

石油化工  
技术参考资料

有机化工原料物理性质

(下 册)

2

1972

兰 化 设 计 院

---

石油化工技术参考资料

1972年 第2期

(总编号: 24)

内部资料 注意保存

编辑出版: 兰化设计院技术室

印刷: 北京第二新华印刷厂

发行: 兰化设计院技术室情报组

(兰州市西固区)

---

本期印数: 6000册

定价: 1.20元

# 毛主席语录

路线是个纲，纲举目张。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来赶上和超过世界先进水平。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

认识从实践始，经过实践得到了理论的认识，还须再回到实践去。

FB71/13

# 说 明

在石油化工企业的设计、生产和科研中，经常需要物性常数作为设计的基本数据，或作为提高生产和改进流程的参考。我院在兄弟单位和广大读者的鼓励下，曾经搜集了一些物性数据在本刊发表。随着我国石油化学工业的飞速发展，品种不断增加，对物性常数的要求与日俱增，而已发表的实测数据总是与实际需要有一定的距离，因此用计算方法来填补这些差距就显得更加必要了。据此，我们在用电子计算机计算物性常数方面做了一些初步工作。现择其部分发表，供有关同志参考使用。

本册分两大部分。

前一部分按各类物性分别介绍其计算方法，并附有算例与推荐，凡已列入上册的计算方法，则其详细步骤本册从略。本部分主要取材于1966年版《气体与液体的性质》(R. C. Reid & T. K. Sherwood: The Properties of Gases And Liquids)一书的有关部分。在国外，该书已作为A. I. Ch. E (美国化学工程师协会)与N. E. L (英国国家工程试验室)编制计算物性的标准程序的主要依据，但我们对于这些计算公式并未给予充分地验证，所作的推荐也未必是定论，希望读者在使用中鉴别，批判地吸收。

后一部分是我们在DJS-21型计算机上对46种化合物物性常数的计算结果。文中说明了公式的选择和程序使用的范围。最后附有本刊已登载过的物性数据检索表，便于查阅使用。

伟大领袖毛主席教导我们：“认识从实践始，经过实践得到了理论的认识，还须再回到实践去。”“实践的观点是辩证唯物论的认识论之

**第一的和基本的观点。”**这里发表的数据虽然经过我们初步分析与比较，但最终的检验应依客观的实践效果而定。因此，衷心希望读者将使用过程中发现的问题和改进的意见通知我们，以便改正修订。

在编制和计算过程中，得到许多单位和广大读者的大力支持与鼓励，特别是燃化部第六设计院化学工程建设组和计算站给予热情协助，谨致深切谢意。

由于我们思想水平不高，业务水平有限，兼之编写时间比较仓促，错误与疏漏一定不少，恳切地希望同志们批评指正。

• 本刊 •

# 目 录

## I 有机化工原料物理性质的计算方法

I-1 临界温度 .....	1
I-2 临界压力 .....	6
I-3 临界压缩系数 .....	6
I-4 临界体积 .....	7
I-5 偏心因子 .....	8
I-6 Riedel 常数 .....	8
I-7 沸点 .....	9
I-8 Lennard-Jones 势能参数 .....	11
I-9 气体密度(P-V-T 关系, 压缩系数 Z) .....	11
I-10 液体密度 .....	25
I-11 混合物的 P-V-T 关系 .....	32
I-12 焓 .....	38
I-13 蒸汽压 .....	46
I-14 蒸发潜热 .....	54
I-15 气体热容 .....	58
I-16 液体热容 .....	62
I-17 气体粘度 .....	65
I-18 液体粘度 .....	72
I-19 表面张力 .....	74
I-20 气体导热系数 .....	76
I-21 液体导热系数 .....	83
主要符号和单位一览表 .....	85

## 附 录

附录 I 纯物质的物性常数 .....	86
附录 II 纯气体与液体的压缩系数; 理想状态气体和液体的焓差 .....	95
附录 III 用图 13-2 和 14-1 计算蒸汽压和汽化潜热的 $m$ 、 $m'$ 及 $C$ 值 .....	119
附录 IV 由 Hirschfelder 状态方程式所得的热力学函数 .....	129
附录 V Benedict-Webb-Rubin 状态方程式 .....	130
附录 VI 由粘度数据求得的 Lennard-Jones 势能参数 .....	133

## II 有机化工原料物理性质

### 烯烃

II-1 2-甲基丁烯-1 .....	137
II-2 2-甲基丁烯-2 .....	138
II-3 3-甲基丁烯-1 .....	139

II-4	2,3-二甲基丁烯-1	140
II-5	4-甲基戊烯-1	141
II-6	2-甲基戊烯-1	142
II-7	4-甲基戊烯-2	143
<b>炔烃</b>		
II-8	乙炔基乙炔	144
II-9	二乙炔基乙炔	145
<b>环烷烃</b>		
II-10	甲基环戊烷	146
II-11	甲基环己烷	147
II-12	乙基环戊烷	148
<b>环烯烃</b>		
II-13	环己二烯-1,3	149
II-14	环己二烯-1,4	150
<b>卤代烷烃</b>		
II-15	1,1-二氯乙烷	151
II-16	1,1,2-三氯乙烷	152
II-17	五氯乙烷	153
II-18	二溴甲烷	154
II-19	三溴甲烷	155
II-20	2-溴丙烷	156
<b>卤代烯烃</b>		
II-21	氯丁二烯	157
<b>醇</b>		
II-22	2-乙基-丁醇-1	158
II-23	正辛醇	159
<b>醚</b>		
II-24	甲基乙烯基醚	160
II-25	乙基乙烯基醚	161
II-26	异丙醚	162
II-27	正戊醚	163
<b>酯</b>		
II-28	甲酸甲酯	164
II-29	甲酸戊酯	165
II-30	乙酸丙酯	166
II-31	乙酸戊酯	167
II-32	丙酸甲酯	168
II-33	丙酸乙酯	169
II-34	丙烯酸丁酯	170
II-35	丙酸正丁酯	171

II-36	丙烯酸异丁酯 .....	172
II-37	甲基丙烯酸乙酯 .....	173
II-38	丁酸甲酯 .....	174
II-39	丁酸乙酯 .....	175
II-40	异丁酸甲酯 .....	176
II-41	异丁酸乙酯 .....	177
<b>胺</b>		
II-42	丙胺 .....	178
II-43	二丙胺 .....	179
<b>腈</b>		
II-44	丙烯腈 .....	180
II-45	甲基丙烯腈 .....	181
II-46	异丁腈 .....	182
<b>本刊所发表的有机化工原料物理性质索引 .....</b>		<b>183</b>



# I 有机化工原料物理性质计算方法

## I-1 临界温度

临界温度( $T_c$ , °K)为有机化合物的重要物性数据之一, 它的重要性不仅在于它本身的物理意义, 而更表现在它是用以计算其它物性时的主要数据。

### 一、Lydersen 法

见上册式(1)及式(3)。

### 二、Forman 与 Thodos 法

此法不需要正常沸点的数据即可算出临界温度与临界压力:

$$T_c = 8a/27bR \quad (1-1)$$

$$P_c = a/27b^2 \quad (1-2)$$

式中:  $R$ ——气体常数

82.06 大气压·厘米<sup>3</sup>/克分子·°K

$a, b$ ——范德华常数

$a$ ——厘米<sup>6</sup>-大气压/(克分子)<sup>2</sup>

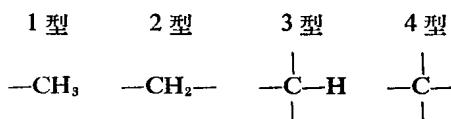
$b$ ——厘米<sup>3</sup>/克分子

上式中  $a, b$  可由分子结构求出; 分子中以各个碳原子 (及从属的氢) 与官能团 (如  $-OH$  等) 为单

位, 找出各单位之  $\Delta a^{2/3}$  与  $\Delta b^{3/4}$ ;  $\Sigma \Delta a^{2/3} = a^{2/3}$ ,  $\Sigma \Delta b^{3/4} = b^{3/4}$ 。然后求出  $a, b$ 。现分述如下:

#### 1. 饱和脂肪烃

碳原子可分为下列四种型式:



$\Delta a^{2/3}$  与  $\Delta b^{3/4}$  之值与碳原子型式和分子中碳原子及官能原子 (除氢外) 之总数 ( $n$ ) 有关, 其值见表 1-1。

对于同分异构物用下法校正:

$$\Sigma \Delta a^{2/3} (\text{校正后}) = f_a \Sigma \Delta a^{2/3} \quad (1-3)$$

$$\Sigma \Delta b^{3/4} (\text{校正后}) = f_b \Sigma \Delta b^{3/4} \quad (1-4)$$

式中:

$f_a =$

$$= \frac{1}{3} \left[ W_i/W_s + 2 + 0.087m + 0.0045 \sum_{k=1}^m K(K-1) \right] \quad (1-5)$$

表 1-1 饱和脂肪烃的  $\Delta a^{2/3}, \Delta b^{3/4}$  值

$n$	1 型		2 型		3 型		4 型	
	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$
1								
2	15577	11.453						
3	15216	11.453	13678	6.262				
4	15035	11.453	13678	6.262	12567	2.064		
5	14927	11.453	13678	6.262	11189	0.886	6181	-4.937
6	14854	11.453	13678	6.262	10270	0.101	4980	-6.670
7	14803	11.453	13678	6.262	9614	-0.460	4123	-7.909
8	14764	11.453	13678	6.262	9122	-0.880	3480	-8.837
9	14734	11.453	13678	6.262	8739	-1.207	2979	-9.559
10	14710	11.453	13678	6.262	8433	-1.469	2579	-10.337
11	14690	11.453	13678	6.262	8182	-1.683	2252	-10.160
12	14674	11.453	13678	6.262	7974	-1.862	1979	-11.004
13	14660	11.453	13678	6.262	7797	-2.012	1748	-11.337
14	14648	11.453	13678	6.262	7646	-2.142	1550	-11.623
15	14638	11.453	13678	6.262	7514	-2.254	1379	-11.870

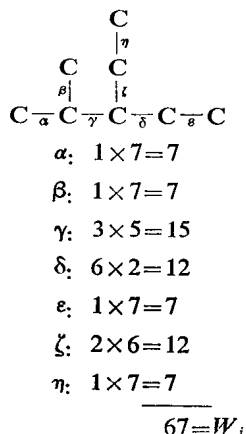
$$f_b = \frac{1}{2} [W_i/W_s + 1 + 0.101m - 0.005m^2] \quad (1-6)$$

$m$ ——与主碳链相联的侧链数

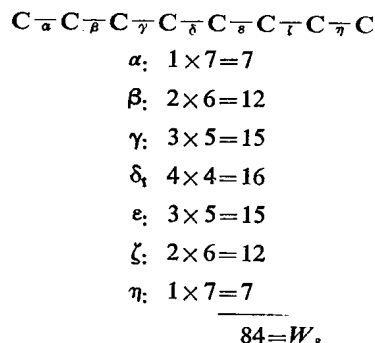
$W$ ——Wiener 常数

$W$ 为各链一侧碳原子数乘以另一侧碳原子数之积的总和。下标  $i$  是指同分异构物，下标  $s$  则指相应的直链化合物。

例如辛烷的同分异构物 2-甲基-3-乙基戊烷， $W_i$  计算如下：



正辛烷之  $W_s$  值计算如下：



对于正烷烃可按下式计算：

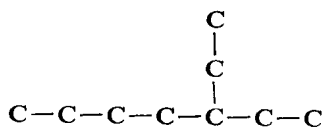
$$W_s = 1/6 [(N-1)(N)(N+1)]$$

此处  $N$  为碳原子数。

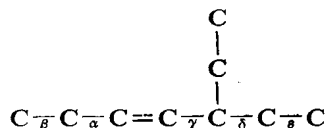
## 2. 烯或炔链烃

先按饱和烃确定  $\Sigma \Delta a^{2/3}$  及  $\Sigma \Delta b^{3/4}$ ，然后按双键或叁键插入之位置，将表 1-2 值加入  $\Sigma \Delta a^{2/3}$  及

$\Sigma \Delta b^{3/4}$ 。如不止一个双键时，则将  $-\text{C}-\text{H}$  之碳原子命名为  $3_u$  型碳。例如饱和烃为：



第一个双键取代后为：



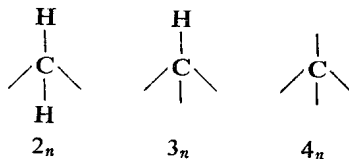
此处双键为(2-2)型，所谓(2-2)是指双键插入前之碳原子的型式。如第二个双键处于  $\alpha$  位置时，其型式为(3<sub>u</sub>-2)型；如取代位置为  $\beta$  位置时，其型式为(3<sub>u</sub>-2-1) (应用于共轭系统)；若为  $\gamma$  位置时，则为(3<sub>u</sub>-3 型)； $\delta$  位置为(3-2)型；最后  $\epsilon$  位置为(2-1)型。表 1-2 中无第二双键(2-1)型数据，可用第一双键的数据。

表 1-2 双键及叁键的  $\Delta a^{2/3}$ ,  $\Delta b^{3/4}$  值

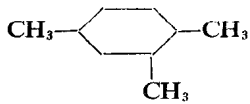
	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$
第一个双键		
(1-1)	-3868	-2.021
(2-1)	-3154	-1.895
(2-2)	-2551	-2.009
(3-1)	-1548	-1.706
(3-2)	-928	-1.820
(3-3)	-540	-1.930
第二个双键		
(3-1)	-828	-1.259
(3-2)	-496	-1.343
(3 <sub>u</sub> -1)	-1332	-1.745
(3 <sub>u</sub> -2)	-1324	-1.862
(3 <sub>u</sub> -3)	-1316	-1.979
(3 <sub>u</sub> -2-1)	-1687	-1.399
(3 <sub>u</sub> -2-2)	-910	-1.485
叁键		
(1-1)	-4269	-3.680
(2-1)	-1934	-3.008
(2-2)	-1331	-3.122

## 3. 环烃

环烃中碳原子按下列三种型式，由表 1-3 中查  $\Delta a^{2/3}$  及  $\Delta b^{3/4}$  值：



若分子中含有多个环时，每个环值均应计入。在环上仅有一个取代基无需另加数值。双取代基在(1-1)、(1-4)、(1-5)位置均采用(1-3)位置之值。对于三个取代基则应按顺时针方向，取每一对取代基相互位置。例如环己烷之衍生物



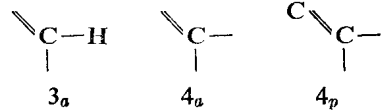
其位置为(1-2)、(1-3)、(1-4)各一。

表1-3 环烃及芳烃的  $\Delta a^{2/3}$ 、 $\Delta b^{3/4}$  值

	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$
碳型:		
$2_n$	12535	5.338
$3_n$	9910	0.023
$4_n$	2066	-8.094
$3_a$	11646	5.991
$4_a$	11144	1.043
$4_p$	11561	1.634
环烃的环	2648	9.073
苯环	0	0
多取代基位置值:		
环烃的环		
顺-1,2	-427	-0.866
1,3	-2525	-1.493
反-1,2	-2525	-1.493
1,3	-4195	-2.494
苯环		
1-2	-830	-1.253
1-3	-1597	-0.806
1-4	155	0.212
1-5	279	0.254
1-6	488	0.525

#### 4. 芳烃

碳原子型式为下列三种:



$4_p$ 型是指联环型式。芳烃多个取代基同环烃处理方法。

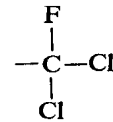
#### 5. 官能团

官能团之  $\Delta a^{2/3}$  及  $\Delta b^{3/4}$  依下式计算:

$$\Delta a^{2/3} = q/n + K \quad (1-7)$$

$$\Delta b^{3/4} = s/n + t \quad (1-8)$$

式中  $q$ 、 $s$ 、 $K$ 、 $t$  为官能团的特性常数, 见表1-4。  $n$  为碳原子与官能团原子的总数。如一个碳原子与一个以上的卤素原子相联时, 依分子量之小大次序为第一、第二等等, 例如



为第一氟, 第二氯, 第三氯。

本法对烃类, 平均误差在1%以内; 对具有官能团的化合物, 平均误差在2%以内。但不适宜于醛、硫化物、仲醇、叔醇。

表1-4 官能团中  $q$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $K$  值

	官能团	$\Delta a^{2/3} = q/n + K$		$\Delta b^{3/4} = s/n + t$	
		$q$	$K$	$s$	$t$
醇	-OH	30200	14000	8.96	7.50
酚	-OH	0	8500	0	4.19
醚(非环)	-O-	14500	6500	0	3.26
醚(环状)	-O-	0	9440	0	2.74
酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}- \end{array}$	62800	16700	27.20	4.55
羧酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{COH} \end{array}$	142670	16730	66.80	5.10
酸酐	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ -\text{COC}- \end{array}$	0	43880	0	14.78
酯:					
甲酸酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HCO}- \end{array}$	35140	26800	2.29	15.80

续表

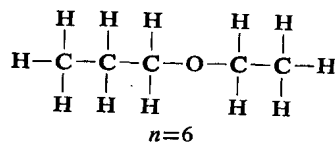
	官能团	$\Delta a^{2/3} = q/n + K$		$\Delta b^{3/4} = s/n + t$	
		$q$	$K$	$s$	$t$
其它	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{CO}- \end{array}$	37430	25500	- 3.00	12.20
胺:					
伯	$-\text{NH}_2$	4800	18900	0	10.15
仲	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{N}- \\   \end{array}$	51800	0	19.60	- 1.10
叔	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{N}- \\   \end{array}$	60200	- 4300	29.20	- 7.90
腈	$-\text{CN}$	86000	25900	39.70	12.10
卤代脂肪族:					
氟	$-\text{F}$				
第一		2420	12240	- 3.70	10.92
第二		-38500	4510	-48.50	12.86
第三		0	3450	0	6.92
氯	$-\text{Cl}$				
第一		0	22580	0	11.54
第二		66000	- 5100	19.00	3.90
第三		-60250	29100	-40.80	19.40
第四		0	16500	0	11.46
溴	$-\text{Br}$				
第一		- 2720	23550	- 4.35	11.49
第二		0	20860	0	5.37
碘	$-\text{I}$				
第一		0	33590	0	13.91
卤代芳香族:					
氟	$-\text{F}$	0	4210	0	7.22
氯	$-\text{Cl}$	0	17200	0	10.88
溴	$-\text{Br}$	0	24150	0	12.74
碘	$-\text{I}$	0	34780	0	15.22

[例 1-1] 计算乙丙醚的临界温度。

$$\Delta b^{3/4} = s/n + t = 0/6 + 3.26 = 3.26$$

解:

列表如下:



对于官能团:

$$\Delta a^{2/3} = q/n + K = 14500/6 + 6500 = 8917$$

	$\Delta a^{2/3}$	$\Delta b^{3/4}$
1 型碳原子 2 个	2(14854)	2(11.453)
2 型碳原子 3 个	3(13678)	3 (6.262)
醚官能团	8917	3.26
	79659	44.952

$$a = (\sum \Delta \alpha^{2/3})^{3/2} = (79659)^{3/2} = 22.49 \times 10^6 \text{ 厘米}^6 - \text{大气压} / (\text{克分子})^2$$

$$b = (\sum \Delta b^{3/4})^{4/3} = (44.952)^{4/3} = 159.8 \text{ 厘米}^3 / \text{克分子}$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR} = \frac{8 \times 22.49 \times 10^6}{27 \times 82.06 \times 159.8} = 508^\circ \text{K}$$

与实验值为  $500.6^\circ \text{K}$  相比较, 误差为  $+1.5\%$ 。

### 三、由表面张力数据计算 $T_c$ 法

根据表面张力与温度的关系可得:

$$\gamma_2 / \gamma_1 = [(T_c - T_2) / (T_c - T_1)]^{n_\gamma} \quad (1-9)$$

常数  $n_\gamma$  对简单液体, 如  $\text{A}$ 、 $\text{O}_2$  等约为  $11/9$ ; 对醇、二醇类其值则小一些。Simkin 提出以表面蒸发熵  $\Delta S_{sv}$  来确定  $n_\gamma$ , 见图 1-1。

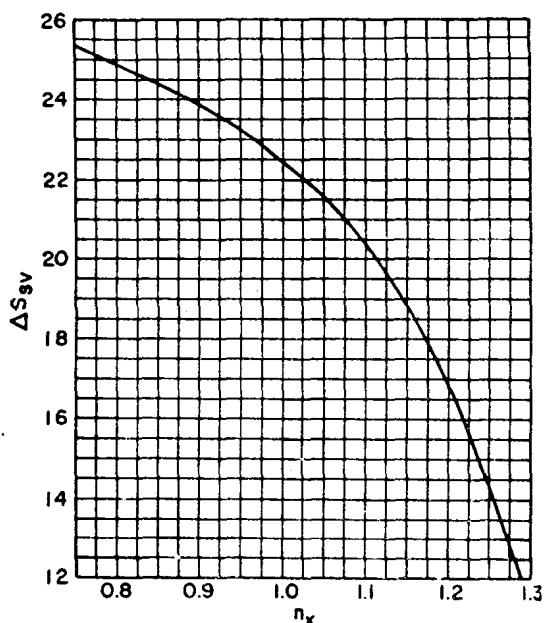


图 1-1  $\Delta S_{sv}$  与  $n_\gamma$  关系图

$$\Delta S_{sv} = \Delta S_{v_0} - 2.02 K_E \quad (1-10)$$

$\Delta S_{v_0}$  为正常沸点时之蒸发熵。

$$K_E = (V_2^{2/3} \gamma_2 - V_1^{2/3} \gamma_1) / (T_1 - T_2) \quad (1-11)$$

选择不同的  $\gamma-T$  对于计算  $T_c$  是有差别的, 一般约为  $5^\circ \text{C}$  左右。为了增加计算的精确度, 选择  $\gamma-T$  时应  $\gamma_2 / \gamma_1 < 0.9$ 。同时, 如蒸汽有缔合性, 则蒸发熵应以  $M_{真} / M_{非缔合}$  之比值加以校正。

此法对 33 种不同化合物所得误差与 Lydersen 法误差相近。此法提出用分子结构法计算高极性化合物(即甘油或乙二醇)可能有误, 详见 [例 1-2]。

[例 1-2] 计算乙二醇的临界温度。

解: (1) 表面张力法

所需数据

	20°C	160°C
表面张力 $\gamma$ 达因/厘米	48.43	35.97
密度 $\rho$ 克/厘米 <sup>3</sup>	1.114	1.008
体积 $V$ 厘米 <sup>3</sup> /克分子	55.72	61.58

$$T_b = 197^\circ \text{C} = 470.2^\circ \text{K}$$

沸点下蒸发潜热  $H_{vb} = 11862$  卡/克分子

应用式(1-11)

$$K_E = [(61.58)^{2/3} (35.97) - (55.72)^{2/3} (48.43)] / (-140) = 1.04$$

应用式(1-10)

$$\Delta S_{sv} = 11862 / 470.2 - (2.02)(1.04) = 23.1$$

查图 1-1  $n_\gamma = 0.96$

缺乏气体缔合数据, 因而无从校正  $\Delta S_{v_0}$ 。由式 (1-9)

$$48.43 / 35.97 = [(T_c - 20) / (T_c - 160)]^{0.96}$$

$$T_c = 545^\circ \text{C} = 818.2^\circ \text{K}$$

(2) Lydersen 法

根据上册表 2:

$$\begin{aligned} \Sigma \Delta T &= 2(-\text{CH}_2) + 2(-\text{OH}) = \\ &= 2(0.02) + 2(0.082) = 0.204 \end{aligned}$$

根据上册式(3)及式(1):

$$\theta = 0.567 + 0.204 - (0.204)^2 = 0.729$$

$$T_c = T_b / 0.729 = 470.2 / 0.729 = 645^\circ \text{K}$$

两种方法计算结果相差  $173^\circ \text{K}$ 。因乙二醇远低于  $T_c$  时即行分解, 无实验数据加以验证。表面张力法可能较为正确一些。此处  $\Delta S_{v_0}$  尚未校正, 倘加以分子缔合方面的校正时 ( $M_{真} / M_{非缔合} > 1$ ), 则  $T_c$  比  $818^\circ \text{K}$  更大。

### 四、推 荐

上册式(1)及式(3)的 Lydersen 分子结构法至今仍为对各种化合物应用的普遍方法, 但需已知正常沸点。Forman 与 Thodos 法不需要沸点数据, 但计算复杂且受某些限制。以上两法除特殊复杂或高极性化合物外, 一般误差可望在  $2\%$  以内。对于表面张力法目前尚难以评定, 但至少是提供了新的途径, 对计算高沸点的有机化合物的  $T_c$  可能是一种更好的方法。

## I-2 临界压力

在计算临界压力( $P_c$ , 大气压)时, 缺乏象正常沸点用于计算临界温度时那样的基础数据; 计算临界压力方法一般误差为 3~4%, 但即使是比较简单的非极性化合物, 有时个别的误差也可高达 10~15%。

### 一、Riedel 法

见上册式(5)。

### 二、Forman 与 Thodos 法

公式见式(1-2), 求  $a$ 、 $b$  常数的方法与 I-1-二节所述相同。

[例 2-1] 计算乙醚的临界压力。其实验值为 32.1 大气压。

解:

(1) Lydersen 法

应用上册表 4

$$\Sigma \Delta p = 2(\text{CH}_3) + 3(\text{CH}_2) + (-\text{O}-) =$$

$$= 2(0.227) + 3(0.227) + 0.16 = 1.295$$

由上册式(5),  $M = 88.15$

$$P_c = 88.15 / (0.34 + 1.295)^2 = 33.0 \text{ 大气压}$$

$$\text{误差} = [(33.0 - 32.1) / 32.1] \times 100 = 2.8\%$$

(2) Forman 与 Thodos 法

在[例 1-1]中已算出

$$a = 22.49 \times 10^6$$

$$b = 159.8$$

应用式(1-2)

$$P_c = (22.49 \times 10^6) / 27(159.8)^2 = 32.6 \text{ 大气压}$$

$$\text{误差} = [(32.6 - 32.1) / 32.1] \times 100 = +1.6\%$$

### 三、推 荐

Riedel 法简单而普遍应用, 对 172 个化合物的算术平均误差为 3.8%。Forman 与 Thodos 法的应用限制与求临界温度相同。两法都不能应用于二醇类及其它高极性物质。

## I-3 临界压缩系数

临界压缩系数  $Z_c$  定义为:

$$Z_c = P_c V_c / RT_c \quad (3-1)$$

对于大多数有机化合物其值在 0.25 至 0.29 之间, 对极性化合物其值略低, 而对轻气体、惰性气体则稍高。 $Z_c$  广泛地用于计算其它物性数据。若其它临界数据已知时, 可从式(3-1)算出  $Z_c$ , 但上述数据经常不全, 因而需要以其它途径来计算  $Z_c$ 。

### 一、非极性化合物可用下式计算

$$Z_c = 1 / [3.43 + (6.7)(10^{-9}) (\Delta H_v)_v^2] \quad (3-2)$$

式中  $\Delta H_v$  为正常沸点下的蒸发潜热(卡/克分子)。此法不适用于极性化合物, 如水、氨、腈、酸、酮、醇类。对 128 种非极性有机化合物, 其平均误差为 3.1%。

### 二、应用沸点与分子量关联的经验式

$$Z_c = f(T_b) - g(T_b/M) \quad (3-3)$$

对非极性化合物  $g(T_b/M)$  为零。此式已表示为列线图 3-1, 中轴为  $T_b/M$

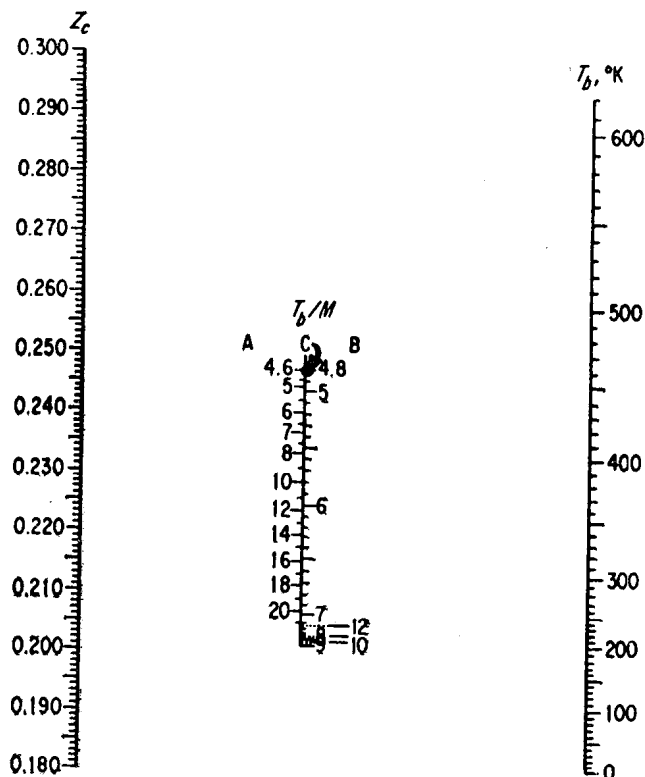


图 3-1 方程式  $Z_c = f(T_b) - g(T_b/M)$  的列线图

值；一元醇及  $H_2X, H_3X$  型的无机化合物使用刻度线  $A$ ；脂肪族硝基化合物、氢氰酸、腈、羧酸、酮及  $HX$  型的无机酸使用刻度线  $B$ ；其余化合物使用  $C$  点。此法对 155 个化合物的平均误差为 2.7%。

### 三、结构特征因素加和法

$$Z_c = 0.293 - \sum \Delta Z \quad (3-4)$$

$\Delta Z$  值见表 3-1。

本法对烃、胺、醚、酯、卤代芳烃等 111 个化合物的平均误差为 0.8%。但不适用于醇、酮、腈等极性物质，以及卤代脂肪烃、无机化合物等。

表 3-1 用于式(3-4)的结构特征常数  $\Delta Z$

基 团*	$\Delta Z$
-H	0.0000
-CH <sub>3</sub> 或 -CH <sub>2</sub> -	
10个以内	0.0046
第11个及以后每个	0.0037
$\begin{array}{c}   \\ -C-H \text{ 或 } -C- \\   \end{array}$	
第一个	-0.0035
以后每个	0.0042
$\begin{array}{c}   \\ -CH \text{ (在环中)} \\   \end{array}$	0.0025
环:	
三元环	0.0152**
五元环	-0.0057
六元环	-0.0057
苯环 (包括原子与键)	0.0178
取代型式:	
邻位	0.0122
间位	0.0072
对位	0.0102
1,2,3	0.0184**
1,2,4	0.0054**
1,3,5	0.0000
C=C 键	
第一个	0.0133
第二个	-0.0012**
异构体:	
顺式	-0.0022**
反式	-0.0102**
C≡C 键	-0.0183**

续表

基 团*	$\Delta Z$
-NH <sub>2</sub> :	
脂肪族	0.0097**
芳香族	0.0252**
$\begin{array}{c}   \\ -NH \end{array}$ 脂肪族	0.0047**
$\begin{array}{c} \diagup \\ N- \\ \diagdown \end{array}$ 脂肪族	-0.0057
-SH	0.0110
-S-	0.0082
-O-	0.0076
-O- (在环中)	0.0136
HCOO- (甲酸酯):	
4个(或更少)碳原子	0.0360
大于4个碳原子	-0.0040 N***
-0.0075	
-COO- (酯)	
5个(或更少)碳原子	0.0360
大于5个碳原子	-0.0040 N***
-0.0075	
-F(或-Cl, -Br, -I) (芳族)	0.0112

\* 键与非氢原子相联

\*\*  $\Delta Z$  值只有一个数据

\*\*\* N 为分子中 -CH<sub>3</sub> 及 -CH<sub>2</sub>- 基团数。

[例 3-1] 计算氟苯的临界压缩系数 (正常沸点为 358°K, 沸点下蒸发潜热为 7625 卡/克分子,  $Z_c$  实验值为 0.263)。

解:

(1) 应用式(3-2)

$$Z_c = 1/[3.43 + (6.7)(10^{-9})(7625)^2] = 0.262$$

$$\text{误差} = [(0.262 - 0.263)/0.263] \times 100 = -0.4\%$$

(2) 应用图 3-1

氟苯为非极性化合物, 应用  $C$  点得  $Z_c = 0.265$

$$\text{误差} = [(0.265 - 0.263)/0.263] \times 100 = +0.8\%$$

(3) 应用式(3-4)

$$Z_c = 0.293 - (\text{苯环}) - (\text{芳烃氟})$$

$$= 0.293 - 0.0178 - 0.0112 = 0.264$$

$$\text{误差} = [(0.264 - 0.263)/0.263] \times 100 = +0.4\%$$

### 四、推 荐

非极性化合物使用式 (3-4), 如不能适用时, 则可应用图 3-1。

## I-4 临 界 体 积

目前并无普遍可靠的临界体积 ( $V_c$  厘米<sup>3</sup>/克分子) 的计算方法。其原因之一是没有很多可靠的实

验数据作为分析的基础。一般使用结构特征因素加和法 (见本书上册表 6)。若已有  $P_c, T_c$  实验值 (或

计算值)以及用式(3-4)或图 3-1 计算所得之  $Z_c$  值, 可按下式求出临界体积  $V_c$ :

$$V_c = Z_c RT_c / P_c \quad (4-1)$$

如此以式(4-1)所得之  $V_c$  一般误差小于 5%。

[例 4-1] 计算乙丙醚的临界体积 (实验数据为 339 厘米<sup>3</sup>/克分子)。

解:

$$(1) 2(-\text{CH}_3) + 3(\text{CH}_2-) + (-\text{O}-)$$

由上册表 6

$$V_c = 40 + 2(55) + 3(55) + 20 = 335 \text{ 厘米}^3/\text{克分子}$$

$$\text{误差} = [(335 - 339) / 339] \times 100 = -1.2\%$$

(2) 根据计算得  $P_c = 33$  大气压,  $T_c = 497.8^\circ\text{K}$  及由式(3-4)计算得  $Z_c = 0.262$

因此, 应用式(4-1)

$$V_c = (0.262)(82.06)(497.8) / 33 = 324 \text{ 厘米}^3/\text{克分子}$$

$$\text{误差} = [(324 - 339) / 339] \times 100 = -4.4\%$$

## I-5 偏 心 因 子

偏心因子  $\omega$  表示分子的偏心度, 常用于计算各种物性常数。可以较为精确的表达非球形分子对比状态的关系, 其定义为:

$$\omega = -\log P_{vp_r} (T_r = 0.7 \text{ 时}) - 1.000 \quad (5-1)$$

对于球形对称分子(即氩), 在  $T_r = 0.7$  时之对比蒸汽压  $P_{vp_r}$  (蒸汽压与临界压之比, 即  $P_{vp_r} = P_{vp} / P_c$ ) 之值非常接近于 0.1, 因此在式(5-1)中  $\omega$  值为零。其它物质此时之  $P_{vp_r}$  值大都低于 0.1, 所以  $\omega$  为正值, 而且一般在 0~0.4 之间。

一、若无蒸汽压曲线可利用正常沸点按下式计算

$$\omega + 1 = 3/7 [T_{b_r} / (1 - T_{b_r})] \log P_c \quad (5-2)$$

$$\text{式中} \quad T_{b_r} = T_b / T_c$$

此法对于 37 种不同物质, 除了个别的物质外,

一般误差在 5% 以内。

二、由  $Z_c$  求  $\omega$

$$\omega = (0.291 - Z_c) / 0.08 \quad (5-3)$$

上式只能作粗略估算, 不宜作普遍使用。

[例 5-1] 计算甲苯的偏心因子 ( $P_c = 41.6$  大气压,  $T_c = 592^\circ\text{K}$ ,  $T_b = 384^\circ\text{K}$ ) 并与实验值 0.252 比较。

解:

$$T_{b_r} = 384 / 592 = 0.648$$

应用式(5-2)

$$\omega = \{3/7 [0.648 / (1 - 0.648)] \log 41.6\} - 1 = 0.275$$

$$\text{误差} = [(0.275 - 0.252) / 0.252] \times 100 = +9.1\%$$

三、推 荐

若有可靠的相对蒸汽压数据, 式(5-1)即为定义, 因而也最正确, 否则应用式(5-2)。  $P_c$  与  $T_c$  可由实验数据或计算而得, 大多数误差在 5% 以内。

## I-6 Riedel 常 数

与  $\omega$  相似,  $\alpha_c$  也常用于很多关联式中, 其定义为:

$$\alpha_c = d(\ln P_{vp_r}) / d(\ln T_r) \quad (\text{在临界点}) \quad (6-1)$$

然而几乎不能直接由此定义式中算出, 而由 Riedel 的通用蒸汽压方程式算出:

$$\log P_{vp_r} = -\phi(T_r) - (\alpha_c - 7)\psi(T_r) \quad (6-2)$$

移项并以已知正常沸点 ( $P_{vp_r} = 1/P_c$ ,  $T_r = T_b/T_c = T_{b_r}$ ) 代入得:

$$\alpha_c = [\log P_c - \phi(T_{b_r})] / \psi(T_{b_r}) + 7.00 \quad (6-3)$$

式中:

$$\phi(T_{b_r}) = 0.118\varphi(T_{b_r}) - 7 \log(T_{b_r})$$

$$\psi(T_{b_r}) = 0.0364\varphi(T_{b_r}) - \log(T_{b_r})$$

$$\varphi(T_{b_r}) = 36/T_{b_r} + 42 \ln T_{b_r} - 35 - T_{b_r}^6$$

$\phi(T_{b_r})$ 、 $\psi(T_{b_r})$  之值或可由表 13-1 及表 13-2

中  $T_r$  查出。

又由式(5-2)代入式(6-3)中可以很容易找出  $\omega$  与  $\alpha_c$  的关系式[查表 13-1 得  $\phi(T_r = 0.7) = 1.242$ ; 表 13-2 得  $\psi(T_r = 0.7) = 0.203$ ]:

$$\omega = 0.203(\alpha_c - 7.00) + 0.242 \quad (6-4)$$

此式可以互求  $\omega$  与  $\alpha_c$ 。

另一个较为简单的求  $\alpha_c$  的方程式为:

$$\alpha_c = 0.9076 [1 + (T_{b_r} \ln P_c) / (1 - T_{b_r})] \quad (6-5)$$

上式除氢、水、溴、酚与胺外, 误差在 0.1 以内。

[例 6-1] 计算甲苯的  $\alpha_c$  ( $T_{b_r} = 0.648$ )。

解:

由表 13-1 及表 13-2 查得:

$$\phi(0.648) = 1.586$$

$$\psi(0.648) = 0.271$$



则由式(6-3)得

$$\alpha_c = [(\log 41.6) - 1.586] / 0.271 + 7.00 = 7.12$$

由式(6-5)得

$$\alpha_c = 0.9076[1 + (0.648 \ln 41.6) / 0.352] = 7.14$$

## I-7 沸点

正常沸点(即在一个大气压下的沸点,  $T_b$  °K)是有机化合物最重要的物理性质之一, 并且用来计算其它的物性数据。一般正常沸点都可以在手册中找到, 如果缺乏数据而又没有蒸汽压(如有蒸汽压数据及其它有关数据, 可按求蒸汽压的公式计算)的数据时, 可按下列经验公式计算:

### 一、Watson 经验式

$$T_b = \frac{\theta}{V_b^{0.18}} \exp\left(\frac{2.77V_b^{0.18}}{\theta} - 2.94\right) \quad (7-1)$$

式中  $\theta = T_b/T_c$  可由上册式(3)计算,  $V_b$  为沸点时饱和液体的克分子体积。通常当沸点未知时, 沸点下液体的体积的数据也无从获得。但由于  $V_b$  在式中对  $T_b$  并不敏感, 因此可由表 10-1 估算。

### 二、Lydersen-Forman-Thodos 经验式

$$T_b = \theta T_c \quad (7-2)$$

由上册式(3)求  $\theta$ , 并以式(1-1)估算  $T_c$ 。此法误差为 5~10°C, 甚至更大。

### 三、Ogata 和 Tsuchida 经验式

$$T_b = py + q \quad (7-3)$$

式中  $y$  由烃基决定, 见表 7-1。  $p$ 、 $q$  由官能团决定, 见表 7-2。此法用于检验 600 种化合物时, 80% 的误差在 2°K 以内, 89% 在 3°K 以内, 98% 在 5°K 以内。但不能用于具有两个或两个以上官能团的化合物。

表 7-1 用于式(7-3)的  $y$  值

R	$y$	R	$y$
甲基	55.5	特戊基	122.0
乙基	77.1	季戊基	125.0
正丙基	102.0	正己基	171.0
异丙基	92.0	异己基	168.0
正丁基	124.5	正庚基	191.5
另丁基	118.0	正辛基	210.0
异丁基	116.5	烯乙基	71.0
特丁基	96.0	烯丙基	104.0
正戊基	149.0	2-丁烯基	127.0
异戊基	140.5	苯基	197.0

表 7-2 用于式(7-3)的  $P$ 、 $q$  值

RX	$P$	$q$	误差大于 5°K 的基团
RH	1.615	63.8	Me, t-Bu
RCl	1.348	179.7	
RBr	1.260	213.6	
RI	1.198	253.4	
ROH	0.896	277.6	Me, t-Bu
MeOR	1.217	191.2	Me
EtOR	1.137	221.8	
ROR	2.158	143.2	Me, HeP
PhOR	0.849	377.4	
RONO <sub>2</sub>	1.016	280.5	
RSH	1.191	221.0	
RSMe	1.146	249.2	Me
RSEt	1.080	280.0	
RSR	1.937	214.4	Me, HeP
RNH <sub>2</sub>	1.194	201.4	
RNHMe	1.180	215.2	
RNHEt	1.081	247.9	
RNHPr	0.991	282.8	
RNMe <sub>2</sub>	1.193	218.7	Me
RNO <sub>2</sub>	0.923	308.8	Me, Et
HCOR	1.140	233.8	
MeCOR	1.022	270.6	
EtCOR	0.918	302.2	
RCN	0.960	292.2	
RCOCl	1.040	267.9	
HCOOR	1.073	244.6	
MeCOOR	1.000	273.2	
EtCOOR	0.963	297.5	
PhCOOR	0.766	425.9	
RCOOH	0.903	342.4	
RCOOMe	1.000	273.2	
RCOOEt	0.963	297.5	
RCOOPr	0.911	323.4	
RCOOPh	0.766	425.9	
(RCO) <sub>2</sub> O	1.286	337.7	HeP
ClCH <sub>2</sub> COOR	0.721	359.6	
Cl <sub>2</sub> CHCOOR	0.745	372.3	
BrCH <sub>2</sub> COOR	0.745	374.4	
NCCH <sub>2</sub> COOR	0.565	433.5	
CH <sub>2</sub> =CHCOOR	0.918	302.2	

注: Me—甲基, Et—乙基, t-Bu—特丁基, HeP—庚基