

液体的物理常数与分子結構

第一部分 論物理常数的加和性的必要条件

陈志行

近百年来,对液体物理常数与分子結構的经验规律的研究者很多,其中較早的是 Kopp^① 的关于沸点克分子容积的研究。他所得的结果,总结来说,是认为沸点克分子容积具有加和性,即可以由原子的沸点克分子容积加起来而获得化合物的沸点克分子容积。

Sugden^② 关于表面张力的研究获得了更丰富的成果。他所确立的常数等张比容亦具有加和性,且与分子結構有密切关系。由等张比容的讨论,可以对许多有机物的結構問題提供重要的旁証。

在Sugden以后,对液体的加和性常数提出者更多。粘度是液体的最重要的物理常数之一,研究者特別多。其中包括Souders^③ 的粘度常数 $L = M(\lg \eta + 2.9)/D$ 及 Friend 与 Hageaves^④ 的等粘比容(Rheochor) $[R] = M\eta^{1/3}/(D + 2d)$ 等。这里 M 是分子量, D 是液体密度, d 是蒸气密度, η 是粘度,用毫泊为单位, $\lg$ 是以十为底的对数。

各种加和性常数,计算值与实验值的符合程度有好有坏,在帮助解决分子結構問題上所起的作用有大有小,不一而足,作者不敢妄加評論。但是作者认为,某一加和性常数是否能切实地符合加和性的规律,是要符合于某种条件才行的。本文的目的就是指出这条件和批判几个不符合这条件的常数。

多数加和性常数,都用分子量 M 乘以含其他性质的因子的常数 A 而得。例如,等张比容中 $A = \gamma^{1/4}/(D - d)$, 其中 γ 为表面张力,沸点克分子容积中 $A = 1/D_b$, D_b 为沸点时的液体密度等。同系列的有机物,即它们之間只差一个或几个 CH_2 基的化合物,加和性常数必須和分子量或直綫系关,否則就不具有加和性。这就是說,

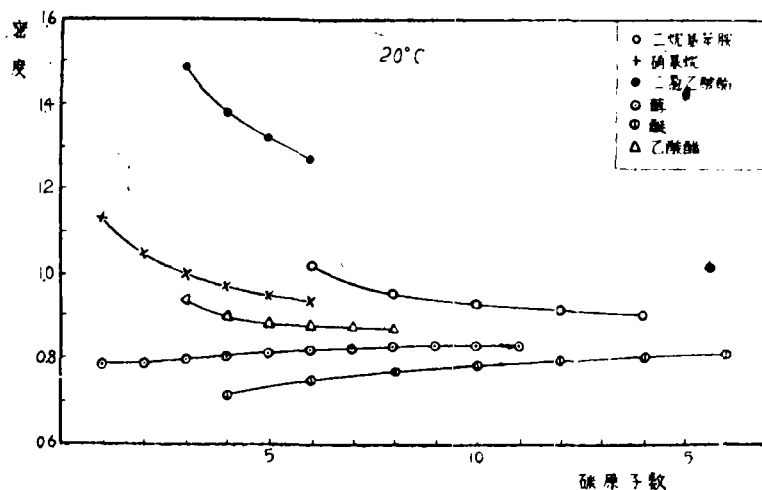
$$MA = aM + b, \quad (1)$$

这里 MA 是加和性常数, a 是普遍常数,适用于任何系列, b 是另一常数,对每一系列有一定的数值,但不同系列其值不同。

由(1)式可得

$$A = a + \frac{b}{M}. \quad (2)$$

观察(2)式可知,对于各同系列,当 M 增大时, A 趋于一定的共同数值 a 。这是 MA 具有加和性的必要条件。

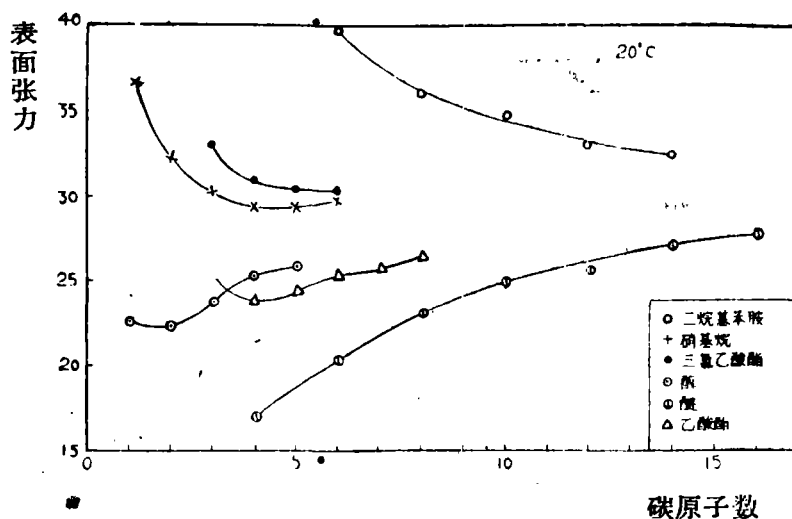


图一、同系物的密度随碳原子数的变化

(数据引自Vogel: J.C.S. 1948, 616, 624, 1804, 1814, 1820, 1825, 1833)

从图一的密度随碳原子数的变化规律可以看出, 在一定的温度下 (20°C), 碳原子数不断增大时, 各同系物的密度趋于一定值, 其值介乎0.83与0.87之间。这说明了在一定温度下的克分子容积 M/D 具备了加和性的必要条件。

等张比容是 $M r^{1/4} / (D-d)$ 。在远离临界温度时可以忽略 d 而写成 $M r^{1/4} / D$ 。从图二的表面张力随碳原子数的变化规律可以看出, 在一定温度下 (20°C), 碳原子数不断增大时, 各同系物的表面张力也似乎趋于一定值, 其值在28与29之间。既然 D 和 r 都随碳原



图二、同系物的表面张力随碳原子数的变化

(数据引自Vogel: J.C.S. 1948, 616, 624, 1804, 1814, 1820, 1825, 1833)

子数增大而趋于一定值, 则 $r^{1/4}/D$ 亦应趋于一定值, 因此, 等张比容大致地符合加和性的必要条件。

但是不能不注意到, 硝基烷的曲线开始是逐渐下降的, 但最后又重新上升。三氯乙酸酯的曲线开始时迅速下降, 但最后又似乎停滞了, 在以后也许会回升。乙酸酯的曲线在最后也似乎升得较快。总的来说, 在碳原子数很大时, 表面张力随碳原子数变化的曲线似乎有普遍上升的趋势。

此外, 表面张力随碳原子数增加而趋向的所谓定值28与29之间的数值, 亦与等张比容的数据有矛盾。因为

$$M = 14.027n + c, \quad (3)$$

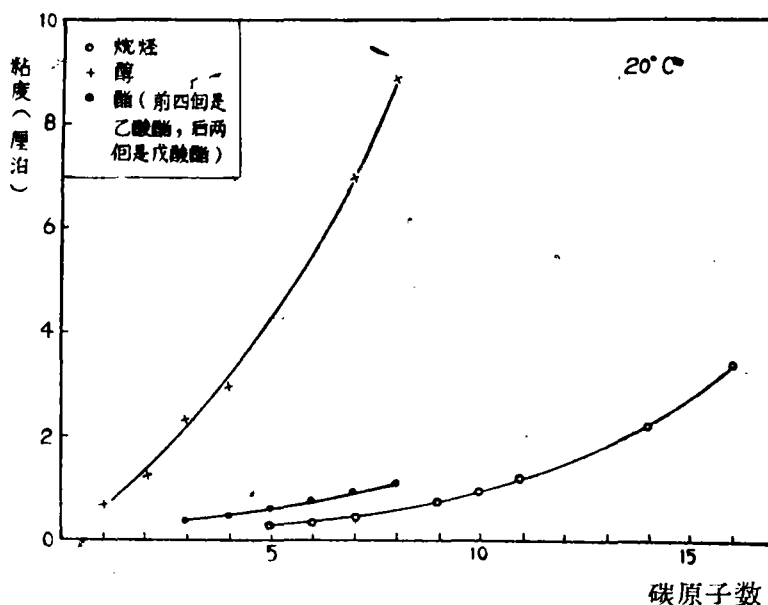
n 为碳原子数, 代入 (1) 式, 得

$$MA = 14.027an + b + ac, \quad (4)$$

可见 $14.027a$ 就等于 CH_2 基的加和性常数 MA 的值。现在, 按图一和图二, 假设碳原子数不断增大时, r 趋于 28.5 而 D 趋于 0.85, 则 $r^{1/4}/D$ 趋于 $a = 28.5^{1/4}/0.85 = 2.72$, 而 $14.027a = 38.1$ 。这数值和多数研究者^{⑤ ⑦}所确定的一个 CH_2 基的等张比容值 40.0 相差颇远。

表面张力随碳原子数增加而普遍上升的趋势使 CH_2 的等张比容值不能维持常数而随碳链的长度的增加而逐渐增加。由于表面张力随碳原子数增加而普遍上升的趋势并不十分严重, 因此 CH_2 的等张比容值随碳链长度增加所发生的变化也不十分显著, 故多数作者仍然认为等张比容是加和性的, 其 CH_2 值是一常数。Gibbling^⑧ 的更精细的研究已经发现了 CH_2 值随碳链增长所发生的微小变化, 并且确定了这种变化的规律。

现在转过来研究粘度。如所周知, 碳链愈长, 粘度愈大。从图三可以看出, 粘度随



图三、同系物粘度随碳原子数的变化

(数据引自 I.C.T. 及 Hodgman: Handbook of Chemistry and Physics, 37th ed., 1936)

碳链增长而无止境地增大, 丝毫没有趋于定值的趋向。

从这里可以說明，等粘比容 $[R] = M\eta^{1/3} (D + 2d)$ 和 Souders 粘度常数 $I = M (\lg \eta + 2.9) / D$ 都不具备加和性的必要条件。

表一所引的数据說明了这两个常数的 CH_2 基的数值都随碳鏈增长而迅速增加。

表一、一些同系物的等粘比容和 Souders 粘度常数

($[R]$ 值由 Hodgman: Handbook of Chemistry and Physics 的粘度和密度数据計算而得。I 值引自 Souders 原文③)

化 合 物	等粘比容 $[R]$	CH_2 的 $[R]$ 值	化 合 物	Souders 粘度常数 I	CH_2 的 I 值
戊 烷	128.5		苯	249.8	
己 烷	151.5	23.0	甲 苯	296.2	46.4
庚 烷	175.0	23.5	乙 苯	344.7	48.5
辛 烷	200.7	25.7	十八烷基苯	1242	56.1
壬 烷	228.3	27.6	二十二烷基苯	1476	58.5
癸 烷	257.3	29.0	5-苯基二十六烷	1712	59.0
十一烷	287.0	29.7			

沸点克分子容积也有类似的缺点。本来，在一定温度下的克分子容积能够符合加和性的必要条件，即密度 D 随碳原子数增加而趋于定值。但因碳原子数增加时，液体的沸点不断增加，而温度愈高，密度愈小，因而在沸点时液体的密度随碳原子数增加而减小，沸点克分子容积 M/D_b 中的 $A = 1/D_b$ 就随分子量的增加而不断增加，不能趋于定值。因此，沸点克分子容积也不符合加和性的必要条件。

表二的数据說明沸点克分子容积的 CH_2 基的数值也随碳鏈增长而迅速增加。

表二、一些同系物的沸点克分子容积

(数据引自 Castell-Evans: Physico-Chemical Tables, 1920)

化 合 物	M/D_b	CH_2 值	化 合 物	M/D_b	CH_2 值	化 合 物	M/D_b	CH_2 值
乙 醚	106.1		碘甲烷	63.9		乙酸甲酯	83.77	
丙 醚	150.9	22.4	碘乙烷	85.6	21.7	乙酸乙酯	106.15	22.38
丁 醚	197.3	23.2	1-碘丙烷	106.9	21.3	乙酸丙酯	128.4	22.25
庚 醚	352.7	25.9	1-碘丁烷	128.2	21.3	乙酸丁酯	150.6	22.2
辛 醚	403.6	25.5	1-碘戊烷	150.4	22.2	乙酸戊酯	173.8	23.2
			1-碘己烷	173.8	23.4	乙酸己酯	197.7	23.9
			1-碘庚烷	198.6	24.3	乙酸庚酯	221.0	23.3
			1-碘辛烷	222.6	24.0	乙酸辛酯	245.8	24.8

总而言之, 等粘比容, Souders 粘度常数和沸点克分子容积都是不符合加和性的必要条件的。把它们当作加和性常数来计算, 势必引起很大的误差, 而因它们来作出分子结构的推论, 其可靠性也就值得怀疑了。因此, 必须对这些常数进行一些修正, 以使它们符合加和性的必要条件。

作者将于以后各部分中提出对这些常数修正的意见。

結 論

指出了物理常数的加和性的必要条件为: 对各同系列, 这常数除以分子量所得的商必须随碳原子数的增加而趋于共同的定值。

指出了在 20°C 时的克分子容积符合于加和性的必要条件。

指出了等张比容对加和性的必要条件稍有不合。

指出了等粘比容 (Rheochor)、Souders 粘度常数以及沸点克分子容积完全不符合加和性的必要条件。

参 考 文 献

- ① Kopp: Ann., **96**, 153, 303 (1855).
- ② Sugden: J.C.S., **125**, 1177 (1924).
- ③ Souders: J.A.C.S., **60**, 154 (1938).
- ④ Friend & Hargreaves: Phil.Mag., **34**, 643 (1943).
- ⑤ Mumford & Phillips: J.C.S., **1928**, 155; **1929**, 2112; Ber., **B63**, 1818 (1930).
- ⑥ Quayle, Day & Brown: J.A.C.S., **66**, 938 (1944).
- ⑦ Vogel: J.C.S., **1948**, 1833.
- ⑧ Gibbling: J.C.S., **1941**, 299; **1942**, 661; **1943**, 146; **1944**, 380; **1945**, 236.

ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ЖИДКОСТЕЙ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

ЧАСТЬ I. О НЕОБХОДИМОМ УСЛОВИИ ДЛЯ АДДИТИВНОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ЧЭНЬ ЧЖИСИН РЕЗЮМЕ

Физические константы должны иметь аддитивность при их прямолинейной зависимости от молекулярного веса. Если данная аддитивная константа — MA , где M — молекулярный вес, то следует

$$MA = aM + b,$$

где a — общая константа. Откуда

$$A = a + \frac{b}{M}.$$

Это уравнение показывает, что $A \rightarrow a$ при $M \rightarrow \infty$. Это — необходимое условие для аддитивности.

Молярная емкость жидкости при 20°C равна M/D , откуда $A = 1/D$. Так как $D \rightarrow$ константе при $M \rightarrow \infty$ (рис. 1), поэтому молярная емкость при 20°C согласуется с необходимым условием для аддитивности.

В парахоре $M\gamma^{1/4}/(D-d)$ ② поверхностное натяжение γ , как будто, стремится к постоянному значению (рис. 2), однако, вычисленное по этому значению значение парахора CH_2 , равное 38.1, отклоняется сильно от значения 40.0, полученного некоторыми авторами.③ — ⑦ Поэтому, парахор не очень согласуется с необходимым условием для аддитивности, и это согласуется с результатом Гибблинга.⑧

В реохоре $M\eta^{1/3}/(D+2d)$ ④ и в константе вязкости Соудерса $M(\lg \lg \eta + 2.9)/D$ ⑤ вязкость η неопредельно увеличивается с увеличением цепи углерода (рис. 3), поэтому эти константы не согласуются с необходимым условием для аддитивности.

В молярной емкости при температуре кипения M/D_b ⑥ $1/D_b$ неопредельно увеличивается с увеличением цепи углерода, поэтому эта константа тоже не согласуется с необходимым условием для аддитивности.

Перечислены некоторые данные (табл. 1 и 2), которые показывают, что значения CH_2 реохора, константы вязкости Соудерса и молярной емкости при температуре кипения увеличиваются с увеличением цепи углерода.