

高等学校教学参考书

有机物热力学数据的估算

赵国良 靳长德 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机物热力学数据的估算

赵国良 靳长德 编

5011147/02

高等教育出版社

本书是为高等工业学校物理化学课程编写的教学参考书之一。

热力学数据是化学、化工计算中常用的基础数据。本书介绍了有机物热力学数据包括相变热、标准生成热、热容和标准熵的估算方法,既注意到基本理论的阐述,又提出了可供实际使用的经验公式,并附有较多的估算数据表。

本书可供高等学校化学、化工等有关专业师生教学参考,也可供化工科研、设计等有关科技人员参考。

本书经高等学校工科化学教材编审委员会物理化学编审小组委托钟心泰、胡英审稿,并同意作为高等学校教学参考书出版。

高等学校教学参考书
有机物热力学数据的估算

赵国良 靳长德 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 6 字数 143,000

1983年7月第1版 1984年9月第1次印刷

印数 00,001—6,440

书号 13010·0906 定价 1.15 元

编 者 的 话

本书是作为高等工业学校物理化学课程的教学参考书而编写的。

化学工作者在实际工作中，常会遇到物理化学数据不足的问题，这就不得不借助于估算。在国外，已经出版了一些介绍物性数据估算方法的专著，但目前在国内还缺乏这方面的书。本书介绍了有机物的相变热、标准生成热、热容和标准熵的估算方法，既可供高等学校化学、化工有关专业的师生参考，亦可供化工设计人员参考。

本书既然是一本教学参考书，所以在编写时注意到内容适当地与目前的物理化学教材相衔接。但考虑到一些实际工作的同志的需要，本书收集了一些计算方便而准确度又不错的估算方法，在各章中独立列出几节，以便查阅。书中还附有较多的用于估算的数据表。本书中有些单位没有采用国际单位制，例如因引用其他书刊原数据，热量用 cal 为单位而没有改为 J。

在编写本书时，得到大连工学院物理化学教研室李吕辉教授的帮助和鼓励。本书完稿后，他还帮助审阅了部分章节。编者对此致以衷心的感谢。

编者还衷心感谢对本书初稿进行审阅的钟心泰、胡英两位同志。他们不但指出了原稿中的一些错漏之处，还提出了具体的改进意见，这些大都为编者所接受，并作了相应的修改。由于编者的业务水平有限，本书的错误之处一定难以避免，希读者发现后加以指正。

编 者

1982年3月于大连工学院

目 录

绪言	1
第一章 相变热	4
§ 1-1. 概述	4
§ 1-2. 液体的气化和气化热	6
§ 1-3. 固体的熔化和熔化热	9
§ 1-4. 用沸点数据估算气化热	11
§ 1-5. 由临界常数估算气化热	13
§ 1-6. 用同系列增量法估算气化热	15
§ 1-7. 用键加和法或基团加和法估算气化热	17
§ 1-8. 熔化热的估算	22
§ 1-9. 升华热的估算	25
第二章 标准生成热	29
§ 2-1. 概述	29
§ 2-2. 键焓法估算气态物质的 $\Delta H_{f,298}^\circ$	31
§ 2-3. 分子中非键合原子的相互作用	38
§ 2-4. 用阿伦法估算气态物质的生成热	48
§ 2-5. 用莱德勒法估算气态有机物的 $\Delta H_{f,298}^\circ$	60
§ 2-6. 用本森法估算气态有机物的 $\Delta H_{f,298}^\circ$	64
§ 2-7. 用 ABW 法估算气态有机物的 $\Delta H_{f,298}^\circ$	71
§ 2-8. 凝聚相物质标准生成热的估算	76
第三章 热容	82
§ 3-1. 概述	82
§ 3-2. 气体的热容和能量均分原理	84
§ 3-3. 利用统计力学的结果计算气体的热容	88
§ 3-4. 伸展及变形振动对热容的贡献	91
§ 3-5. 阻碍内旋对热容的贡献	94

§ 3-6. 气体热容经验估算法——键加和法	99
§ 3-7. 气体热容经验估算法——基团加和法	102
§ 3-8. 气体热容经验估算法——ABW 法	107
§ 3-9. 晶体的热容理论	110
§ 3-10. 晶体热容的经验定律	112
§ 3-11. 用对应状态法估算液体的热容	114
§ 3-12. 用基团加和法估算液体的热容	116
§ 3-13. 用沃森热力学循环估算液体的热容	124
第四章 标准熵	131
§ 4-1. 概述	131
§ 4-2. 根据统计热力学原理计算气体的熵	132
§ 4-3. 对称数和对映异构体数	140
§ 4-4. 用参考物对比法估算气体的熵	146
§ 4-5. 气体标准熵经验估算法——键熵法	149
§ 4-6. 气体标准熵经验估算法——基团加和法	151
§ 4-7. 气体标准熵经验估算法——ABW 法	152
§ 4-8. 液体和固体熵的估算法	153
主要参考文献	157
附录	159
附录 1. 某些键的变形及伸展振动频率	159
附录 2. 某些基团沿单键旋转的位垒 V	162
附录 3. 某些平均共价半径及键长	163
附录 4. 某些自由转子在 600K 时的近似转动惯量、配分函数 q_r 和熵	163
附录 5. 本森法估算气体 C_p° 、 ΔH_f° 、 S° 的基团参数	164
附录 6. ABW 法基团参数	181

绪 言

热力学数据是化学、化工计算中经常需用的基础数据。例如,要设计一个新的生产过程,就必须进行热量衡算,这就要知道有关物质的相变热、标准生成热或燃烧热、热容等。再如,要研究采用新的原料路线制备某种产品是否可能,或预计其最大可能转化率是多少时,就要知道有关物质的标准生成热、标准熵或标准生成自由焓等。

热力学数据经过长时间的积累,比起化学其他领域的数据来要丰富得多。目前世界上仍有一批化学家在从事热力学数据的测定工作,所涉及的化学物质的范围也在不断扩大。现在,一些常见的物质的热力学数据,基本上可以从手册或专门文献中查到。但是,由于化学物质特别是有机化合物的种类极其繁多,要一一测定起来,其数目可以说是无穷无尽的。加之当前有机化学工业发展日新月异,新的生产过程不断被开发,生产中新的原料路线不断被采用,所以化工设计中还是经常碰到热力学数据不够用的问题。在这种情况下,人们就不得不利用某些理论公式或经验规律来估算所缺少的热力学数据。

由于实际工作的需要,所以有些物理化学家早就开展过物性数据估算法的研究。特别是近二十年来,国外有些作者对发展经验估算法进行了大量的工作,计算的准确性不断提高。有些估算方法已达到接近实验误差的水平。有些国家还将一些经验公式编成计算机程序,以建立数据库。总之,物性数据的估算已经成了某些物理化学家、工程热力学家及化工工作者都感兴趣的领域。

在本书中,我们将简要地介绍有机物的相变热、标准生成热、热容和标准熵的估算方法。我们知道,目前已经被鉴定的有机化合物有五百万种以上,无机化合物也达五万种。这样多的化合物之间,无论在性能上或是在结构上都不是孤立无关的。它们之间存在着种种联系。人们通过分析比较,揭示出结构与性能之间的关系,就有可能根据少数化合物的某些性能来推断多数化合物的相应的性能。另外,各种物性数据之间往往存在某种内在的函数关系,有些已为我们所认识,并可用理论公式互相关联;有些虽未被我们认识,但可通过归纳法以经验规律的形式互相关联。这样我们就有可能从这一类物性数据推算另一类物性数据。

总的说来,本书所介绍的各种估算方法,大致可以分为以下四种情况:

一、利用微观性质与宏观性质之间的联系。

量子力学和统计力学理论是把物质的宏观性质与微观性质联系起来的桥梁。根据这些理论的成果,可以从原子的性质、键的性质等少数基本的实验数据,推算各种化合物的宏观热力学性质。

二、利用分子的整体性质与构成分子的结构因素之间的联系。

从物质的结构与性能的联系上看,化合物的性能可分为组分型或加和型性能,如分子的摩尔容积,摩尔熵等;结构型性能,如电子能级,电离电位,电子光谱等;凝聚型性能,如熔点、沸点、粘度等^①。本书所讨论的几种热力学性质多为加和型性能,即整个分子的这种性能是组成分子的某些结构因素(如原子、键、基团等)的性能的总和。这样,我们就可以通过少数物质的性质来确定若干结构因素参数,利用这些参数,反过来推算各种由这些结构因素构

^① 见蒋明谦,《有机化合物的同系线性规律》, p. 6, 科学出版社, 1980 年。

成的化合物的性质。

三、利用不同物质同种性能的对对应关系。

人所共知,在特定的情况下比较不同物质的同种性能时,往往会发现一些有趣的规律性。比如,对于分子的多种物理性质,都发现存在同系线性规则。再如,气体和液体处于对应状态时,多种物性之间均存在简单的关系。这就是所谓对应状态原理。这些客观规律的本质,有些虽然还未被我们深入认识,但它们的可靠性是被事实证明了的。由此,我们就可以从若干已知实验数据推算更多的未知物性数据。

四、利用同一物质不同物性之间的联系。

分子的不同宏观性质,往往随着同一微观性质的改变而改变。比如,正常沸点、饱和蒸气压、气化热等,其数值都与分子间作用能大小有关。这类物性之间,往往可以找出一定的理论公式或经验公式彼此关联。此外,热力学关系式为我们提供了从这种热力学性质导出另外的热力学性质的可能性。这样,我们就能从一些容易测定的物性数据推算难以测定的物性数据。

应当指出,本书所讲的估算方法,有些并非严格的理论计算。但是这些方法也都是以物理化学的基本原理为基础的。如有些估算公式就是由理论公式经过合理的近似处理得到的。即使是经验公式,它们的确立,也需用物理化学原理进行分析,从而判定哪些性质之间可以关联和这种关联应采何种函数形式。因此,我们认为,某些专业的大学生在学完物理化学之后参阅本书的内容,不仅可以增加一些实用的知识,也有利于对物理化学某些内容的进一步理解。某些从事实际工作的同志对本书直接引用个别量子化学或统计力学公式可能感到生疏,我们建议对此可以作为已知结论接受下来,这不会影响对由此引出的估算方法的掌握。

第一章 相变热

§1-1. 概述

在恒温恒压条件下,物系由 α 相变成 β 相时所发生的焓变,叫做相变热。相变热的单位通常用 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kcal}\cdot\text{kg}^{-1}$ 来表示。由液相变为气相时的焓变叫气化热,用符号 ΔH_v 表示;由固相变为气相的焓变叫升华热,用符号 ΔH_s 表示;由固相变为液相的焓变叫熔化热,用符号 ΔH_m 表示。本书中凡未加说明时,指的都是摩尔相变热。

相变热可以用直接量热法测定。气化热和升华热也可通过克劳修斯(Clausius)-克拉佩龙(Clapeyron)方程式

$$\ln p = -\Delta H_v / RT + B \quad (1-1)$$

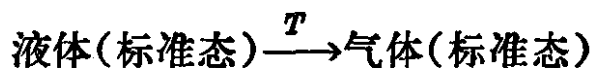
或
$$\ln p = -\Delta H_s / RT + B' \quad (1-2)$$

由蒸气压的实验数据求得。在后一种情况下,得到的相变热实际上是在一定温度范围内的平均值。

通常在数据表上查得的气化热数值,多数是在1atm的沸点下测定的,在本书中用符号 ΔH_v° 表示。其他温度下的气化热 $\Delta H_{v,T}$ 是指在 T 时饱和液体变为饱和蒸气的焓变。

在热化学计算中,还用到标准气化热 ΔH_v° 和标准升华热 ΔH_s° 。

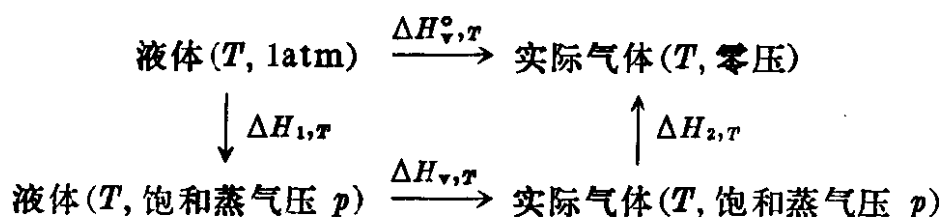
在温度 T 时的标准气化热 $\Delta H_{v,T}^\circ$ 是下述等温过程的焓变:



而标准升华热 $\Delta H_{s,T}^\circ$ 则是下述等温过程的焓变:

固体(标准态) $\xrightarrow{T}$ 气体(标准态)

液体的标准态是指 T 、1atm 的纯液体。气体的标准态是指 T 、1atm 的理想气体。由于 1atm 的理想气体与同温度下压力为零时的实际气体有相同的焓值, 因此, 通过下述循环, 可以从 $\Delta H_{v,T}$ 求出 $\Delta H_{v,T}^\circ$:



$$\Delta H_{v,T}^\circ = \Delta H_{1,T} + \Delta H_{v,T} + \Delta H_{2,T} \quad (1-3)$$

$$\text{因} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

$$\text{所以} \quad \Delta H_{1,T} = \int_1^p \left[V_1 - T \left(\frac{\partial V_1}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (1-4)$$

$$\Delta H_{2,T} = \int_p^0 \left[V_g - T \left(\frac{\partial V_g}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (1-5)$$

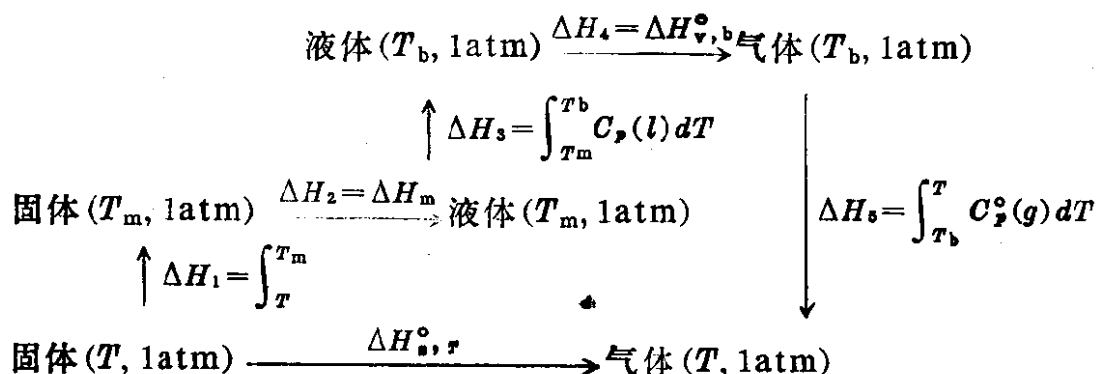
这里下标 1 和 g 分别指液体和气体。

若已知 $\Delta H_{v,T}^\circ$, 可以通过下式求得 $\Delta H_{v,298}^\circ$

$$\Delta H_{v,298}^\circ = \Delta H_{v,T}^\circ + \int_T^{298} [C_p^\circ(g) - C_p^\circ(l)] dT \quad (1-6)$$

式中 $C_p^\circ(g)$ 和 $C_p^\circ(l)$ 分别为气体和液体的恒压热容。

通过下述过程可以求 $\Delta H_{s,T}^\circ$:



$$\Delta H_{s,T}^{\circ} = \int_T^{T_m} C_p(s) dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_b} C_p(l) dT + \Delta H_{v,b}^{\circ} + \int_{T_b}^T C_p^{\circ}(g) dT \quad (1-7)$$

$$\Delta H_{s,298}^{\circ} = \Delta H_{s,T}^{\circ} + \int_T^{298} [C_p^{\circ}(g) - C_p(s)] dT \quad (1-8)$$

这里 T_m 和 T_b 分别是熔点和正常沸点; $C_p(s)$ 是固体的恒压热容。

在式(1-7)中, 右边第一、三、五项比 ΔH_m 和 $\Delta H_{v,b}^{\circ}$ 小得多, 在本章一些粗略的讨论中, 有时将之忽略。

§1-2. 液体的气化和气化热

(一) 气化热与分子间作用能

设有 1mol 的液体, 气化成同温度、1atm 的饱和蒸气, 由于压力不高, 蒸气可看成是理想气体。在此过程中, 物系吸的热为

$$\Delta H_v^{\circ} = E + p\Delta V$$

式中 E 是将 1mol 液体气化为理想气体时物系的内能变化, 它等于分子间作用能的负值; p 是蒸气压; ΔV 是蒸气与液体的摩尔体积之差。由于蒸气的摩尔体积 $\bar{V}_g$ 比液体的摩尔体积大得多, 所以 $\Delta V \approx \bar{V}_g$ 。于是可得

$$\begin{aligned} \Delta H_v^{\circ} &= E + p\bar{V}_g \\ &= E + RT \end{aligned} \quad (1-9)$$

由此可见, 不同液体气化热的差别主要决定于其分子间的作用能的大小。以下所介绍的一些估算气化热的方法, 基本上是把 ΔH_v° 与反映液体分子间作用能大小的参数如 T_b 、饱和蒸气压 p 等相关联, 或者通过分子结构的对比来寻求 ΔH_v° 变化的规律。分子间的作用能显然是与分子的结构密切相关的。

我们知道, 分子间作用能可能包括: (1) 瞬时偶极相互作用能 E_e ; (2) 固定偶极与诱导偶极相互作用能 E_d ; (3) 固定偶极间的相

互作用能 E_k (在有些情况下还包括氢键作用)。根据量子力学的处理结果, 对同类分子来说

$$\left. \begin{aligned} E_e &= -\frac{3I\alpha^2}{4r^6} \\ E_d &= -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6} \\ E_k &= -\frac{2\mu^4}{3kTr^6} \end{aligned} \right\} \quad (1-10)$$

式中 r 为分子间中心距离; α 为极化率; I 为电离能; μ 为偶极矩。于是在不存在氢键的情况下, 将 1mol 液体气化所需的能量为

$$E = -\frac{2}{r^6} \left[\frac{3}{8} \alpha^2 I + \alpha \mu^2 + \mu^4 / 3kT \right] \quad (1-11)$$

分子间作用能愈大, 则液体愈不易气化, 所以沸点愈高, 气化热也愈大。在同系物中, 由于它们的偶极矩大致相等, 电离能也相近, 而 r 和 α 都和分子的大小有关。因此, 随着碳链的增长, 气化能会出现有规则的变化。在同系物中, 分子量愈大, 则 T_b 愈高, ΔH_v° 也愈大。

(二) 气化热与沸点的关系

$$\text{由公式 } \ln p = \frac{-\Delta H_v}{RT} + B$$

当 $p = 1\text{atm}$ 时, $T = T_b$, $\Delta H_v^\circ = \Delta H_{v,b}^\circ$, 于是

$$\Delta S_{v,b}^\circ = \frac{\Delta H_{v,b}^\circ}{T_b} = BR$$

这里 $\Delta S_{v,b}^\circ$ 是气化熵。

1884 年, 特鲁顿 (Trouton) 根据许多液体的气化热数据, 得到一条经验规则。它可表示为

$$\frac{\Delta H_{v,b}^\circ}{T_b} \approx 21 (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (1-12)$$

这就是著名的特鲁顿规则。对于正常液体, 它是比较准确的 (见表

1-1)。

表 1-1 一些液体的 T_b 和 $\Delta H_{v,b}^\circ$

物 质	T_b/K	$\Delta H_{v,b}^\circ/(\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1})$	$(\Delta H_{v,b}^\circ/T_b)/(\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
乙醚	307	6470	21.1
二硫化碳	319	6490	20.4
氯仿	334	6970	20.8
四氯化碳	350	7140	20.4
苯	353	7350	20.2

象乙酸这样分子间存在氢键的缔合液体，对特鲁顿规则的偏差就很大。

后来一些其他作者对特鲁顿规则作过修正。例如希尔德布兰德(Hildebrand)认为，如果在相同的蒸气浓度下比较各种液体的气化熵，特鲁顿规则就要准确得多。因为从克拉佩龙方程

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T} = (\tilde{V}_g - \tilde{V}_l) \frac{dp}{dT}$$

在蒸气压力不大时 $(\tilde{V}_g - \tilde{V}_l) \approx \tilde{V}_g = RT/p$

对于两种不同的液体的蒸气

$$\tilde{V}_1 = RT_1/p_1, \quad \tilde{V}_2 = RT_2/p_2$$

当选择 $\tilde{V}_1 = \tilde{V}_2$ 的条件下去比较它们时

$$p_1/T_1 = p_2/T_2$$

这时两种液体的 p - T 曲线可能有相同的斜率，即

$$dp_1/dT_1 = dp_2/dT_2, (\Delta S_v)_1 = (\Delta S_v)_2$$

这就是说，在蒸气密度相同时，各正常液体有相同的气化熵。

对特鲁顿规则，还有一些其他修正式，如

能斯特(Nernst)修正式(1906 年)

$$\Delta H_{v,b}^\circ/T_b = 9.5 \ln T_b - 0.007 T_b \tag{1-13}$$

沃坦伯格(Wartenberg)修正式(1914 年)

$$\Delta H_{v,b}^\circ/T_b = 7.4 \ln T_b + 1.985 \tag{1-14}$$

赛德伯格(Cederberg)修正式

$$\Delta H_{v,b}/T_b = \frac{4.571 \ln p_c}{1 - T_b/T_c} (1 - 1/p_c) \quad (1-15)$$

式中 p_c 和 T_c 分别是临界压力和临界温度。象这一类型的经验公式, 文章上发表的还有一些, 这里不再详述。

§1-3. 固体的熔化和熔化热

在固体中, 构成晶体的粒子有规则地排列着, 并在其平衡位置上振动。通常液体中分子间的平均距离比在固体时大, 它们之间可以作相对移动。固体熔化时一般是体积增大(象水那样熔化时体积减小是个别的特例), 在此过程中, 物系对环境所做的功为 $p\Delta V$ 。设固体中分子的平均动能为 $\bar{\epsilon}_s$; 液体中分子的平均动能为 $\bar{\epsilon}_l$, 则熔化热为

$$\Delta H_m = N_A(\bar{\epsilon}_l - \bar{\epsilon}_s) + p\Delta V \quad (1-16)$$

通常 $p\Delta V$ 这一项可以省略。

为了比较气化热和熔化热的相对大小, 我们把某些物质的有关数值列于表 1-2。从表中的数据可见, ΔH_m 比 ΔH_v 小得多。如金属的熔化热是气化热的 4~5% 左右。

下面以惰性气体为例, 分析一下熔化过程中的能量变化。

经 x-射线衍射实验证明, 在熔点附近时, 液体中的粒子排布与晶体虽有不同, 但也有某些相似的地方。液体的粒子排布长程是无序的, 而短程是有序的。

有一种模型假定, 固体熔化时体积膨胀是由于在晶格中出现球形的空穴。液体中粒子的运动可以看成是这些空穴在分子海中自由运动。Ne、Ar、Kr、Xe 在晶体中为面心立方紧密堆积, 配位数 Z 为 12。熔化后由于空穴的出现, 某个特定粒子近旁的粒子平均数变为 n_1 。 ΔH_m 等于形成这些空穴所需的能量; 而 $(\Delta H_v +$

表 1-2 某些物质的熔化热和气化热

物 质	ΔH_m	ΔH_v	T_m	ΔS_m
	(kcal·mol ⁻¹)	(kcal·mol ⁻¹)	K	(cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Na	0.63	24.6	371	1.70
金 Al	2.55	67.6	932	2.73
K	0.58	21.9	336	1.72
Fe	3.56	96.5	1802	1.97
属 Ag	2.70	69.4	1234	2.19
Hg	0.58	15.5	234	2.48
Ar	0.270	1.550	83.85	3.34
Kr	0.330	2.160	116.0	3.35
分 Xe	0.430	3.020	161.3	3.40
H ₂	0.028	0.22	14	2.0
子 Cl ₂	1.531	7.43	172	9.59
NO	0.551	3.29	109.5	5.02
晶 O ₂	0.106	1.63	54.4	1.95
CCl ₄	0.577	7.17	250	9.59
体 NH ₃	1.84	7.14	1.98	9.30
C ₂ H ₅ OH	1.10	10.4	156	7.10
C ₆ H ₆	2.35	8.3	278	8.45
H ₂ O	2.35	8.3	273	8.45

ΔH_m)是将晶体气化所需的能量。于是

$$n_1 = \frac{\Delta H_v \cdot Z}{\Delta H_v + \Delta H_m} \tag{1-17}$$

由此算出某些惰性气体的 n_1 值列于表1-3。这与由体积膨胀数据及 x-射线衍射实验所得的结果是一致的。

表 1-3 惰性气体的 n_1 值

物质	ΔH_m /(cal·mol ⁻¹)	ΔH_v /(cal·mol ⁻¹)	n_1
Ne	80	420	10.1
Ar	270	1550	10.2
Kr	330	2160	10.4
Xe	430	3020	10.5

还有一些其他液体模型,这里不拟详细介绍。

现在我们再来看看熔化熵 ΔS_m 。

$$\Delta S_m = \Delta H_m / T_m$$

里查兹(Richards)总结了一条经验规则,即单原子晶体的熔化熵接近于 R 。从表 1-2 的数据可见,这条规则的准确程度比特鲁顿关于气化熵的规则差得多。

里查兹规则可用艾林(Eyring)的简单理论来解释。如果把晶体和液体都看成是谐振子,其频率分别为 ν_s 和 ν_l 。熔化时由于频率变化引起的熵变近似等于 $3R\ln(\nu_s/\nu_l)$ 。由于液态中振子可以自由交换位置,所以

$$\Delta S_m = R + 3R\ln(\nu_s/\nu_l) \quad (1-18)$$

上式右边第一项比第二项大得多,因此单原子的 ΔS_m 接近于 R 。

对于简单的多原子分子,熔化过程还包括振动自由度转变为转动自由度。粗略地说,若振动自由度变为转动自由度的数目为 D , 则

$$\Delta S_m \approx 2 + 3D(\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (1-19)$$

当然,这也是不大准确的。

§1-4. 用沸点数据估算气化热

根据特鲁顿规则,对于正常液体,可得下述近似关系式

$$\Delta H_{v,b}^\circ \approx 10.5RT_b \quad (1-20)$$

也就是说, T_b 正比于气化热。 T_b 的数值反映了液体分子间相互作用能的大小。

利用式(1-13)和式(1-14)也可直接由沸点数据求得 $\Delta H_{v,b}^\circ$ 。

若要计算其他温度下的气化热 $\Delta H_{v,T}^\circ$, 可利用下述公式

$$\Delta H_{v,T}^\circ = \Delta H_{v,b}^\circ + \int_{T_b}^T [C_p^\circ(g) - C_p(l)] dT \quad (1-21)$$