| § 12. 比較諸相似物族在相同条件下的相同性質 | 87  |
| § 13. 比較相似物族在相同条件下的不同性質  | 88  |
| § 14. 比較相似物族在不同条件下的相同性質  | 91  |
| § 15. 比較諸相似物質在相同条件下的相同性質 | 92  |
| § 16. 比較物質在相同条件下的不同性質    | 98  |
| § 17. 比較物質在不同条件下的相同性質    | 99  |
| § 18. 各种比較計算法間的联系        | 100 |

|      |     |
|------|-----|
| 参考文献 | 103 |
|------|-----|

## 第二篇 饱和蒸气压与温度关系的综合算法

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 第四章 条件内插法            | 133 |
| § 19. 几种内插公式的比较      | 133 |
| § 20. 条件参变量的分区问题     | 138 |
| § 21. 条件内插公式的外推问题    | 141 |
| § 22. 公式系数的计算方法      | 145 |
| 第五章 条件外推法            | 149 |
| § 23. 几种条件外推公式的比较    | 149 |
| § 24. 标准物质的选择问题      | 154 |
| § 25. 倒推法            | 156 |
| § 26. 条件外推公式系数的规律性   | 160 |
| § 27. 条件外推公式的成立条件    | 167 |
| § 28. 极坐标线性比较算法      | 174 |
| 第六章 物质外推法与性质外推法      | 173 |
| § 29. 几种物质外推公式及其比较   | 173 |
| § 30. 物质外推公式的准确度     | 179 |
| § 31. 几种简便的物质外推公式    | 190 |
| § 32. 利用结构式进行物质外推的方法 | 199 |
| § 33. 其他类型的物质外推方法    | 207 |
| § 34. 性质外推法          | 217 |
| 参考文献                 | 225 |

## 第三篇 综合算法的应用实例

|                  |     |
|------------------|-----|
| 第七章 正烷烃          | 233 |
| § 35. 标准物质的选择    | 233 |
| § 36. 原始数据的选择与内插 | 234 |
| § 37. 条件外推与物质外推  | 240 |
| 第八章 某些其他碳氢化合物    | 248 |
| § 38. 烯烃-[1]     | 248 |

|                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| § 39. 烷烃异构体                                                          | 249 |
| § 40. 烷基环己烷                                                          | 257 |
| § 41. 烷基环戊烷及烷基苯                                                      | 261 |
| § 42. 多甲基苯                                                           | 262 |
| 第九章 某些其他类型的化合物                                                       | 265 |
| § 43. 氨基烷烃                                                           | 265 |
| § 44. 烷基酮-[2]                                                        | 271 |
| § 45. 卤代烷烃                                                           | 275 |
| § 46. 其他化合物                                                          | 277 |
| 第十章 某些同位素化合物                                                         | 279 |
| § 47. 氘气与氚                                                           | 279 |
| § 48. 水与重水                                                           | 286 |
| 参考文献                                                                 | 290 |
| 附录一 建立经验公式的方法                                                        | 295 |
| § 1. 建立经验公式的一般原则                                                     | 295 |
| § 2. 图解法                                                             | 296 |
| § 3. 平均法                                                             | 300 |
| § 4. 幂级数函数的最小二乘法                                                     | 302 |
| § 5. 可分离函数的最小二乘法                                                     | 304 |
| § 6. 一般函数的最小二乘法                                                      | 307 |
| 附录二 线性比较计算法的微分表示式                                                    | 310 |
| 附录三 由综合计算法算出的正烷烃沸点                                                   | 313 |
| 表 A. $\text{CH}_4$ — $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 的沸点                | 313 |
| 表 B. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ — $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 的沸点 | 320 |
| 表 C. $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$ — $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ 的沸点 | 326 |
| 表 D. $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$ — $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ 的沸点 | 329 |

## 緒 論

測定、研究和計算物質的物理化學性質，以及討論它們之間的規律性，是化學尤其是物理化學的重要的課題。這是因為它不僅具有重要的理論意義，而且還具有很大的實際價值：無論在科學研究或生產實踐（設計、規劃或組織生產）中，物質的物理化學數據總是最需要的資料之一。但與此同時，如果打開即使是編著得最為完善的近代手冊，或系統地查閱文獻中的已有數據，我們就會感到失望，因為上述要求常常是無法滿足的，甚至那些最常用物質的一些重要數據也經常是找不到的。因此在我們面前的重要任務之一就是，如何設法求得大量的物理化學數據，以符合科學研究和生產實踐的進一步需要，以彌補目前文獻狀況之不足。

本書的目的就在於以沸點和蒸氣壓為示例，介紹一種找尋物質和物族物理化學性質的規律性並計算其數據的綜合計算法<sup>[3-5, 13, 18-24, 28, 29]</sup>

我們之選擇蒸氣壓和沸點作為研究的對象和示例，其原因在於它是物質的特征物理化學性質。它不但就其本身講來是重要的，同時還和物質的結構以及很多其他性質有緊密的關係，因此在解決很多理論和工業問題（特別是石油和橡膠等工業問題）時常是必不可少的。

在本書中方法的驗證和應用，主要是對碳氫化合物進行的，當然這並不意味著所述方法只對這一類化合物才可適用。選擇碳氫化合物的原因乃是，這種類型的化合物具有較多和較準確的相應數據；因此利用這些數據進行驗算，就更容易判斷所述方法的有效程度。除此以外，碳氫化合物也是物質中為數眾多並廣泛應用的一類化合物。

我們講碳氫化合物具有稍多和較準確的數據，也只是相對於

其他化合物而言的,这絕不意味着它們已很完备了。相反,應該認為目前文献中各种物質(其中也包括碳氫化合物)的蒸气压-沸点数据是十分殘缺不全的。

就拿实验測定数据來說吧。目前对于碳氫化合物中研究得最彻底的正烷烴,只有五个物質才具有全部蒸气压-沸点的实验值。对于烯烴-[1]这样的物質只有三个,而对于2-甲基烷烴則只有一个。除此以外,即使对于那些有实验数据的物質,不同作者的測定和推荐值也往往彼此相差很远(例見在表1和表2中所列出的正

表1. 正二十烷的沸点

| P, 毫米汞柱① | t, °C   |       |         |       |
|----------|---------|-------|---------|-------|
|          | 实 驗 数 据 |       | 計 算 数 据 |       |
|          | [33]    | [37]  | [12]    | [36]  |
| 0.2      | 121.9   | —     | 124.7   | —     |
| 0.5      | 136.5   | 137.0 | 138.6   | —     |
| 1.0      | 148.6   | 149.5 | 150.1   | —     |
| 2.0      | —       | 162.5 | 162.6   | —     |
| 5.0      | —       | 181.0 | 181.0   | —     |
| 10.0     | 198.0   | 196.5 | 196.6   | 196   |
| 50.0     | 241.3   | —     | 239.5   | 238   |
| 100.0    | 262.5   | —     | 261.7   | 260   |
| 200.0    | 286.4   | —     | —       | 285   |
| 400.0    | 312     | —     | —       | 313   |
| 600      | 327     | —     | —       | 331.3 |
| 760      | 342     | —     | 345.3   | 342.7 |

① 今后为节省篇幅起見簡写为“毫米”。

二十烷和甲苯数据)。在高压和低压的条件下,以及对于高分子量的物質,由于实验技术上的困难,这种現象更为严重。可以用正十六烷做为一个实例。在表3中列举了Bradlay<sup>[14]</sup>, Parks<sup>[34]</sup>, Грановская<sup>[1]</sup>的測定值和Тиличев<sup>[12]</sup>的手册值。自此表可以看出,在不同数据間有多么大的差別:Bradlay的实验值在30°

表 2. 甲苯的蒸气压

| 年 代  | 作 者        | 文 献   | 飽和蒸气压, 毫米           |                    |
|------|------------|-------|---------------------|--------------------|
|      |            |       | 60°C                | 20°C               |
| 1893 | Mongolt    | [30]  | 141.5               | 22.0               |
| 1900 | Woring     | [41]  | 141.25              | 22.53              |
| 1910 | Barker     | [13a] | 142                 | 22.3               |
| 1921 | Schmidt    | [38]  | 148                 | 24.5               |
| 1927 | Курбатов   | [8]   | 134.9               | 24.1               |
| 1927 | Нагорнов   | [9]   | 139.13              | —                  |
| 1934 | Schmitt    | [39]  | 139.26              | 22.37              |
| 1934 | Кудрявцев  | [7]   | 158.2               | —                  |
| 1936 | Zmaczynski | [43]  | 138.40 <sup>①</sup> | 21.57 <sup>①</sup> |
| 1943 | Pitzer     | [35]  | —                   | 21.85              |
| 1945 | Willingham | [40]  | 138.95              | 21.83              |

① 外推值。

表 3. 正十六烷的蒸气压

| t, °C | P, 毫米   |         |         |         |
|-------|---------|---------|---------|---------|
|       | [14]    | [34]    | [1]     | [12]    |
| 20    | 0.00090 | —       | 0.00439 | —       |
| 25    | 0.00132 | 0.00142 | —       | —       |
| 30    | 0.00277 | 0.00245 | 0.01033 | 0.00134 |
| 35    | 0.00464 | 0.00413 | —       | 0.00246 |
| 40    | —       | 0.00680 | 0.02230 | 0.00434 |
| 45    | —       | 0.0110  | —       | 0.00745 |
| 50    | —       | 0.0177  | —       | 0.0125  |

时要比 Parks 的大 11%，Parks 和 Грановская 的数据平均相差 300—400%，而 Грановская 的测定值又比 Тиличев 的推荐值在 40° 时大 5 倍，在 30° 时大 7 倍。不过从这里也不应得到如此的结论：所有的蒸气压-温度实验数据都是不够可靠和彼此矛盾的。事实上在目前也有一些十分准确的数据，它们都是利用高度纯净的物质经过十分精密的测量而得到的。一般如此测定的数

据,其温度测量的准确度可达  $0.05^\circ$ ,而压力测量准确度可达  $0.1\%$ 。在少数(大多是研究碳氢化合物)的文献中还有更精确些的数据(例見文献[15—17, 26, 27, 40]等)比如 Forziati<sup>[27]</sup> 和 Willingham<sup>[40]</sup> 对同一种物质测定数据间的压力相对偏差只有万分之几,而温度的偏差不超过  $0.02^\circ$ 。另外在某些較早的文献中也有一些可認為是足够精确和可靠的实验数据(例見文献[30, 31, 42]等)。不过总的来看,目前文献中大多数实验测定值,由于技术上的困难(包括純制、恆温、稳压及精确测定等),一般都具有較大的誤差。

为了获得各种物质的物理化学数据,除了可以通过实验测定的途径——第一种方法,还可以通过理論計算的途径——第二种方法。比如按照热力学的理論,气液相平衡的  $P = f(T)$  函数可以用

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{蒸发}}}{T(V_{\text{气}} - V_{\text{液}})}$$

絕對准确地表示出来。但为了利用这种方法,还必须預先知道一些其他的关係式(如蒸发热与温度,沸騰液体及干燥飽和蒸气的体积与温度等),而这些关係式目前对于大多数物质都是未曾研究过的,或即使研究过也是极不准确和仅限于一小段狹窄的参变量范围内。因此对于蒸气压和沸点,理論的方法常常是无能为力的。

由于一方面蒸气压-沸点数据十分重要,而另方面在进行实验测定和理論計算时常会遇到相当严重的困难,因此人們就不会奇怪为什么在文献中如此广泛地通过近似計算和經驗与半經驗公式的途径——第三种方法——来进行計算。

無論理論計算或近似計算,都經常是在部分文献数据的基础上进行的。一般讲来对文献数据的选择和处理可以根据两种不同的原則。一种是考虑已有的各种数据,并基本上是均等地对它們进行数学处理,然后再利用这样所得的結果进行进一步的計算(如文献[25]等)。另一种是只选择最准确的数据,而不去考虑那些不准确或可怀疑的数据(如文献[10—12]等)。在本书中采用后者,

即在于只归納最可信賴数据的基础上去研究它們之間的規律。

### 参 考 文 献

- [1] Грановская А. А., Вестн. МГУ, 7, № 6, 47 1952.
- [2] Карапетьянц М. Х. Тезисы докладов научно-технич. Конференции. Инст. им. Д. И. Менделеева 1960, стр. 7.
- [3] Карапетьянц М. Х. Чэн Гуанг-юе (程光鉞), О температурной зависимости давления насыщенного пара (на правах рукописи). Сычуаньский университет, 1959.
- [4] Карапетьянц М. Х., Чэн Гуанг-юе (程光鉞), Хим. и технол. топлив и масел, № 10, 28, 1959.
- [5] Карапетьянц М. Х., Чэн Гуанг-юе (程光鉞), Ж. физ. хим., 35, 782, 1961.
- [6] Карапетьянц М. Х., Чэн Гуанг-юе (程光鉞), Ж. физ. хим. (в печати).
- [7] Кудрявцев Б. Б. Ж. общ. хим., 4, 563, 1934.
- [8] Курбатов В. Изв. тех. инст., 1, 1, 1927.
- [9] Нагорнов Н. Н. Изв. инст. физ.-хим. анализа, 3, 562, 1927.
- [10] Несмеянов Ан. Н., Давление пара химических элементов, Изд. АН СССР, Москва, 1961.
- [11] Татевский В. М. (Редк.), Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, Гостоптехиздат, 1960.
- [12] Тиличев М. Д. Давление насыщенных паров углеводородов, справочник «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», вып. 2—5, Гостоптехиздат, 1947—1954.
- [13] Чэн Гуанг-юе (程光鉞), Карапетьянц М. Х., Ж. физ. хим. (в печати).
- [13a] Barker J. T. Z. phys. chem., 71, 235, 1910.
- [14] Bradlay R. S., Shellard A. D. Proc. Roy. Soc., (L), A198, No. 1053, 239, 1949.
- [15] Camin D. L., Forziati A. F., Rossini F. D. J. Phys. Chem., 58, 440 1954.
- [16] Camin D. L., Rossini F. D. J. Phys. Chem., 59, 1173 1955.
- [17] Camin D. L., Rossini F. D. J. Phys. Chem., 60, 1446 1956.
- [18] 程光鉞, 气液相平衡温度与压力的綜合計算法, 四川大学, 1959.
- [19] 程光鉞, 四川化学化工学会 1962 年度年会报告, 基本化学类 No. 14.
- [20] 程光鉞, 康保鈞, 四川大学学报 (自然科学版), No. 4, 97, 1959.
- [21] 程光鉞, 卡拉佩奇杨茨, 姆·赫·, 四川大学学报 (自然科学版) No. 1, 97, 1959.
- [22] 程光鉞, 卡拉佩奇杨茨, 姆·赫·, 化工学报, No. 1, 69, 1959.
- [23] 程光鉞, 王永真, 四川大学科学研究报告, 1960.
- [24] 程光鉞, 席廷钰, 陈忠厚等, 四川化学化工学会 1962 年度年会报告, 基本化学类 No. 20.

- [25] Egloff G. Physical Constants of Hydrocarbons, vol. I-III 1939—1946.
- [26] Forziati A. F., Camin D. L., Rossini F. D., J. Research Natl. Bur. Stand., **45**, 406, 1950.
- [27] Forziati A. F., Norris W. R., Rossini F. D., J. Research Natl., Bur. Stand., **43**, 555, 1949.
- [28] 卡拉佩奇杨茨, 姆·赫·, 程光钺, 四川大学学报(自然科学版) No. 2, 91, 1958.
- [29] 卡拉佩奇杨茨, 姆·赫·, 程光钺, 化工学报, No. 1, 62, 1959.
- [30] Kay W. B. Ind. Eng. Chem., **30**, 459, 1938; **33**, 590, 1941.
- [31] Kay W. B. J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1336, 1946; **69**, 1273, 1947.
- [32] Mangolt, Wien. Ber., **102**, 1071, 1893.
- [33] Myers H. S., Fenske M. R. Ind. Eng. Chem., **47**, 1652, 1955.
- [34] Parks G. S., Moore G. E. J. Chem. Phys., **17**, 1151, 1949.
- [35] Pitzer K. S., Scott D. W. J. Amer. Chem. Soc., **65**, 803, 1943.
- [36] Rossini F. D., Pitzer K. S., Arnett R. L., Braun R. M., Pimentel G. C. Selected Values of Physical and Thermodynamic properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Carnegie Press, Wash., 1953.
- [37] Schiessler R. W., Whitmore F. C. Ind. Eng. Chem., **47**, 1660, 1955.
- [38] Schmidt G. C. Z. phys. chem., **99**, 71, 1921.
- [39] Schmitt M. Compt. Rend., **199**, 1299, 1934.
- [40] Willingham C. B., Taylor W. J., Pignocco J., M., Rossini F. D. J. Research Natl. Bur. Stand., **35**, 219, 1945.
- [41] Woring B. Z. phys. chem., **34**, 257, 1900.
- [42] Young S. Sci. Proc. Roy Dublin Soc., **12**, 374, 1910.
- [43] Zmaczynski A. Roczn. chem., **16**, 489, 1936.

## 第 一 篇

# 沸点及蒸气压計算方法的文献总结

在近代的文献中，缺乏沸点和蒸气压計算方法的比較全面的总结工作。虽然在某些文章及专著中，曾列出了不少有关方面的公式<sup>[82a, 696, 764, 868]</sup>，但它們大多是不够完整的。在一些較老的文献中也曾进行过类似的工作<sup>[125, 499, 926]</sup>，但由于時間过久，其中势必不会包括晚近的研究結果，而我們知道，恰好在这些研究中，不少是具有很重要意义的。除此以外，在一般的文章和专著中，所做的工作大多是局限于公式的罗列，而很少对它們进行系統的整理和加工。

在本书的第一篇中，收集了較多的有关此問題的文献資料，并在一定程度上对它們进行分类、比較和評論。

收集一套較完整的、文献中已有的公式和計算方法，是一件有益的工作。可以从不同的角度来看这个問題。首先，在收集、归納和比較前人的工作和有关的經驗之后，就能够得到一些重要的启示，从而为进一步推进这个工作提供条件。其次，它也可以使很多人从不必要地重复前人工作中解脫出来。在系統查閱文献的过程中，我們不止一次地遇到这种情况：同一个公式曾先后被不同的作者所重复提出。最后，由于計算温度与蒸气压关系的公式十分多（与計算其他性质的公式相比較），而其数目又逐年在迅速地增长着，所以即使对于那些專門研究这个問題的人們講来，要熟习文献中的每个有关公式，仍将是困难的事情。

## 第一章 正常沸点的计算方法

在本章中只討論气液平衡温压曲綫上一点——正常沸点的计算方法。正常沸点这个性質是十分重要的，它是物質的特征量。根据这个性質可以計算出物質的很多其他数据。在不少情况下，利用它还可以估計出各种压力下的沸点值，并繪出整个或部分的气液相平衡  $P-T$  曲綫。

在很多公式中建立了正常沸点与各种不同性質間的联系；特别是对于有机同系物，正常沸点  $T_b^*$  常被表示成分子中原子数、分子量、临界参变量或密度等的函数。

根据在公式中出現的不同性質以及公式本身的不同形式，可以将它們分为若干类型。以下我們就按不同类型的公式进行某些評介及分析。

### § 1. 相邻同系物正常沸点間的关系

首先討論一些联系同系列两相邻物質正常沸点的关系式。

Kopp<sup>[538, 539]</sup> 曾建議以下的公式：

$$t_{n+1} - t_n = 19 \quad (1.1)$$

这个公式是計算正常沸点的最早的公式之一<sup>[798]</sup>。Kopp 在他以后的一系列論文中<sup>[540-543]</sup>，又进一步討論了这个公式，并认为在很多情况下  $\Delta t > 19$ 。Church<sup>[264]</sup> 认为只对指定的同系列  $\Delta t$  才是一个常数。但即使在較早的文献中，式(1.1)已受到了批評<sup>[590]</sup>。目前看来无论 Kopp 公式或 Church 的修正和补充都已完全不符应用了。比如虽然正- $C_{14}H_{30}$  和正- $C_{13}H_{28}$  間的正常沸点差值为  $18.09^\circ$  但正- $C_4H_{10}$  和正- $C_3H_8$  間的  $\Delta t$  却有  $41.56^\circ$ 。

Schorlemmer 等<sup>[396, 800]</sup> 改进了公式(1.1)，他們认为相邻同系物的沸点差在同系列中将逐漸变化并趋于一个极限值（尚可參見其

\* 为节省篇幅，本章中正常沸点  $T_b$  一律簡写为  $T$ 。

他文献<sup>[801,803,957]</sup>。后来 Гольдштейн<sup>[16,17]</sup> 将这种意见具体表示为

$$t_{n+1} - t_n = \frac{380}{n(n+1) + 19} \quad (1.2)$$

事实上这个公式也是很 inaccurate 的,比如对正-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> 与正-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>,  $\Delta t$  的计算值与实验值相差在 20° 以上。

在以后又曾提出过类似的公式:

$$t_{n+1} - t_n = \frac{144.86}{T^{0.0148}\sqrt{T}} \quad (1.3)$$

和

$$t_{n+1} - t_n = \frac{109.2}{n^a} \quad (1.4)$$

前者是由 Young<sup>[933,934]</sup> 提出,并在文献中进行过讨论<sup>[330,714,880]</sup>。后者是由 Casale<sup>[239,240]</sup> 所提出的。虽然这两个公式在形式上更为复杂(在后一公式中尚有与同系列中化学键有关的常数),但并未能显著提高其计算的准确度。

在这方面获得显著成绩的是 Тиличев 和 Иогансен<sup>[115]</sup> 的工作。对于烷烃他们采用了以下的公式

$$t_{n+1} - t_n = \frac{b}{n+c} \quad (1.5)$$

或

$$t_n = a + \sum_{i=0}^{n-1} \frac{b}{i+c} \quad (1.6)$$

式中的  $a, b, c$  为经验常数,它们的值可以用最小二乘法自实验数据求出。式(1.5)及(1.6)的内插计算误差都在实验误差范围之内。

后来,Тиличев 和 Иогансен<sup>[116]</sup> 又研究了某些高级 2-甲基烷烃的正常沸点。他们将相应的正烷烃及 2-甲基烷烃的沸点差值与碳原子数作图,得到一个下降的平滑曲线。利用这个平滑曲线可以进行外推与内插;然后再根据已有的高级正烷烃的数据,就可以求出高级 2-甲基烷烃的沸点。

利用这些方法,他们曾计算出了正烷烃(直至  $n = 40$ )及 2-甲