

液体的物理常数与分子結構

第二部分: 加和法計算临界常数

陈志行

(化学系)

关于临界常数的經驗計算方法, 研究的人很多。但是由于每个临界常数本身都不具备加和性的必要条件^[1], 故不能把它們直接作为加和性常数来計算。而不采用加和法, 則难以获得滿意的結果。或者失之不准, 或者只能用于少数物質。

为了利用加和法来計算临界常数, 有些人把某一临界常数的某种函数, 例如乘以若干次方, 或者把几种常数結合起来作为加和性常数。但其中有些結果只能用于少数物質, 如烷烴之类^[2-6]。

Grunberg与Hissan^[7]采用临界溫度的三次方 T_c^3 为加和性常数。Mitra与Varshni^[6]則用 $T_c^{7/2}$ 为加和性常数以計算烷烴。Varshni与Srivastava^[4]也用了临界压力的倒数 $1/P_c$ 为加和性常数以計算烷烴。这些都属于把某一常数乘以若干次方的类型。Guye^[8]采用 T_c/P_c 为加和性常数, 而Riedel^[9]則改用 $(T_c/P_c)^{3/4}$, 后者对于前者也是乘以若干次方的关系, 但这两者也都属于把两种物理常数結合起来的类型。胡志彬与陈美觉^[10]采用 $M \lg T_c + 6.41\sqrt{M}$ (M 为分子量) 为加和性常数。Riedel^[11]采用了 $(MP_c)^{1/2}$ 。Thomas^[12]采用了 T_b/T_c 及 $\lg(P_c/P_b)/(T_c/T_b - 1)$, 其中 T_b 及 P_b 为沸点及其时的压力(实际上取一大气压)。这些都属于把两种或多种物理常数結合起来的类型。

现在首先討論把物理常数乘以若干次方的方法。前引的作者沒有說明采用这种方法的根据。在这里討論一下如何合理地获得所需的方次数的問題。

設有物理常数 C , 它同系物中的 CH_2 增量随碳原子数增加而增大, 則把它乘以 α 次方, 这 α 小于1。这就可能抵消了 CH_2 增量随碳原子数增加的增大, 若 CH_2 增量随碳原子数增加而变小, 則 α 應該大于1。

假定 C^α 是加和性的, 則在同系列有机物中

$$C^\alpha = A + Bn,$$

其中 n 是碳原子数, B 是公共常数, 适用于任何系列, 它就是加和性常数 C^α 对每一 CH_2 的增量, A 为随不同系列而不同的常数。把上式对 n 微分, 得

$$\alpha C^{\alpha-1} \frac{dC}{dn} = B,$$

取对数(若 $\frac{dC}{dn}$ 为負数, 則改为 $-\frac{dC}{dn}$ 才取对数), 整理后得

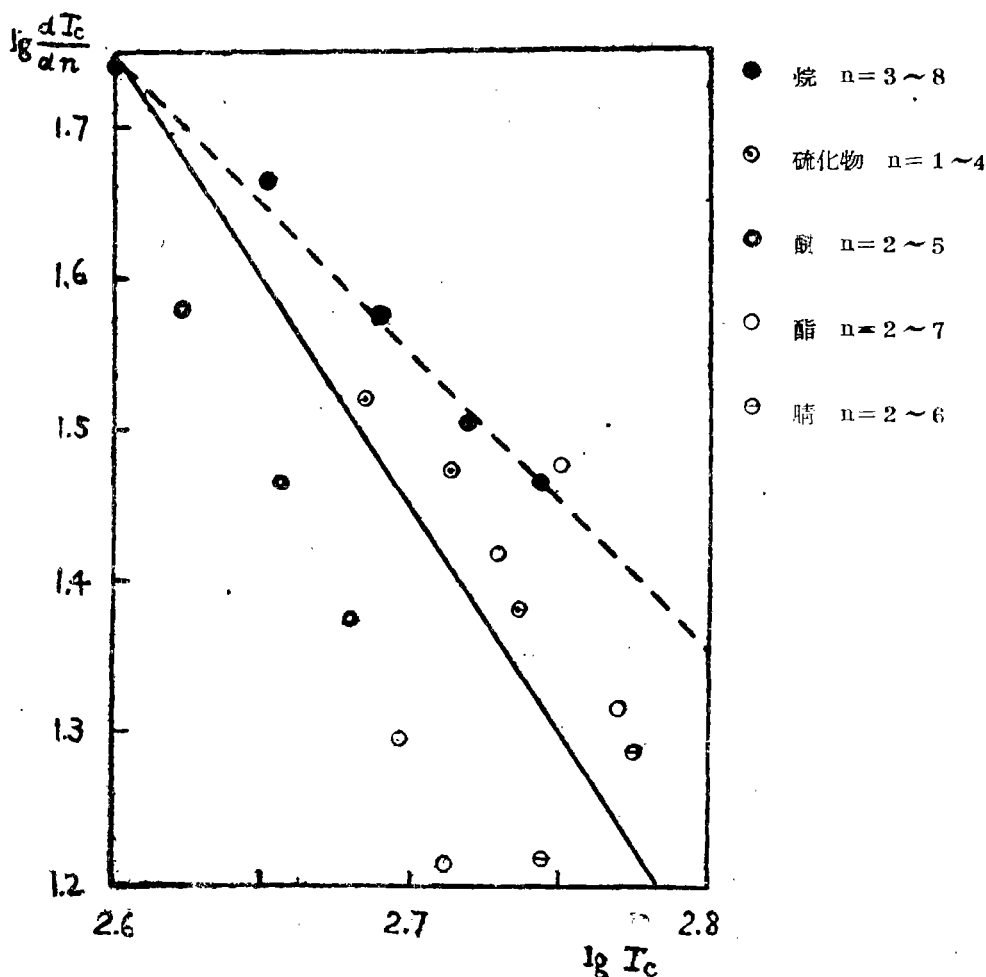
$$\lg \frac{dC}{dn} = (1-\alpha) \lg C + \lg \frac{B}{\alpha}.$$

由此式可见, 如果 C^a 具有加和性, 则 $\lg \frac{dC}{dn}$ 对 $\lg C$ 成直线关系, 并且任何系列都符合于同一直线。从直线的斜率可以算得 α , 再从截距可以算得 B 。这里的 $\frac{dC}{dn}$ 不一定取图解微分值, 只要取碳原子数相近的两个同系物求一个 CH_2 的 C 的增量即可当作 $\frac{dC}{dn}$, 而相应的 C 可取这两个同系物的 C 的平均值。

实际上, C^a 未必是完全符合加和性的, 只不过比起 C 来说较好地符合于加和性条件罢了。因此, 用 $\lg \frac{dC}{dn}$ 对 $\lg C$ 作图, 所得的点就会对直线发生偏差。从点的散乱程度可以定性地说明 C^a 对加和性偏差的程度。

现在用这种方法来讨论前引的作者^[6-9]所采用的函数。各图的数据皆出自 Hodgman 手册^[13]。

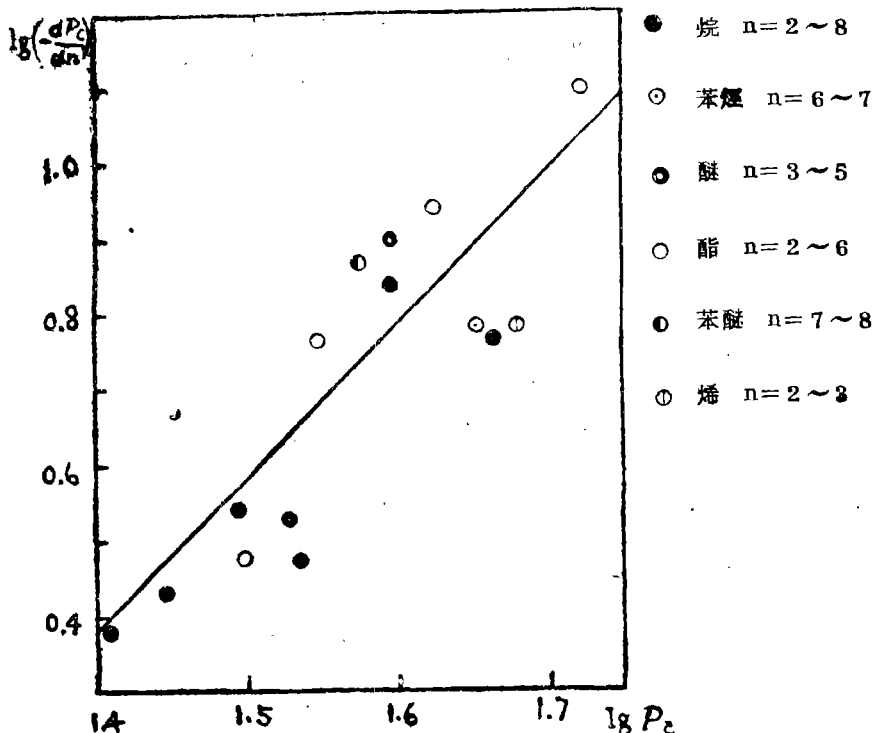
对于 T_c , 如图一。图中的实线符合于 $\alpha=4$, 即应该用 T_c^4 为加和性常数。虚线符合



图一 临界温度的加和性的修正

于 T_c^3 , 显然它只适合于烷烃。采用 $T_c^{7/2}$ 者似乎只适合于高级烷烃。这就说明前引的 T_c^3 或 $T_c^{7/2}$ 都不能作为加和性常数对各种有机物进行计算。采用 T_c^4 看来合理些, 但从点的散乱程度看来, 恐亦难得到满意的结果。

对于 P_c , 如图二。直线符合于 $\alpha = -1$, 即应采用 $1/P_c$, 这和文献^[4]的结果相符。但



图二 临界压力的加和性的修正

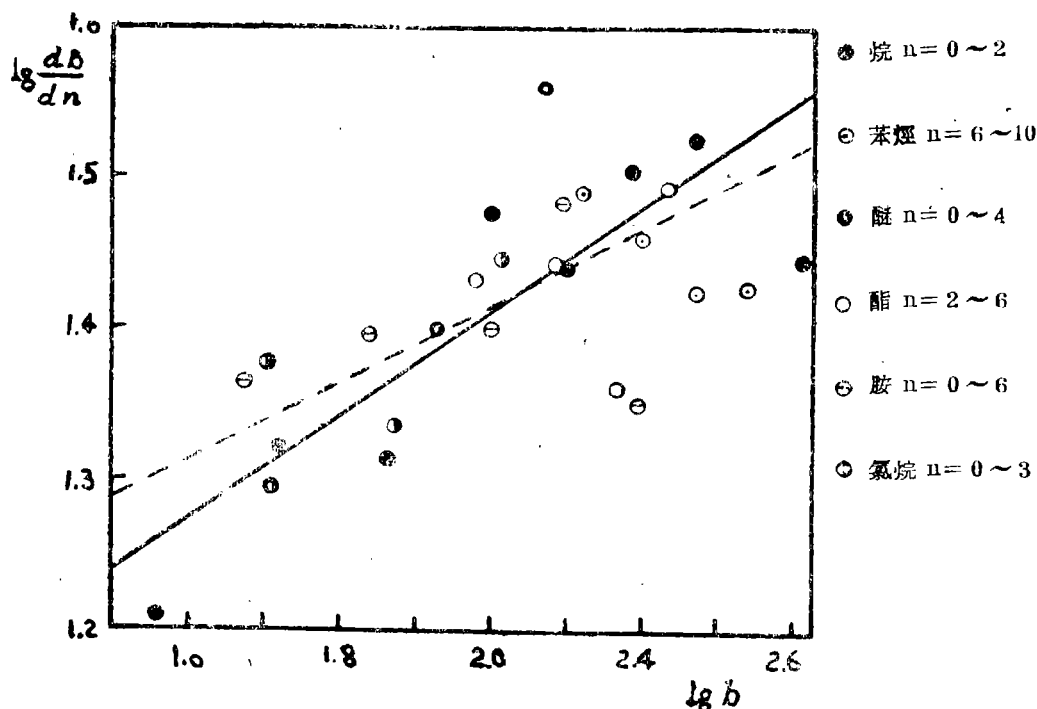
是, 甲烷的 P_c 比乙烷的还小, 而 H_2 的更小, 这部分的 $\frac{dP_c}{dn}$ 是正数, 完全脱离了正常的规律, 用 $1/P_c$ 为加和性常数去计算这些物质的 P_c , 必造成数以倍计的误差。因此, 采用 $1/P_c$ 也不会得到满意的结果。

对于 T_c/P_c , 由于文献^[13]中的van der Waals 常数 b 是用 $RT_c/8P_c$ 计算的(R 是气体常数), 故为了省去许多计算, 就采用这个 b 值。从 $\frac{db}{dn}$ 随 n 增加而增加看来, b 或 T_c/P_c 并不符合加和性的必要条件。若以 b 或 T_c/P_c 对 n 作图, 则对每一同系列有机物得一凹曲线。若把它作为加和性常数来计算, 即当作直线, 则要不是碳链短的和长的算小了, 就是碳链中等长的算大了。Guye^[8]就用了 T_c/P_c 为加和性常数。用实验数据检查可知, Guye的计算只迁就了碳链中等长的, 对碳链很短的和很长的都算小了。例如甲烷的 b 的计算值与实验值分别为37.2和42.78, 氢(可作为碳原子数为零的烷烃)的为11.7及26.61等。

Riedel^[9]改用了 $(T_c/P_c)^{3/4}$, 这符合于图三中的虚线。看来这条虚线斜率取得过小。

用最小平方法計算的結果，這斜率應該是0.35，而不是Riedel的 $1-3/4=0.25$ 。

為了計算方便，取斜率為 $1/3$ ，即 $\alpha=2/3$ 。點的分布雖然散亂，但因 P_c 的測定值較不準確，點的散亂很大程度是實驗誤差所致。



图三 Van der Waals 常数 b 的加和性的修正

从现有数据算得 $b^{2/3}$ 的各原子及结构的数据如下：

CH ₂	3.7	F	5.3	二价S	3.8	双键	7.7
H	4.6	Cl	7.8	三价N	-3.0	叁键	17.0
C	-5.5	Br	7.8	Si	-3.5	六元环	6.2
O	1.5	I	10.3				

在上列数据中，如果某原子的价数增加一，就要减去3.6。苯环以三个双键计。

用这些数据计算 b 值的结果与文献值的比较，见表一。从表一的数据可以看出，一般计算值与文献值相差百分之几，不超过百分之十。发生这样的误差是不可完的，这因为原始数据特别是 P_c 的数据不准确。上述文献的 b 值是由 Landolt-Börnstein 表^[14] 中的数据算得的。下面随便从这表中选几种化合物的 P_c 数据列于表二，以便说明其误差所在，表中并列有从 b 的计算值转计 P_c 的值(采用手册^[13] 中的 T_c 值)以资比较。

表一 van der Waals 常数 b 的计算值及文献值^[13](文献值系按 $RT_c/8P_c$ 计算而得)

物 质	$b_{\text{计}}$	$b^{(13)}$	物 质	$b_{\text{计}}$	$b^{(13)}$	物 质	$b_{\text{计}}$	$b^{(13)}$
氢	27.9	26.61	丙酸甲酯	138.8	136.0	氯苯	138.7	145.3
甲烷	46.3	42.78	乙酸乙酯	138.8	141.0	1,2-二氯乙烷	110.3	108.6
乙烷	67.6	63.80	甲酸丙酯	138.8	128.0	三氯甲烷	106.7	102.2
丙烷	91.5	84.45	丁酸甲酯	157.8	156.9	四氯化碳	130.3	138.3
丁烷	117.6	122.6	丙酸乙酯	157.8	161.5	氯	35.5	37.07
异丁烷	117.6	114.2	乙酸丙酯	157.8	161.9	甲胺	55.2	59.92
戊烷	145.8	146.0	异丁酸甲酯	157.8	165.7	乙胺	77.6	84.09
异戊烷	145.8	141.7	甲酸异丁酯	157.8	147.6	二甲胺	77.6	85.70
己烷	176.0	173.5	甲酸戊酯	188.7	173.0	丙胺	102.5	109.0
2,3-二甲基丁烷	176.0	166.9	乙酸异丁酯	188.7	183.3	三甲胺	102.5	108.4
庚烷	208.0	265.4?	异丁酸乙酯	188.7	199.4	二乙胺	129.5	139.2
辛烷	241.7	236.8	戊酸甲酯	188.7	184.5	二丙胺	189.6	182.0
2,3-二甲基己烷	241.7	229.6	环己烷	149.0	142.4	三乙胺	189.6	183.1
癸烷	314.0	290.5	苯	114.6	115.4	苯胺	126.5	136.9
乙烯	58.7	57.14	甲苯	142.6	146.3	苯二甲胺	186.1	197.0
丙烯	81.5	82.72	乙苯	172.6	166.7	氟	70.1	69.01
戊烯	134.1	120.7?	邻二甲苯	172.6	175.5	乙腈	68.9	116.8?
异戊烯	134.1	140.5	间二甲苯	172.6	177.2	丙腈	92.8	106.4?
乙炔	59.3	51.36?	对二甲苯	172.6	180.9	丁腈	119.0	159.6?
水	35.0	32.6	1,3,5-三甲苯	204.4	197.9	己腈	177.6	198.4?
甲醇	54.6	67.02?	1,3,5-三甲苯	204.4	202.1	苯甲腈	144.2	159.6
乙醇	77.0	84.07	丙苯	204.4	202.8	溴苯	138.7	153.9
丙醇	101.8	101.9	异丙苯	204.4	202.5	1,2-二溴乙烷	110.3	86.64?
异丁醇	128.8	114.3	异丁苯	238.0	214.4?	溴化氢	43.7	44.31
甲醚	77.0	72.46	对异丙甲苯	238.0	233.6	氟苯	119.8	128.6
甲乙醚	101.8	97.75	1,2,4,5-四甲苯	238.0	242.4	氟甲烷	50.2	52.64
乙醚	128.8	134.4	联苯	234.2	248.0	碘苯	158.6	165.6
苯乙醚	185.3	196.3	二苯甲烷	269.3	224.0?	四氯化硅	74.5	55.71?
间-甲酚	155.6	160.7	硫化氢	46.3	42.87	甲硅烷	57.5	57.86
丙酮	91.5	99.4	甲硫醚	91.4	92.13	一氧化碳	36.0	39.8
乙酐	128.8	126.3	乙硫醇	91.4	80.98?	一氧化氮	30.6	27.89
二氧化碳	46.3	42.67	甲乙硫醚	117.5	130.4?	氮	36.5	39.13
氧	35.0	31.83	乙硫醚	145.8	121.4?	二氧化氮	40.5	44.24
乙酸	77.0	106.8?	氯	61.6	56.22	氧化亚氮	46.9	44.15
丙酸	101.8	118.7?	氯化氢	43.7	40.81	二硫化碳	71.9	76.85
甲酸甲酯	77.0	80.68	氯甲烷	64.6	64.83	硫氧化碳	58.7	58.17
甲酸乙酯	101.8	105.6	氯乙烷	88.1	86.51	二氧化硫	58.1	56.36
乙酸甲酯	101.8	109.1	氯丙烷	113.9	114.1			

表二、 几种物质的 P_c 的计算值和测定值

物 质	T_c [13]	P_c 計	P_c [14] (大气压)
苯	561.7	50.3	49.5, 60.5, 50.1, 49.55, 47.89
乙醚	467.0	36.4	36.9, 40.0, 35.77, 36.28, 36.90, 35.61
乙烯	282.9	47.6	58.0, 51.0, 51.7, 50.65
丙酮	518.2	58.1	52.2, 60.0
丁烷	426	36.3	37.5, 37.5, 35.67
氯	417.2	69.4	83.9, 93.5, 76.1
四氯化碳	556.3	43.8	57.57, 39.5, 44.98
乙酸甲酯	506.9	51.1	57.6, 47.54, 46.33
水	647.2	190	194.6, 200.5, 217.5
氢	33.3	12.3	15, 13.4~15 (11), 12.8

从表二的数据可以看出, 临界压力的数据偏差是很大的。这些物质都是很普通的物质, 大概不会难以获得纯品, 但数据的重现性还这样差, 其他较不普通的物质的数据的误差就可以想见了。

表一中有17种物质的计算值误差超过10%(以所列文献值为准), 记以“?”号。在这些物质中, 一部分按Kobe与Lynn[15]及Landolt-Börnstein表所选的数据计算, 显示其值不确, 而计算值误差仍不超过10%(实际上都不超过4%), 见表三。

表三 几种化合物的 b 值的检查

物 质	T_c	P_c	$b = RT_c/8P_c$	b 按上法計	b [13]
庚烷	540.2[15]	27.0[15]	205.2	203.0	265.4
二苯甲烷	770.2[14]	28.3[14]	280.2	269.3	224.0
乙硫醚	557[15]	39.1[15]	146.1	145.8	121.4
四氯化硅	259.1[15]	36.7[15]	72.4	74.5	55.71
乙硫醇	499[15]	54.2[15]	94.5	91.4	80.98

另外, 甲乙硫醚在Kobe等[15]的论文中没有引任何数据, 故手册[13]中的值恐也有问题。乙腈、丙腈、丁腈和己腈在Kobe等的论文中只引了一个作者的 P_c 的数据, 而这个作者所用的样品只说是某公司出品的纯品, 自己未加精制。再按这几种腈的数据跳动甚大, 乙腈的 b 竟比丙腈的还大, 其不可靠就可以想见了。其他如异丁苯、丙酸、1, 2-二溴乙烷、戊烯等, 在Kobe等的论文中也都只引了一个 P_c 的实验数据, 其可靠性难以肯定。甲醇的 P_c 测定值有几个, Kobe等所述定的值与手册的 b 值一致, 但从Kobe等所罗列各作者的实验值看来, 选定哪一个是没有充分根据的, 若按另一组 T_c 、 P_c 数据(Salzwedel 1930年所测, 比其他数据都新), 则 $b = 53.2$, 与上法计算所得的 54.6 相符。乙酸的计算值太小, 尚难下一断语。也许由于乙酸不仅在液相中缔合, 并且在气相中也会缔合所致。不过, 按Kobe等所引, 数据只有 Young 的两次测定值, 是否还有问题, 尚待以后的

实验肯定。乙炔的计算值太大, 似难认为是文献值有问题, 因为实验者颇多。但用来计算乙炔的参键的数据是由 CN 基、 N_2 等来的。对于不同类型的参键是否应该采用不同的数值, 尚待炔类、腈类等化合物的数据多作一些。

从这里的讨论可以认为: 除个别例子外, 用上法计算 T_c/P_c 的误差不超过 10%。这看来比 Thomas^[12] 的方法好, 因为由他的方法计算 P_c 的结果, CCl_4 、 Cl_2 、 HCl 、 H_2S 、 HBr 、 HI 等的误差都在百分之二三十。

其他元素的数据较为缺乏, 但也尽量罗列于表四中。由各元素的 $b^{2/3}$ 值按每减一价时增加 2.4 换算为零价者, 列于表五。可以看出这样的规律: 各族总的是由上而下 $b^{2/3}$ 值增加, 但从奇数周期到偶周期则停滞或甚至减少。按照这样的规律预言 As、Sb 和 Te 的值记于表五的括弧中。

表四 某些物质的 $b^{2/3}$

物 质	b	$b^{2/3}$
氮	23.70	8.2
氟	17.09	6.6
氯	32.19	10.1
溴	39.78	11.6
碘	51.05	13.8
氢	62.3	15.7
硒化氢	46.37	12.9
磷化氢	51.56	13.8
四氯化锡	148.5	28.0
四氯化锡	164.2	29.9

表五 各元素在零价时的 $b^{2/3}$

族 周期	4	5	6	7	0
1					He 8.2
2	C 9.8	N 7.8	O 8.7	F 8.9	Ne 6.6
3	Si 10.9	P 10.8	S 11.0	Cl 11.4	Ar 10.1
4	Ge 11.2	As (10.9)	Se 10.9	Br 11.4	Kr 11.6
5	Sb 13.1	Sb (13.1)	Te (13.3)	I 13.9	Xe 13.8
6					Rn 15.7

现在转过来谈两种物理常数相结合来获得加和性常数的問題。

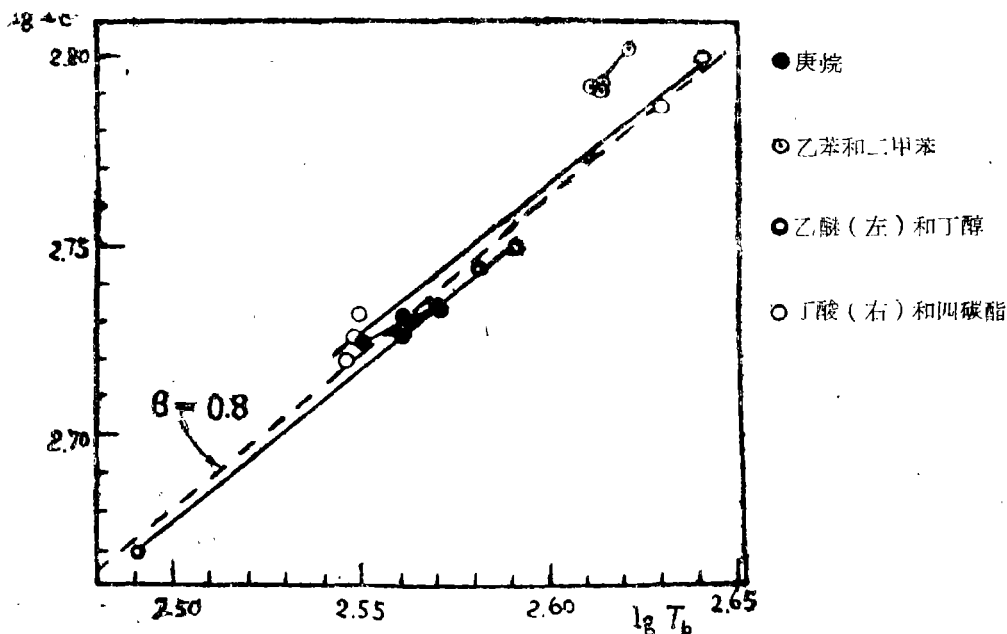
两种或更多种常数的结合, 计算不免复杂了些, 并且要计算其中一种, 还必须知道其余的物理常数, 例如, T_c 和 P_c 相结合, 由加和法算得 T_c/P_c , 要算 P_c 还须知道 T_c 。这样一来, 最好是选用一种已有数据很多的常数来和被计算的常数相结合。

其次, 结合所得的常数要具有尽量好的加和性。一般物理常数常不仅决定于分子式, 而且还决定于结构, 也就是说, 同分异构物的物理常数是不同的。由于这点, 常使加和法的计算难得准确。但是, 如果两种物理常数随异构的变化规律相似, 就可以作适当的结合以消除异构的影响。看来, 文献中许多作者都没有考虑到这一点, 以致不能获得很好的效果。例如上述胡志彬等^[10] 所用的以分子量和 T_c 结合而得的函数就不能达到这目的, 因为分子量不随异构而变。其结果不大准确, 且完全不能用于缔合液体。Riedel^[11] 的 $(MP_c)^{1/2}$ 也是这样。

液体的沸点的规律与临界点极为相似, 且测定容易, 数据甚多。故采用它和 T_c 相结合成一加和性常数以计算 T_c 。

初步的试图是以 T_b 的 β 次方与 T_c 相除, 即希望 T_c/T_b^β 对于同分异构物的数值相同。于是, 若对于同一分子式的各异构物 $T_c/T_b^\beta = \text{常数}$, 则取对数, $\lg T_c = \lg \text{常数} + \beta \lg T_b$, 以 $\lg T_c$ 对 $\lg T_b$ 作图, 如果对不同分子式的异构物的直线有共同的斜率, 则可以采用此方

法,并借以求得 β 。



图四 临界温度的异构偏差的修正

图四选取了几组物质作出 $\lg T_c - \lg T_b$ 图。可以看出,两条较长的直线的斜率相近,而两条较短的直线虽然斜率与前两者不同,但因其包括的范围不广,径直采用前两者的斜率不会引起很大的偏差。两条长直线的斜率平均为0.77,即应取 $T_c/T_b^{0.77}$ 来进行计算。

但是数据表明,对于同系物来说, $T_c/T_b^{0.77}$ 近于常数。为了使计算更为简便,把 β 稍为改动一下,对于同系物来说更近于常数,而对于异构偏差的修正准确度也不稍逊,考虑及此,取 $\beta = 0.8$ 。

既然同系物的 $T_c/T_b^{0.8}$ 相同,则符合了加和性的必要条件,且其 CH_2 增量为零。按已有的数据算得各原子及结构的 $T_c/T_b^{0.8}$ 如下:

CH_2	0.0	O	0.0	F	2.3	I	2.9	六元环	5.0
C	-4.8	N	-2.3	Cl	2.5	双键	4.8	苯环以三个	
H	2.4	S	0.3	Br	2.7	叁键	9.5	双键计	

上列各种原子的数据只适用于在有机物中常见的价态,如N三价,S二价等。如果价数增加一,则其数值要减去2.4。

兹引用苏联化学手册^[16]的数据用上法由 T_b 计算 T_c 并与实验值比较而列于表六中。可以看出,绝大多数有机物计算值与实验值相差仅数度,少数相差十多度。相差 25° 以上的只有六个打了“?”号的化合物。这六个化合物的 T_c 的测定值明显地违反了一般的规律,例如丙酸异丁酯的 T_c 比丙酸异戊酯的还大,麝香草酚的比对甲酚的还小等。这些物质在Kobe等^[15]的总结性论文中都没有引,可见数据可能是不可靠的。无机物的计算值与测定值一般相差较大,但看来,除 H_2O 以外,各元素与氢的最简单的化合物计算值与实验值都很接近。

表六 临界温度的计算值与测定值的比较

化 合 物	t_b	t_c 計 (°C)	t_c 測	化 合 物	t_b	t_c 計	t_c 測	化 合 物	t_b	t_c 計	t_c 測
氢	-252.8	-219	-239.9	乙 酸	118.1	296	321.6	氨	-33.4	124	132.4
甲 烷	-161.5	-62	-82.5	丙 酸	141.1	322	339.5	甲 胺	-6.5	155	156.9
乙 烷	-88.6	39	32.1	丁 酸	163.5	349	354.7	乙 胺	16.6	184	183.2
丙 烷	-42.2	100	96.8	异丁酸	154.5	338	336.2	丙 胺	49-50	226	223.7
丁 烷	-0.6	153	152.0	戊 酸	187	375	378.5	二甲胺	7.4	172	164.6
异丁烷	-10	140	133.7	异戊酸	176	363	360.7	二丙胺	110-1	299	277.0
戊 烷	36.3	198	197.2	甲酸甲酯	32	193	214.0	三甲胺	3.2-3.8	167	161
异戊烷	27.95	189	187.8	甲酸乙酯	56	222	253.1	三乙胺	89.4	273	262
己 烷	69	237	234.8	甲酸丙酯	81.3	253	264.8	苯 胺	184.4	412	426
2,3-二甲基丁烷	58.0	227	227.4	甲酸异丁酯	93.2	273	278.2	N-甲苯胺	195.5	425	429
庚 烷	98.4	272	266.8	甲酸戊酯	132	311	302.4	N-二甲苯胺	193	423	475
辛 烷	125.7	305	296	乙酸甲酯	57.1	224	233.7	N-二甲-0-甲苯胺	185.6	413	395
2,5-二甲基己烷	109.2	286	277.0	乙酸乙酯	77.1	247	250.1	氩	-21	127	128
乙 烯	-103.9	18	9.7	乙酸丙酯	101.3	276	276.2	乙 腈	81.6-2.0	253	274.7
丙 烯	-47	93	92.3	乙酸丁酯	125.1	303	306	丙 腈	97.1	271	291.2
甲 醚	-23.7	124	126.9	乙酸异戊酯	142	323	326	己 腈	162.3	348	349
甲 乙 醚	6.4	162	164.7	丙酸乙酯	99.1	272	272.4	苯 腈	191.3	405	426
乙 醚	34.6	197	193.8	丙酸丙酯	112-3	290	305	P-甲苯腈	217.6	438	450
乙 丙 醚	62-3	231	227.4	丙酸异丁酯	136.8	317	348	乙 炔	-84	38	35.7
乙.丙烯醚	66-7	236	245	丙酸异戊酯	160.2	339	338	丙 炔	-23.3	117	127.9
甲 醇	64.7	233	240	丁酸甲酯	102.3	278	281.5	甲 硫 醇	5.8	188	196.8
乙 醇	78.4	250	243.1	异丁酸甲酯	92.6	266	267.5	乙 硫 醇	36-7	229	225.5
丙 醇	97.8	273	263.7	丁酸丙酯	142.7	324	326.6	异戊硫醇	116	329	321
异丙醇	82.5	255	235	异丁酸丙酯	134-5	314	316	甲 硫 醚	37.3	229	229.9
丙 烯 醇	96.6	272	271.9	丁酸丁酯	165.7	351	329	甲·乙硫醚	66.9	267	259.7
丁 醇	117	294	287	丁酸戊酯	186.4	375	315.7	乙 硫 醚	92-3	300	283.8
异丁醇	107-8	287	263	异戊酸乙酯	135	316	314.9	丙 烯 硫 醚	138.6	357	380
仲丁醇	99.5	274	263	异戊酸丙酯	155.9	339	336	二硫化乙基	132.8-3.4	412	369
叔丁醇	82.9	255	235	辛酸乙酯	207-8	398	386	硫 化 羰	-50.2	112	105
异戊醇	132.0	312	307	辛酸甲酯	163.3	348	260	二硫化碳	46.3	272	273
叔戊醇	102	277	272	丙 酮	56.5	223	235.0	氧	-183	-97	-118.8
庚 醇	175	361	365	乙 酐	139.6	320	296	水	100	274	374.0
辛 醇	194-5	384	385	二乙氧甲烷	89	261	254	一氧化碳	-192	-111	-139
氯 甲 烷	-24	131	143.1	苯	30.1	1273	288.6	氮	-34.1	127	144.0
氯 乙 烷	12.2	175	187.2	甲 苯	110.8	309	320.6	氯化氢	-83.7	52	51.4
1-氯丙烷	46.4	221	230.5	甲氧基苯	154.5	363	368.5	溴	58.78	287	302
三氯甲烷	61.2	259	263	乙氧基苯	172	384	374	溴化氢	-67	89	90
四氯化碳	76.8	293	283.1	酚	181.4	395	419	碘	183	435	553
碳 酰 氯	8.2	183	182	邻 甲 酚	190.8	406	422.3	碘化氢	-35.5	149	151
氯 苯	132.1	348	359.2	间 甲 酚	202.8	420	432	氮	-195.8	-114	-147.1
氟 甲 烷	-78.2	46	44.9	对 甲 酚	202	418	426	氧化亚氮	-88.5	45	36.5
氟 苯	85-6	269	286	麝香草酚	232-3	454	425	氧化氮	-151.8	-45	-94
溴 乙 烷	33.4	232	220.8	环 己 烷	80-1	273	281.0	二氧化氮	21.3	190	158
溴 苯	156.2	402	397.0	三聚乙醛	124.4	326	290	胂	113.5	314	380
				吡 啶	115.6	328	344	硫化氢	-61.8	96	100.4
				萘	217.9	465	463.2	二氧化硫	-10.0	167	157.2
				噻 啉	237.1	504	> 520	三氧化硫	44.8	239	218.3

本法計算 T_c 的準確程度看來和Thomas^[12]的各有優劣。按Thomas的論文所述的誤差來看，似乎稍優於本法。但看來Thomas法用於長鏈化合物時都會導致很大的負誤差。例如，按Grunberg等^[7]所引的數據來檢查按Thomas法計算的結果，十三烷的誤差為 -39° ，十二烷的為 -29° ；又按表六的數據，按Thomas法計算辛酸乙酯的誤差為 -25° 。此外Thomas沒有設法消除異構偏差，結果同一原子在不同類化合物中，如氧在醇、醚、酮、酸、酯中各要用不同的數值，這就難得對不同類的化合物有更廣泛的預見性。

表七 某些物質的 $T_c/T_b^{0.8}$

物質	$t_b^{(16)}$	$t_c^{(16)}$	$T_c/T_b^{0.8}$
He	-268.4	-267.9	1.63
Ne	-245.9	-228.7	3.17
A	-185.7	-112	4.22
Kr	-152.9	-63	4.56
Xe	-108.1	16.6	4.87
Rn	-61.8	104	5.20
H ₂ Se	-42	138	5.28
PH ₃	-85	51	4.92
SiH ₄	-112	-3.5	4.63
GeCl ₄	-83.1	277	5.01
SnCl ₄	-114.1	318.8	5.05

表八 各元素在零價時的 $T_c/T_b^{0.8}$

x \ y		4	3	2	1	0
1						He 1.7 (3.2)
						Ne 3.2 (3.7)
2	C	4.8 (4.8)	N 4.9 (5.0)	O 4.8 (4.9)	F 4.7 (4.5)	
						A 4.2 (4.2)
3	Si	4.6 (4.7)	P 4.9 (5.1)	S 5.1 (5.1)	Cl 4.9 (4.8)	
						Kr 4.6 (4.7)
4	Ge	4.6 (4.7)	As 5.1 (5.1)	Se 5.3 (5.3)	Br 5.1 (5.1)	
						Xe 4.9 (5.0)
5	Sn	4.6 (4.5)	Sb 5.1 (5.1)	Te 5.4 (5.4)	I 5.3 (5.4)	
						Rn 5.2 (5.4)
6						

另外一些元素各只有一種化合物(或單質)有數據，也羅列出來，見表七。由此及上列所得的各元素的 $T_c/T_b^{0.8}$ 值折合成零價後，列於表八。可以看出，零價時 $T_c/T_b^{0.8}$ 的明顯規律：同一周期從左到右都經過一極大值，其值的位置隨周期數 y 的增加而向右推移。若以元素與H化合時的最大價數為 x ，則可總結出下式：

$$T_c/T_b^{0.8}(0 \text{ 價}) = 4.7 + 0.15y - 0.16(x - 3.6 + 0.4y)^2.$$

按上式計算所得的結果列於表七中用括弧括着。可以看出，除He、Ne兩者與由實驗數據總結出的值相差較大外，其他都是實際上相符的。由此可以預言As、Sb和Te的值，亦見表八。

按Thomas^[12]的計算方法，由於沒有消除異構偏差以致同一元素在不同類的化合物中有不同的數值，顯然無法研究其週期性和預言其他元素的數值。

結 論

1. 對於不符合加和性必要條件的物理常數，提出把它乘以若干次方以更接近於加和性的方法。對於由異構物引起的偏差，提出用兩種常數互相結合的方法，例如用另一常數的若干次方去除的方法來消除。

2. 提出以van der Waals常數 b 的 $2/3$ 次方以及臨界溫度與沸點的 0.8 次方之比為加和性常數以便計算臨界溫度和臨界壓力，計算結果用百多種物質加以檢驗，一般還算準確。

参 考 文 献

- [1] 陈志行: 中山大学学报(自然科学版) **1959**, [3], 29.
- [2] Varshni: Z. physik. Chem. (Leipzig) **203**, 247 (1954).
- [3] Varshni and Srivastava: J. Indian Chem. Soc. **31**, 336(1954) (C. A. **49**, 219).
- [4] Varshni and Srivastava: Science and Culture (India). **19**, 303 (1953), (C. A. **48**, 6763).
- [5] Mitra: J. Chem. Phys. **27**, 2234 (1953).
- [6] Mitra and Varshni: J. Phys. Chem. **58**, 381 (1954).
- [7] Grunberg and Hissan: Trans. Faraday Soc. **44**, 1013(1948).
- [8] Guye, 轉引自 Partington: An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Vol. 1 (1949), p. 653.
- [9] Riedel: Chem-Ing. Tech. **28**, 419 (1956) (C. A. **50**, 12577).
- [10] 胡志彬与陈美觉: 中国化学会志: **10**, 208 (1943).
- [11] Riedel: Z. Elektrochem. **53**, 222 (1949).
- [12] Thomas: J. Chem. Soc. **1949**, 3411.
- [13] Hodgman: Handbook of Chemistry and Physics, 41th ed. (1960)
- [14] Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen, I, S. 253. (1923)
- [15] Kobe and Lynn: Chem. Rev. **52**, 117 (1953).
- [16] Никольский: Справочник химика, Том I, (1951).