

Е. А. СТОЛЯРОВ, Н. Г. ОРЛОВА

**РАСЧЕТ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ
ЖИДКОСТЕЙ**

СПРАВОЧНИК



**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
Ленинградское отделение • 1976**

Столяров Е. А., Орлова Н. Г.

С81 Расчет физико-химических свойств жидкостей.
Справочник. Л., «Химия», 1976.
112 стр., 71 табл., список литературы 49 названий.

В справочнике представлены наиболее достоверные методы расчета физико-химических свойств жидкостей, имеющих практическое значение как для исследовательских работ, так и для проектирования новых химических производств. Приведенные методы расчета дают возможность предварительной оценки наиболее существенных свойств изучаемых или вновь синтезированных веществ в жидком состоянии.

Справочник предназначен для сотрудников научно-исследовательских и проектных институтов, заводских лабораторий и химиков-технологов. Он будет полезен также аспирантам и студентам химико-технологических факультетов вузов.

С $\frac{20503-012}{050(01)-76}$ 12-76

541

Евгений Алексеевич Столяров
Наталья Георгиевна Орлова

РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ

Редакторы: Н. М. Барон, Ю. К. Кузнецов
Технический редактор Е. М. Соболева
Корректор Б. Н. Тамаркина

М-16775. Сдано в набор 15/Х 1975 г. Подписано в печать 12/II 1976 г.
Формат бумаги 60 × 90^{1/16}. Бумага тип. № 3. Усл. печ. л. 7,0. Уч.-изд. л. 7,86.
Тираж 18 000 экз. Заказ 571. Изд. № 1153. Цена 39 коп.

Издательство «Химия» Ленинградское отделение
191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома Государственного комитета
Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
196006, г. Ленинград, Московский пр., 91.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Критические параметры	5
Глава 2. Плотность, мольный объем при температуре кипения, коэффициент термического расширения	17
Глава 3. Температуры кипения, плавления и давление в тройной точке	25
Глава 4. Энтальпия испарения	31
Глава 5. Энтальпия, энтропия, свободная энергия образования Гиббса и абсолютная энтропия	38
Глава 6. Теплоемкость	61
Глава 7. Поверхностное натяжение	67
Глава 8. Коэффициенты сжимаемости и скорость звука	72
Глава 9. Вязкость	80
Глава 10. Парахор, мольная рефракция, диэлектрическая проницаемость	85
Глава 11. Давление пара	92
Глава 12. Теплопроводность	98
Глава 13. Коэффициент диффузии	105
Литература	111

Необходимость резкого сокращения сроков разработки технологии новых и усовершенствования действующих химических производств требует либо быстрого определения, либо расчета того или иного физико-химического свойства жидкости. В настоящем справочнике сделана попытка дать краткое систематическое изложение достаточно точных методов расчета при минимальном количестве экспериментальных данных.

В 1958 г. Рид и Шервуд опубликовали монографию [1], представляющую собой критический обзор литературы, посвященной описанию методов расчета свойств газов и жидкостей. Впоследствии этот обзор был переработан и дополнен [2]. Работы Гамбилла [3—9] и монография Бретшнайдера [10] расширили круг рассматриваемых вопросов. Голд и Огл [11—20] выполнили крайне необходимую работу по оценке точности расчетов различных физико-химических свойств. Более 400 исследованных жидкостей были разделены ими на различные группы [11] и обозначены соответствующими символами, представленными в таблице. Например, жидкость ADF расшифровывается следующим образом: А — органическая, D — неполярная, F — углеводородная.

Точность каждого метода определялась сравнением расчетных и экспериментальных данных. Статистическая обработка результатов была выполнена с помощью электронно-вычислительных машин и позволяла определить среднюю и максимальную погрешность вычислений для каждого метода расчета различных групп жидкостей. Эти данные позволяют выбрать метод расчета физико-химических параметров с наименьшей погрешностью.

**Таблица символов
для обозначения различных классов жидкостей**

Жидкость	Символ
Органические соединения	A
Неорганические соединения	B
Полярные соединения	C
Неполярные соединения	D
Ассоциированные жидкости (вода, спирты, ацетон, аммиак)	E
Углеводороды	F
Насыщенные углеводороды	G
Ароматические углеводороды	H
Двухосновные карбоновые кислоты	I
Элементарорганические соединения	J
Кислородсодержащие органические соединения	K
Азотсодержащие органические соединения	L
Органические соединения, содержащие серу	M

Жидкость	Символ
Галогенорганические соединения Металлорганические соединения Жидкие металлы Органические кислоты Азосоединения Моноциклические углеводороды Полициклические углеводороды Нитрилы органических соединений Ненасыщенные органические соединения	N O P Q R S T U V

КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

В главе рассматриваются методы определения критических значений температуры $T_{кр}$, давления $P_{кр}$, мольного объема $V_{кр}$ и коэффициента сжимаемости $z_{кр}$.

Величина $z_{кр}$ определяется по формуле:

$$z_{кр} = \frac{P_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}} = \frac{1}{K}$$

где R — универсальная газовая постоянная; K — критерий Ван-дер-Ваальса.

Для большинства органических соединений $z_{кр} = 0,25 \div 0,29$.

Рекомендуемые методы расчета критических параметров приведены в табл. 1.1. В табл. 1.2 представлены необходимые атомные и групповые составляющие. В уравнения (1.24)–(1.28) входит характеристический параметр $\alpha_{кр}$:

$$\alpha_{кр} = \left(\frac{T}{P} \frac{dP}{dT} \right)_{T=T_{кр}}$$

Оценка погрешности расчетов выполнена в табл. 1.3–1.6.

Из табличных данных следует, что погрешность определения $T_{кр}$, как правило, порядка $\pm 5\%$. Погрешность расчета критического давления достигает ± 10 – 15% , по методу Лидерсена $\pm 3,1\%$, по методу Риделя $\pm 4,7\%$. Для расчета критических мольного объема и коэффициента сжимаемости достаточно хорошие результаты получаются по методу Лидерсена.

Таблица 1.1

Методы вычисления

 $T_{кр}, P_{кр}, V_{кр}, z_{кр}$

Параметр	Метод вычисления
$T_{кр}$	1. Правило Гульдберга [1, 10]: $T_{кр} = 1,5T_k \quad (1.1)$
	2. Метод Лидерсена [5, 10]: $T_{кр} = T_k / \theta \quad (1.2)$ где $\theta = 0,567 + \sum \Delta t - (\sum \Delta t)^2$.
	3. Модифицированное правило Гульдберга [5]: $T_{кр} = T_k / 0,635 \quad (1.3)$

Параметр	Метод вычисления
	<p>4. Метод Мейсснера—Реддинга [5]. Для соединений $T_k < 235\text{K}$:</p> $T_{кр} = 1,7T_k - 2,0 \quad (1.4)$ <p>Для соединений $T_k > 235\text{K}$:</p> <p>а) содержащих атомы галогенов или серы</p> $T_{кр} = 1,41T_k + 66 - 11\Gamma \quad (1.5)$ <p>б) ароматических соединений без галогенов и серы</p> $T_{кр} = 1,41T_k + 66 - r (0,383T_k - 93) \quad (1.6)$ <p>в) прочих соединений</p> $T_{кр} = 1,027T_k + 159 \quad (1.7)$ <p>г) только для углеводородов</p> $T_{кр} = 1,725T_k - 5,7 \quad (1.8)$ <p>или</p> $T_{кр} = 1,112T_k + 131,8 \quad (1.9)$
	<p>5. Метод Нокая [5]:</p> $\lg (1,8T_{кр}) = 1,2805 + 0,2985 \lg \rho + 0,6216 \lg (1,8T_k) \quad (1.10)$
	<p>6. Метод Чен-Ху [10]:</p> $T_{кр} = T_k \cdot 10^{1,59 \sqrt{M}} \quad (1.11)$
$P_{кр}$	<p>1. Метод Риделя [1, 2]:</p> $P_{кр} = M / (0,33 + \sum \Delta p)^2 \quad (1.12)$ <p>Величины Δp берутся по табл. 1.2.</p>
	<p>2. Метод Лидерсена [1]:</p> $P_{кр} = M / (0,34 + \sum \Delta p)^2 \quad (1.13)$ <p>Величины Δp берутся по табл. 1.2.</p>
	<p>3. Метод Мейсснера [6]:</p> $P_{кр} = 60,3T_{кр} (1,5P_{ch} + 9 - 4,34R_D)^{-1,226} \quad (1.14)$
	<p>4. Метод Бенке [21]:</p> $P_{кр} = 4T_k / (Mn)^{1/2} \quad (1.15)$
$V_{кр}$	<p>1. Метод Воулеса [1]:</p> $V_{кр} = \sum \Delta v \quad (1.16)$ <p>Величины Δv берутся по табл. 1.2.</p>
	<p>2. Метод Лидерсена [1]:</p> $V_{кр} = \sum \Delta v + 40 \quad (1.17)$ <p>Величины Δv берутся по табл. 1.2.</p>
	<p>3. Метод Мейсснера [1]:</p> $V_{кр} = 0,55 (1,5P_{ch} + 9 - 4,34R_D)^{1,155} \quad (1.18)$

Параметр	Метод вычисления
	4. Метод расчета по парахору [22]: $V_{кр} = (0,377 P_{ch} + 11,0)^{1,25} \quad (1.19)$
	5. Метод Лидерсена (по критическим величинам) [10]: $V_{кр} = 82,06 (T_{к}/P_{кр}) / (3,43 + 0,0067 L_{исп.к}^2) \quad (1.20)$
	6. Метод Риделя [1]: $V_{кр} = (82,06 T_{кр}/P_{кр}) / [3,72 + 0,26 (\alpha - 7)] \quad (1.21)$
	где $\alpha = 0,9076 \left(1 + \frac{\tau_{к} \ln P_{кр}}{1 - \tau_{к}} \right) \quad (1.22)$
$z_{кр}$	1. Метод Лидерсена [2]: $z_{кр} = 1 / (3,43 + 6,7 \cdot 10^{-9} \cdot L_{исп.к}^2) \quad (1.23)$
	2. Метод Риделя (по характеристическим коэффициентам) [7]: $z_{кр} = 1 / [3,72 + 0,26 (\alpha_{кр} - 7)] \quad (1.24)$
	где $\alpha_{кр} = (0,314\Phi + \ln P_{кр}) / (0,838\Phi - \ln \tau_{к}) \quad (1.25)$
	$\Phi = (36/\tau_{к}) - 35 - \tau_{к}^6 + 42 \ln \tau_{к} \quad (1.26)$
	Упрощенные выражения $\alpha_{кр}$: $\alpha_{кр} = 0,9076 \left(1 + \frac{\tau_{к} \ln P_{кр}}{1 - \tau_{к}} \right) \quad (1.27)$
	$\alpha_{кр} = 0,9076 \left(1 + \frac{L_{исп.к}}{1,987 T_{кр}} \right) \quad (1.28)$
<p>Примечание. В уравнении Нокая (1.10) ρ берется при 4 °С, однако для расчетов пригодны также значения ρ при 20 °С.</p>	

Условные обозначения




- Γ — число атомов галогена в молекуле;
 $L_{исп.к}$ — энтальпия испарения при температуре кипения, кал/моль;
 M — молекулярная масса;
 n — число атомов в молекуле;
 P — давление, атм;
 $P_{кр}$ — критическое давление, атм;
 P_{ch} — парахор, $\text{эрг}^{1/4} \cdot \text{см}^{3/2}$ / моль;
 RD — мольная рефракция, см^3 / моль;
 r — отношение числа атомов углерода, не входящих в кольцо, к общему числу углеродных атомов в молекуле;
 T — температура, К;
 $T_{к}$ — температура кипения, К;
 $T_{кр}$ — критическая температура, К;
 V — мольный объем, см^3 / моль;
 $V_{кр}$ — критический мольный объем, см^3 / моль;
 $z_{кр}$ — критический коэффициент сжимаемости;
 $\alpha_{кр}$ — характеристический коэффициент Риделя;

Δt , Δp , Δv — атомные и групповые составляющие для вычисления $T_{кр}$,
 $P_{кр}$, $V_{кр}$ (табл. 1.2);
 ρ — плотность, г/см³;
 τ — приведенная температура;
 τ_k — приведенная температура кипения;
 θ — безразмерный параметр, определяемый по сумме составляющих
(табл. 1.2).

Т а б л и ц а 1.2

Атомные и групповые составляющие [2]

Атомы, группы, связи	Метод Лидерсена			Метод Риделя Δp	Метод Боулеса Δv
	Δt	Δp	Δv		
—CH ₂ —, —CH ₃	0,020	0,227	55		
—CH ₂ — (в кольце)	0,013	0,184	44,5		
 —CH	0,012	0,210	51		
 —CH (в кольце)	0,012	0,192	46		
 =CH (в кольце)	0,11	0,154	37		
 =CH ₂	0,018	0,198	45		
 —C—	0,000	0,210	41		
 —C— (в кольце)	(—0,007)	(0,154)	(31)		
 =C=	0,000	0,198	36		
 =C= (в кольце)	0,011	0,154	36		
≡C—, ≡C—H	0,005	0,153	(36)		
—F	0,018	0,224	33,1	0,23	18
—Cl	0,017	0,320	49	0,32	63,5
—Br	0,010	(0,50)	(70)	0,54	82,0
—I	(0,012)	(0,83)	(95)	0,87	110,9
—O—	0,021	0,16	20		
—O— (в кольце)	(0,014)	(0,12)	(18)		
—OH (спирты)	0,082	0,06	(18)		
—OH (фенолы)	(0,035)	—0,02	(3)		
\ C=O	0,040	0,29	60		
\ C=O (в кольце)	(0,033)	(0,2)	(50)		
—CHO (альдегиды)	(0,048)	0,33	73		
—COO (эфиры)	0,047	0,47	80		
—COOH (кислоты)	0,085	(0,4)	80		
—NH ₂	0,031	0,095	28		
—NH— (в кольце)	(0,024)	(0,09)	(27)	—0,02	
=NH	0,031	0,135	(37)	—0,02	
=N—	0,014	0,17	(42)		
=N— (в кольце)	(0,007)	(0,13)	(32)		

Атомы, группы, связи	Метод Лидерсена			Метод Риделя $\Delta\rho$	Метод Воулеса $\Delta\rho$
	Δt	$\Delta\rho$	$\Delta\nu$		
—CN	(0,060)	(0,36)	(80)		
—SH, —S—	0,015	0,27	55		
—S— (в кольце)	(0,008)	(0,24)	(45)		
=O	(0,02)	(0,12)	(11)		
—NO ₂	(0,055)	(0,42)	(78)		
=S	(0,003)	(0,24)	(47)		
H				0,00	17,0
C				0,23	23,0
O				0,18	21,0
N				0,14	13,5
S				0,17	58
				-0,06	13,2
				-0,12	18,0
—C≡N				0,00	60,5
—OH (спирты)				-0,11	
—OH (фенолы)				-0,21	
—OH (кислоты)				0,00	
—C≡C—				-0,14	32,7
				-0,15	18,0
Сумма атомов в кольце				-0,043	
Конденсированные кольца				-0,10	
S=O					18,0
—N=N—					60,5
Шестиценное кольцо					-22,5
Основная величина					40

Примечание. Числа в скобках не вполне достоверны.

Таблица 1.3
Погрешности расчетов критической температуры [12]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
<i>Правило Гульдберга</i>				
ACEK	Спирты и кислоты	24	+2,89	±6,68
ACEL	Азотсодержащие органические соединения	12	-2,32	±8,13
ACN	Галогенпроизводные	30	-5,27	±7,47
ACF	Полярные углеводороды	42	-0,85	±8,03
AD	Неполярные органические соединения	58	+1,93	±14,24
AC	Другие полярные органические соединения	46	+0,08	±10,57
B	Неорганические соединения	42	-5,06	±29,07

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
--------	----------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------------

Метод Лидерсена

АСЕК	Спирты и кислоты	24	-0,45	±4,91
АСЕЛ	Азотсодержащие органические соединения *	12	+0,65	±4,03
АСФ	Полярные углеводороды	42	+0,06	±3,20
АДФ	Неполярные углеводороды	51	-0,37	±1,75
АД	Неполярные органические соединения (кроме углеводородов)	7	-1,24	±11,38
АС	Другие полярные соединения	74	-0,09	±3,98
В	Неорганические соединения	35	+9,18	±59

Модифицированное правило Гюльберга

АСЕК	Спирты и кислоты	24	+7,99	—
АСЕЛ	Азотсодержащие органические соединения *	12	+2,54	±8,46
АСН	Галогенпроизводные	30	-0,64	±8,06
АСФ	Полярные углеводороды	42	+4,10	±8,51
АД	Неполярные органические соединения	57	+6,89	±14,96
АС	Другие полярные органические соединения	47	+4,85	±12,14
В	Неорганические соединения	39	-0,32	±55,0

Метод Мейсснера — Реддинга

АСК	Кислородсодержащие соединения	65	-1,81	±5,38
АСЛ	Азотсодержащие соединения **	16	-3,57	±12,59
АФ	Углеводороды	92	-0,257	±5,794
АС	Другие полярные соединения	39	-2,78	±9,28
АД	Другие неполярные органические соединения	7	+0,06	±19,54
В	Неорганические соединения	41	-1,53	±43,5

Метод Нокая^{3}*

АСФ	Полярные углеводороды	38	-1,50	±4,25
АДФ	Неполярные углеводороды **	46	+0,24	±6,45

Метод Чен-Ху

АСК	Эфиры простые и сложные ^{5*}	38	-1,71	±9,20
АСЕЛН	Ассоциированные ароматические соединения	9	-4,69	—

* Без нитрилов.

** Включая ассоциированные и неассоциированные соединения.

3* Только для углеводородов.

4* Для углеводородов с числом углеродов > 2 погрешность -0,51 ± 1,35%.

5* Без ароматических соединений.

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
ACE	Другие ассоциированные соединения	27	+4,16	±11,25
ACFG	Полярные углеводороды	17	+1,46	±9,68
ACN	Галогенпроизводные	24	-1,055	±9,39
АН	Прочие ароматические соединения	30	-6,15	—
AC	Прочие полярные органические соединения	6	-4,80	±7,81
ADFG	Неполярные насыщенные соединения	41	+1,91	±4,37
AD	Другие неполярные органические соединения	11	-7,84	±11,08
В	Неорганические соединения	40	+1,14	±52,65

Таблица 1.4

Погрешности расчетов критического давления [12]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
--------	----------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------------

Метод Риделя

ACF	Полярные углеводороды	35	-1,58	±8,42
AC	Другие полярные органические соединения	57	-1,85	±13,92
AD	Неполярные органические соединения	55	-3,80	±12,87
В	Неорганические соединения	20	-4,69	±70,0

Метод Лидерсена

ACE	Ассоциированные органические соединения *	26	-0,94	±17,13
ACFH	Полярные ароматические соединения	18	+1,17	±6,16
АСК	Эфиры простые и сложные, кетоны **	31	-0,02	±13,85
ACN	Галогенпроизводные	28	-0,05	±26,03
ACF	Полярные углеводороды **	19	-0,50	±12,64
AC	Другие полярные соединения	5	+1,43	±19,75
AD	Неполярные органические соединения	58	-1,41	±13,06
В	Неорганические соединения	12	+6,45	±86,0

* Без нитрилов.

** Без ассоциированных жидкостей.

** Без ароматических соединений.

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
<i>Метод Мейсснера</i>				
АСЕ	Ассоциированные органические соединения	16	+10,13	±44,93
АСФ	Полярные углеводороды	25	+4,66	±12,93
АС	Другие полярные соединения	19	-1,90	±31,02
АД	Неполярные органические соединения	47	-0,95	±9,76
<i>Метод Бенке</i>				
АСЕ	Ассоциированные органические соединения	29	+6,59	±31,85
АСФ	Полярные органические соединения	34	+6,01	±13,92
АС	Другие полярные соединения	56	+0,03	±14,32
АД	Неполярные органические соединения	54	+13,90	±35,69
В	Неорганические соединения	30	+0,44	±62,87

Таблица 1.5

Погрешности расчетов критического мольного объема [12]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
<i>Метод Воулеса</i>				
АСЕ	Ассоциированные органические соединения	18	-0,80	±23,11
АСФ	Полярные углеводороды	28	+4,23	±5,02
АС	Другие полярные углеводороды	41	+0,34	±8,47
АД	Неполярные органические соединения	52	+3,36	±9,02
В	Неорганические соединения	16	-3,10	±95,0
<i>Метод Лидерсена</i>				
АСЕ	Ассоциированные органические соединения	18	-0,88	±10,13
АСФ	Полярные углеводороды	28	-0,88	±5,38
АС	Другие полярные органические соединения	41	-0,09	+7,39
АД	Неполярные органические соединения	52	-0,17	±6,93
В	Неорганические соединения	14	-21,18	±65,0

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
--------	----------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------------

Метод Мейсснера

ACF	Полярные углеводороды	18	-1,67	±6,03
ADF	Неполярные углеводороды	44	+5,23	±6,37
A	Другие органические соединения	20	-0,18	±8,93

Метод расчета по паразору

ACF	Полярные углеводороды	22	+3,14	±4,63
A	Другие органические соединения	99	+2,83	±11,05

Метод Лидерсена (по критическим величинам)

ACE	Ассоциированные органические соединения	15	+23,8	±45,2
ACF	Полярные углеводороды	26	+10,2	±8,8
AC	Другие полярные органические соединения	40	+11,3	±35,9
AD	Неполярные органические соединения	49	+13,3	±18,3
B	Неорганические соединения	10	+1,81	±46,0

Метод Риделя

ACE	Ассоциированные органические соединения *	13	+11,2	±55,4
ACF	Полярные углеводороды	26	+0,80	±5,8
AC	Другие полярные углеводороды	39	+1,93	±25,4
AD	Неполярные органические соединения **	45	+2,49	+6,0
B	Неорганические соединения	12	+5,0	±25,3

* Без триэтиламина.

** Без ацетилен и перфторсоединений.

Таблица 1.6

Погрешности расчетов критического коэффициента сжимаемости [12]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
--------	----------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------------

Метод Лидерсена

ACE	Ассоциированные органические соединения	16	+7,51	±45,97
ACF	Полярные углеводороды	15	+0,72	±7,09

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
AC	Другие органические соединения	42	+3,95	$\pm 13,84$
AD	Неполярные органические соединения	22	+2,91	$\pm 16,72$
B	Неорганические соединения	20	+2,12	$\pm 31,43$

Метод Риделя [уравнение (1.25)]

ACE	Ассоциированные органические соединения	18	+2,76	$\pm 50,57$
ACF	Полярные углеводороды	13	-0,14	$\pm 3,91$
AC	Другие полярные органические соединения	48	+0,26	$\pm 15,27$
AD	Неполярные органические соединения	23	+0,83	$\pm 14,16$
B	Неорганические соединения	21	+3,91	$\pm 23,61$

Метод Риделя [уравнение (1.27)]

ACF	Полярные углеводороды	15	-2,38	$\pm 22,05$
ADF	Неполярные углеводороды	19	+3,41	$\pm 39,75$
A	Другие органические соединения	69	+1,17	$\pm 27,36$
BC	Полярные неорганические соединения	9	+2,17	$\pm 15,79$

Метод Риделя [уравнение (1.28)]

ACF	Полярные углеводороды	13	+0,41	$\pm 4,06$
A	Другие органические соединения	52	+6,87	$\pm 41,7$
B	Неорганические соединения	5	+16,63	—

Пример 1.1. Вычислить критическую температуру этилпропилового эфира ($C_5H_{12}O$) по методу Лидерсена.

Решение. По литературным данным $T_k = 336,8$ К [23].

Основные значения θ (табл. 1.1). По табл. 1.2:

$$\begin{array}{l} \text{на 5 групп } (-CH_3) \text{ и } (-CH_2-) \\ \text{на 1 группу } (-O-) \end{array} \quad \begin{array}{l} 5 \cdot 0,020 = 0,100 \\ 1 \cdot 0,021 = 0,021 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \sum \Delta t = 0,121 \\ (\sum \Delta t)^2 = 0,014 \end{array}$$

Полная величина θ :

$$\theta = 0,567 + 0,121 - 0,014 = 0,674$$

По уравнению (1.2):

$$T_{кр} = 336,8/0,674 = 500 \text{ К}$$

По литературным данным $T_{кр}$ этилпропилового эфира 500,6 К [23]. Погрешность расчета -0,1%.

Пример 1.2. Вычислить критическую температуру о-ксилола $[C_6H_4(CH_3)_2]$ по методу Мейсснера — Реддинга для ароматических соединений.

Решение. По литературным данным $T_k = 417$ К [23]. Величина $r = 1/4$.

По уравнению (1.6):

$$T_{кр} = 1,41 \cdot 417 + 66 - 1/4 (0,383 \cdot 417 - 93) = 637 \text{ К}$$

По литературным данным $T_{кр} = 632$ К [23].

Погрешность расчета $+0,83\%$.

Пример 1.3. Вычислить критическую температуру этилбензола $(C_6H_5C_2H_5)$ по методу Нокая.

Решение. По литературным данным $T_k = 409,4$ К, $\rho = 0,867$ г/см³ [23].

По уравнению (1.10):

$$\lg(1,8 T_{кр}) = 1,2805 + 0,2985 \lg 0,867 + 0,6216 \lg(1,8 \cdot 409,4) = 3,0456$$

откуда $T_{кр} = 616,6$ К.

По литературным данным $T_{кр} = 619,4$ [23].

Погрешность расчета $-0,45\%$.

Пример 1.4. Вычислить критическое давление дифенилметана $(C_6H_5CH_2C_6H_5)$ по методу Лидерсена.

Решение. Молекулярная масса дифенилметана 168,22.

По уравнению (1.13) и табл. 1.2:

на 10 групп (=CH)	10 · 0,154 = 1,540
на 2 группы (=C<)	2 · 0,154 = 0,308
на 1 группу (-CH ₂ -)	1 · 0,227 = 0,227

$$\sum \Delta p = 2,075$$

$$P_{кр} = 168,22 / (2,075 + 0,34)^2 = 28,8 \text{ атм}$$

По литературным данным $P_{кр} = 28,2$ атм [23].

Погрешность расчета $+2,1\%$.

Пример 1.5. Вычислить критическое давление 1,1-дихлорэтана (CH_3CHCl_2) по методу Мейсснера.

Решение. По литературным данным $T_{кр} = 523$ К, $R_D = 21,18$ см³/моль [24].

По уравнению (10.4) и табл. (10.2):

$$P_{ch} = 2 \cdot 9 + 4 \cdot 15,5 + 2 \cdot 55,2 = 190,4$$

По уравнению (1.14):

$$P_{кр} = 60,3 \cdot 523 (1,5 \cdot 190,4 + 9 - 4,34 \cdot 21,18)^{-1,226} = 45,7 \text{ атм}$$

По литературным данным $P_{кр} = 50$ атм [10].

Погрешность расчета $-8,6\%$.

Пример 1.6. Вычислить критический объем 1,1-дихлорэтана (CH_3CHCl_2) по методу Мейсснера.

Решение. По литературным данным $P_{ch} = 190,4$, $R_D = 21,18$ см³/моль [24].

По уравнению (1.18):

$$V_{кр} = 0,55 (1,5 \cdot 190,4 + 9 - 4,34 \cdot 21,18)^{1,155} = 253,7 \text{ см}^3/\text{моль}$$

По литературным данным $V_{кр} = 233$ см³/моль [24].

Погрешность расчета $+8,8\%$.

Пример 1.7. Вычислить критический объем 1,1-дихлорэтана (CH_3CHCl_2) по методу парахора.

Решение. По литературным данным $P_{ch} = 190,4$ [24].

По уравнению (1.19):

$$V_{кр} = (0,377 \cdot 190,4 + 11)^{1,25} = 244 \text{ см}^3/\text{моль}$$

По литературным данным $V_{кр} = 233 \text{ см}^3/\text{моль}$ [24].

Погрешность расчета $+4,7\%$.

Пример 1.8. Вычислить критический объем этилпропилового эфира ($C_2H_5OC_3H_7$) по методу Лидерсена.

Решение. По уравнению (1.17) и табл. 1.2:

на 2 группы ($-CH_3$)	2·55 = 110
на 3 группы ($-CH_2-$)	3·55 = 165
на 1 группу ($-O-$)	1·20 = 20

$$\sum \Delta v = 295$$

$$V_{кр} = 40 \cdot 295 = 335 \text{ см}^3/\text{моль}$$

По литературным данным $V_{кр} = 339 \text{ см}^3/\text{моль}$ [23].

Погрешность расчета $-1,2\%$.

Пример 1.9. Вычислить критический коэффициент сжимаемости фторбензола (C_6H_5F) по методу Лидерсена.

Решение. По литературным данным $T_k = 358 \text{ K}$, $L_{исп.к} = 7625 \text{ кал/моль}$.

По уравнению (1.23):

$$z_{кр} = 1 / (3,43 \cdot 6,7 \cdot 10^{-9} \cdot 7625^2) = 0,262$$

По литературным данным $z_{кр} = 0,263$ [23].

Погрешность расчета $-0,4\%$.

ПЛОТНОСТЬ, МОЛЬНЫЙ ОБЪЕМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ КИПЕНИЯ, КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

В главе даются рекомендации по методам расчета плотности ρ , мольного объема V_k и коэффициента термического расширения α жидкостей.

Уравнения для расчетов представлены в табл. 2.1.

Все методы подразделяются на три категории:

- 1) расчеты параметров при одной температуре;
- 2) расчеты при любых температурах;
- 3) расчеты при любых температурах, но по одной экспериментальной точке.

Точность расчетов по всем методам повышается, если исходные величины брать при температурах, близких к расчетным.

Результаты анализа расчетов приведены в табл. 2.2—2.4.

Как следует из данных табл. 2.2, при расчете плотности наиболее точен метод Гольдгаммера. Погрешность расчетов по пяти вариантам метода Гугенгейма определяется точностью вычисления критических и приведенных параметров, причем все методы расчета пригодны в широком интервале температур.

Для расчета мольного объема при нормальной температуре кипения метод Бенсона дает максимальную погрешность $\pm 15\%$.

Методы расчета коэффициента термического расширения мало надежны и рекомендуются только для ориентировочных расчетов.

Таблица 2.1

Методы вычисления ρ , V_k , α

Параметр	Метод вычисления
ρ	<p>1. Модификация уравнения Гольдгаммера [2, 10]:</p> $\rho = \rho_n + \rho_1 (1 - \tau)^{0,3} \quad (2.1)$ <p>Здесь ρ_1 — постоянная величина, равная 0,9—1,2 (в среднем 1,0); ρ_n — плотность пара, определяемая по формуле:</p> $\lg(\rho_n / \rho_{n,к}) = 5(\tau - 1) \quad (2.2)$ <p>где $\rho_{n,к} = M / (82,06T_k)$.</p> <p>2. Метод Гугенгейма [1, 2]:</p> $\rho_{пр} = 1 + A(1 - \tau)^{1/3} + B(1 - \tau) \quad (2.3)$ <p>В зависимости от наличия и точности справочных данных значения A и B берутся следующие:</p> <p>а) $A = 1,75$; $B = 0,75$</p>

Параметр	Метод вычисления
	б) $A = 1,93 + 0,2 (\alpha_{кр} - 7); B = 0,85$ где $\alpha_{кр} = 7 + [(1 - 3,72z_{кр}) / (0,26z_{кр})]$
	в) $A = 1,93 + 0,2 (\alpha_{кр} - 7); B = 0,85$ где $\alpha_{кр} = (0,314\Phi + \ln P_{кр}) / (0,0838\Phi - \ln \tau_{кр})$ $\Phi = (36/\tau_{кр}) - 35 - \tau_{кр}^6 + 42 \ln \tau_{кр}$
	г) $A = 1,93 + 0,2 (\alpha_{кр} - 7); B = 0,85$ где $\alpha_{кр} = 0,9076 \{1 + [\tau_{кр} \ln P_{кр} / (1 - \tau_{кр})]\}$
	д) $A = 1,93 + 0,2 (\alpha_{кр} - 7); B = 0,85$ де $\alpha_{кр} = 0,9076 [1 + (L_{исп. к} / 1,987T_{кр})]$
	3. Метод Эйкмана [1, 2, 10]: $\rho = (n_D^2 - 1) / [C (n_D + 0,4)] \quad (2.4)$ где $C = 0,6$.
	4. Методы Нарсимхана [1, 2, 10]: $\rho = [1 + 2,50 (1 - \tau)^{0,364}] (M / V_{кр}) \quad (2.5)$ $M / \rho = (0,044z_{кр} \cdot 82,06T_{кр}) / \{P_{кр} [0,044 + 0,11 (1 - \tau)^{0,364}]\} \quad (2.6)$
	где $z_{кр} = 3,72 + 0,26 (\alpha_{кр} - 7)^{-1}$
$V_{к}$	а $\alpha_{кр}$ находится по методу Гугенгейма (в). 1. Методы Бенсона [1, 2]: $V_{к} = V_{кр} / (0,422 \lg P_{кр} + 1,984) \quad (2.7)$ $V_{к} = 3/8 V_{кр} \quad (2.8)$
	2. Метод Бенке [21, 25]: $V_{к} = 1000 \sqrt{Mn} / T_{к} \quad (2.9)$
α	1. Метод Смита [8]: $\alpha = 0,04314 / (T_{кр} - T)^{0,64} \quad (2.10)$
	2. Метод Дуггара [1, 2, 8]: $\alpha = 0,3 / (T_{кр} - T) \quad (2.11)$
	3. Метод расчета по энтальпии испарения [1, 2]: $\alpha_{20} = 9,4 / L_{исп. к} \quad (2.12)$
	4. Методы расчета по температуре кипения [1, 2]: $\alpha_{20} = 0,434 / T_{к} \quad (2.13)$ $\alpha_{20} = 0,464 / T_{к} \quad (2.14)$
	5. Метод Освальда—Дэвиса [1, 2, 22]: $\alpha = 1 / (2T_{кр} - T) \quad (2.15)$

Условные обозначения

- $L_{исп.к}$ — энтальпия испарения при температуре кипения, кал/моль;
 M — молекулярная масса;
 n — число атомов в молекуле;
 n_D — коэффициент преломления;
 P — давление, атм;
 $P_{кр}$ — критическое давление, атм;
 T — температура, К;
 T_k — температура кипения, К;
 $T_{кр}$ — критическая температура, К;
 V_k — мольный объем при температуре кипения, см³/моль;
 $V_{кр}$ — критический мольный объем, см³/моль;
 $z_{кр}$ — критический коэффициент сжимаемости;
 α — коэффициент термического расширения, К⁻¹;
 $\alpha_{кр}$ — характеристический коэффициент Риделя (см. гл. 1);
 ρ — плотность жидкости, г/см³;
 $\rho_{п}$ — плотность пара, г/см³;
 $\rho_{п.к}$ — плотность пара при температуре кипения, г/см³;
 $\rho_{пр} = \rho/\rho_{кр}$ — приведенная плотность;
 $\tau = T/T_{кр}$ — приведенная температура;
 $\tau_k = T_k/T_{кр}$ — приведенная температура кипения.

Таблица 2.2

Погрешности расчетов плотности [13]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность α , %	Максимальная погрешность β , %
--------	----------	-----------------------------	----------------------------------	--------------------------------------

Метод Гольдгаммера

ACF	Полярные углеводороды	41	+0,26	±1,04
AC	Другие полярные органические соединения	72	-0,03	±1,07
AD	Неполярные органические соединения	22	-0,33	±5,63
B	Неорганические соединения	5	+1,86	±10,75

Метод Гугенгейма (а)

АСЕКQ	Спирты, кислоты и альдегиды	16	-5,03	±10,0
АСК	Эфиры простые и сложные, кетоны	41	-4,68	±7,96
ACF	Полярные углеводороды	32	-4,59	—
ACEL	Азотсодержащие полярные соединения	15	-2,58	±10,7
AC	Другие полярные соединения	18	-5,18	±7,76
AD	Неполярные органические соединения	42	-4,57	—
B	Неорганические соединения	20	-1,76	±11,8

Метод Гугенгейма (б)

АСЕКQ	Органические кислоты	14	+5,48	±37,9
АСК	Другие кислородсодержащие соединения	45	-1,88	±13,10
ACEL	Азотсодержащие соединения *	9	-5,20	±6,74

* Без нитрилов.

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
ACF	Полярные углеводороды	30	+0,11	±4,63
AC	Другие полярные соединения	18	-0,30	±7,46
AD	Неполярные органические соединения	43	+0,87	±11,60
B	Неорганические соединения	17	+2,87	±18,68
<i>Метод Гугенгейма (е)</i>				
АСЕКQ	Спирты, кислоты и альдегиды	16	+5,59	—
АСК	Эфиры простые и сложные, кетоны	35	-0,83	±6,97
АСЕЛ	Азотсодержащие полярные соединения	16	-8,63	±19,3
АСF	Полярные углеводороды	30	+0,21	±3,46
АС	Другие полярные соединения	18	-1,74	±5,87
AD	Неполярные органические соединения	38	+0,27	±6,27
B	Неорганические соединения	19	+1,67	±22,4
<i>Метод Гугенгейма (е)</i>				
АСЕКQ	Спирты, кислоты и альдегиды	16	+6,08	±5,08
АСК	Эфиры простые и сложные, кетоны	36	-0,96	±6,96
АСF	Полярные углеводороды	30	+0,58	±5,39
АСЕЛ	Азотсодержащие полярные органические соединения	16	-8,61	±19,5
АС	Другие полярные соединения	18	-4,40	±25,1
AD	Неполярные органические соединения	40	+0,78	±4,03
B	Неорганические соединения	20	-0,63	±35,3
<i>Метод Гугенгейма (д)</i>				
АСЕКQ	Спирты, кислоты и альдегиды	15	-3,52	±27,3
АСF	Полярные углеводороды	26	+0,85	±2,25
АСЕЛ	Азотсодержащие соединения	9	-6,51	±14,5
АС	Другие полярные соединения *	44	+12,47	±38,8
AD	Неполярные соединения	26	-0,04	±4,60
B	Неорганические соединения	19	-20,51	±38,6
<i>Метод Эймана</i>				
АСЕQ	Органические кислоты	8	+0,07	±1,89
АСF	Полярные углеводороды	36	+0,07	±1,05
АСN	Полярные галогенированные органические соединения	19	+0,06	±0,80
АСM	Полярные серусодержащие органические соединения	10	+0,04	±0,20
АС	Другие полярные органические соединения **	43	+1,03	±4,88
AD	Неполярные органические соединения	12	-0,06	±1,47

* Без ассоциированных жидкостей.

** Без нитрилов.

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
--------	----------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------------

Метод Нарсимхана [уравнение (2.5)]

АСЕКQ	Кислоты, спирты и альдегиды	16	-2,95	±5,35
АСЕЛ	Полярные азотсодержащие соединения	14	-5,75	±11,21
АСК	Эфиры простые и сложные, кетоны	41	-2,55	±10,41
АСF	Полярные углеводороды	32	+2,53	±5,94
АС	Другие полярные органические соединения	18	-0,74	±8,71
AD	Неполярные органические соединения	43	+2,97	±5,67
B	Неорганические соединения	20	+3,37	±18,60

Метод Нарсимхана [уравнение (2.6)]

АСЕКQ	Кислоты, спирты и альдегиды	16	+0,75	±41,62
АСК	Эфиры простые и сложные, кетоны	37	-2,66	±17,95
АСF	Полярные углеводороды	32	+3,22	—
АС	Другие полярные органические соединения	15	+0,98	±4,87
AD	Неполярные органические соединения	41	+4,01	±4,58
B	Неорганические соединения	18	-0,98	±33,79

Таблица 2.3

Погрешности расчетов мольных объемов при температуре кипения [13]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
--------	----------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------------

Метод Бенсона [уравнение (2.7)]

A	Органические соединения	6	+4,09	±11,9
B	Неорганические соединения	2	+3,04	—

Метод Бенсона [уравнение (2.8)]

A	Органические соединения	6	+3,66	±13,3
B	Неорганические соединения	5	-0,65	±17,07

Метод Бенке

A	Органические соединения	9	-5,08	±44,3
---	-------------------------	---	-------	-------

Погрешности расчетов коэффициента термического расширения [13]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
<i>Метод Смита</i>				
АСЕКQ	Органические кислоты	7	-0,46	$\pm 8,03$
АСЕК	Альдегиды и спирты	10	+28,49	—
АС	Другие полярные соединения	24	-2,05	$\pm 10,09$
AD	Неполярные органические соединения	3	-2,34	$\pm 23,42$
<i>Метод Дуггара</i>				
АСЕКQ	Органические кислоты	7	-13,24	$\pm 11,73$
АСЕК	Альдегиды и кислоты	9	+22,82	$\pm 28,22$
АС	Другие полярные органические соединения	22	-2,34	$\pm 9,73$
<i>Метод расчета по энтальпии испарения</i>				
A	Органические соединения	21	-4,53	$\pm 17,02$
<i>Метод расчета по температуре кипения [уравнение (2.13)]</i>				
A	Органические соединения	22	+0,17	$\pm 24,94$
<i>Метод расчета по температуре кипения [уравнение (2.14)]</i>				
A	Органические соединения	19	+7,02	$\pm 29,62$
<i>Метод Освальда — Дэвиса</i>				
АСЕКQ	Органические кислоты	7	-0,33	$\pm 8,62$
АСЕ	Другие ассоциированные жидкости	12	—	± 19
АС, AD	Другие органические соединения	23	-2,85	$\pm 7,95$

Пример 2.1. Вычислить плотность этилового спирта (C_2H_5OH) и бензола (C_6H_6) при $20^\circ C$ по методу Гольдгаммера.

Решение. По литературным данным $T_{кр}$ бензола 563 K, $T_{кр}$ этилового спирта 516 K [23].

Для вычисления плотности по уравнению (2.1) принимаем $\rho_1 = 1$.

Плотность пара при $20^\circ C$ находим по уравнению (2.2): для бензола $\rho_{п} = 0,00035$ г/см³, для этилового спирта $\rho_{п} = 0,00011$ г/см³. Этими величинами можно пренебречь.

По уравнению (2.1): для бензола $\rho = [1 - (293/563)]^{0,3} = 0,87$ г/см³, для этилового спирта $\rho = [1 - (293/516)]^{0,3} = 0,776$ г/см³.

По литературным данным: плотность бензола 0,88 г/см³, плотность этилового спирта 0,79 г/см³ [23].

Погрешность расчета: для бензола $-1,1\%$, для этилового спирта -2% .

Пример 2.2. Вычислить приведенную плотность октана (C_8H_{18}) по методу Гугенгейма (v) при $20^\circ C$.

Решение. По литературным данным для октана $T_k = 401,8$ K, $T_{кр} = 569,9$ K, $\tau_k = 0,705$, $\tau = 0,514$, $P_{кр} = 24,6$ атм, $\rho_{293} = 0,703$ г/см³ [23].

По уравнениям табл. 2.1 находим величины Φ , $\alpha_{кр}$ и A :

$$\Phi = (36/0,705) - 35 - 0,705^6 + 42 \ln 0,705 = 1,48$$

$$\alpha_{кр} = (0,314 \cdot 1,48 + \ln 24,6)/(0,0838 \cdot 1,48 - \ln 0,705) = 7,73$$

$$A = 1,93 + 0,2 (7,73 - 7) = 2,08$$

По уравнению (2.3):

$$\rho_{пр} = 1 + 2,08 (1 - 0,514)^{1/3} + 0,85 (1 - 0,514) = 3,05$$

По литературным данным $\rho_{пр} = 3,04$ [26].

Погрешность расчета $+0,3\%$.

Пример 2.3. Вычислить плотность метилового спирта (CH_3OH) при 20°C по методу Эйкмана.

Решение. По литературным данным n_D для метилового спирта 1,328, коэффициент $C = 0,6$ [23].

По уравнению (2.4):

$$\rho = (1,328^2 - 1)/[0,6 (1,328 + 0,4)] = 0,74 \text{ г/см}^3$$

По литературным данным $\rho = 0,791 \text{ г/см}^3$ [23].

Погрешность расчета $-6,0\%$.

Пример 2.4. Вычислить плотность этилпропилового эфира ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$) при 20°C по методу Нарсимхана [уравнение (2.5)].

Решение. По литературным данным для этилпропилового эфира $T_{кр} = 500,6 \text{ K}$, $\tau = 0,586$, $V_{кр} = 333,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ [23], молекулярная масса 88,15.

По уравнению (2.5):

$$\rho = [1 + 2,5 (1 - 0,586)^{0,364}] 88,15/333,8 = 0,738 \text{ г/см}^3$$

По литературным данным $\rho = 0,739 \text{ г/см}^3$ [23].

Погрешность расчета $-0,13\%$.

Пример 2.5. Вычислить мольный объем хлорбензола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) при температуре кипения по методу Бенсона [уравнение (2.7)].

Решение. По литературным данным для хлорбензола $P_{кр} = 44,6 \text{ атм}$, $V_{кр} = 308 \text{ см}^3/\text{моль}$ [23].

По уравнению (2.7):

$$V_{кр}/V_k = 0,422 \lg 44,6 + 1,981 = 2,68$$

откуда

$$V_k = 308/2,68 = 115 \text{ см}^3/\text{моль}$$

По литературным данным $V_k = 115 \text{ см}^3/\text{моль}$ [23].

Погрешность расчета 0.

Пример 2.6. Вычислить мольный объем хлорметилового эфира ($\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$) и этиламина ($\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$) при температуре кипения по методу Бенке.

Решение. Для хлорметилового эфира $T_k = 333 \text{ K}$ [23], число атомов в молекуле 9, молекулярная масса 80,5. Для этиламина $T_k = 290 \text{ K}$ [23], число атомов в молекуле 10, молекулярная масса 45,1.

По уравнению (2.9):

для хлорметилового эфира

$$V_k = 1000 \sqrt{80,5 \cdot 9/333} = 80,8 \text{ см}^3/\text{моль}$$

для этиламина

$$V_k = 1000 \sqrt{45,1 \cdot 10/290} = 73,2 \text{ см}^3/\text{моль}$$

По литературным данным V_k хлорметилового эфира $80,5 \text{ см}^3/\text{моль}$, V_k этиламина $66,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ [25].

Погрешность расчета для хлорметилового эфира $\pm 0,4\%$, для этиламина $+10,3\%$.

Пример 2.7. Вычислить коэффициент термического расширения хлороформа (CHCl_3) при 20°C по методу Смита.

Решение. По литературным данным для хлороформа $T_{\text{кр}} = 536,6 \text{ K}$ [23].

По уравнению (2.10):

$$\alpha = 0,04314 / (536,6 - 293)^{0,64} = 1,284 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

По литературным данным $\alpha = 1,273 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Погрешность расчета $-0,9\%$.

Пример 2.8. Вычислить коэффициент термического расширения пентана (C_5H_{12}) при 20°C по методу Дуггара.

Решение. По литературным данным для пентана $T_{\text{кр}} = 470 \text{ K}$ [23].

По уравнению (2.11):

$$\alpha = 0,3 / (470 - 293) = 1,694 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

По литературным данным $\alpha = 1,656 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [23].

Погрешность расчета $+2,3\%$.

Пример 2.9. Вычислить коэффициент термического расширения бензола (C_6H_6) при 20°C по методу Освальда — Дэвиса.

Решение. По литературным данным для этилбензола $T_{\text{кр}} = 562,7 \text{ K}$ [23].

По уравнению (2.15):

$$\alpha = 1 / (2 \cdot 562,7 - 293) = 1,20 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

По литературным данным $\alpha = 1,237 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [23].

Погрешность расчета -3% .

ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ, ПЛАВЛЕНИЯ И ДАВЛЕНИЕ В ТРОЙНОЙ ТОЧКЕ

Методы расчета температур кипения, плавления и давления в тройной точке представлены в табл. 3.1. Структурные составляющие и величины постоянных для расчетов помещены в табл. 3.2 и 3.3. Результаты оценки погрешности расчетов сведены в табл. 3.4—3.6.

Сравнение различных методов вычисления температуры кипения показывает, что предпочтительным является расчет по атомному номеру. В большинстве случаев он дает погрешность порядка $\pm 5\%$. Все методы вычисления температуры плавления мало точны. Для расчета давления в тройной точке Ридель применил метод корреляции давления паров и получил достаточно хорошие результаты.

Таблица 3.1

**Методы вычисления температур кипения, плавления
и давления в тройной точке**

Параметр	Метод вычисления
T_k	<p>1. Правило Барнопа [1, 2]:</p> $W = M \lg T_k + 8,0 \sqrt{M} \quad (3.1)$ <p>где W — сумма структурных составляющих (см. табл. 3.2).</p> <p>2. Правило Ватсона [1, 2]:</p> $T_k = (\theta/V_K^{0,18}) \exp \left[(2,77V_K^{0,18}/\theta) - 2,94 \right] \quad (3.2)$ <p>где θ определяют по табл. 1.1 и 1.2.</p> <p>3. Метод Сомаюлу и Палита [14, 27]:</p> $T_k = a \left(\sum z \right)^p + B \quad (3.3)$ <p>где z — атомный номер; a, B, p — постоянные для гомологических рядов (см. табл. 3.3).</p>
$T_{пл}$	<p>1. Метод Лоренца и Герца [2]:</p> <p>а) для простых веществ</p> $T_{пл} = 0,5583T_k \quad (3.4)$ <p>б) для неорганических веществ</p> $T_{пл} = 0,7183T_k \quad (3.5)$ <p>в) для органических веществ</p> $T_{пл} = 0,5839T_k \quad (3.6)$

Параметр	Метод вычисления
$P_{тр}$	2. Метод Бенке [21, 25]: $T_{пл} = 1600 \rho_K^2 n / M$
	или $T_{пл} = 1600 M n / V_K^2 \quad (3.7)$
	3. Правило трех температур [1, 22]: $T_{пл} = T_{кр} - T_K \quad (3.8)$
	1. Метод Риделя [1, 2, 10]: $\lg \frac{1}{\pi_{тр}} = \Phi(\tau_{тр}) + (\alpha_{кр} - 7) \Psi(\tau_{тр}) \quad (3.9)$
	где $\Phi(\tau_{тр}) = 0,118 \varphi(\tau_{тр}) - 7 \lg \tau_{тр} \quad (3.10)$
	$\Psi(\tau_{тр}) = 0,0364 \varphi(\tau_{тр}) - \lg \tau_{тр} \quad (3.11)$
	$\varphi(\tau_{тр}) = (36/\tau_{тр}) + 42 \ln \tau_{тр} - 35 - \tau_{тр}^6 \quad (3.12)$
	В зависимости от наличия и точности экспериментальных данных для $\alpha_{кр}$ находят значения по следующим формулам:
	$\alpha_{кр} = (0,314\varphi + \ln P_{кр}) / (0,0838\varphi - \ln \tau_K) \quad (3.13)$
	$\alpha_{кр} = 7 + [(1 - 3,72z_{кр}) / (0,26z_{кр})] \quad (3.14)$
	$\alpha_{кр} = 0,9076 [1 + (\ln P_{кр}) \tau_K / (1 - \tau_K)] \quad (3.15)$
	$\alpha_{кр} = 0,9076 [1 + (L_{исп.к} / 1,987 T_{кр})] \quad (3.16)$
где $\varphi = (36/\tau_K) - 35 - \tau_K^6 + 42 \ln \tau_K$	

Условные обозначения

- $L_{исп.к}$ — энтальпия испарения при температуре кипения, кал/моль;
 M — молекулярная масса;
 n — число атомов в молекуле;
 P — давление, атм;
 $P_{кр}$ — критическое давление, атм;
 $P_{тр}$ — давление в тройной точке, атм;
 T — температура, К;
 T_K — температура кипения, К;
 $T_{кр}$ — критическая температура, К;
 $T_{пл}$ — температура плавления, К;
 $T_{тр}$ — температура тройной точки, К;
 V_K — мольный объем при температуре кипения, см³/моль;
 ρ_K — плотность при температуре кипения, г/см³;
 $\pi = P/P_{кр}$ — приведенное давление;
 $\pi_{тр} = P_{тр}/P_{кр}$ — приведенное давление в тройной точке;
 $\tau = T/T_{кр}$ — приведенная температура;
 $\tau_K = T_K/T_{кр}$ — приведенная температура кипения;
 $\tau_{тр} = T_{тр}/T_{кр}$ — приведенная температура в тройной точке.

Структурные составляющие для расчета T_k [2]

Атомная или структурная группа	Составляющая W	Атомная или структурная группа	Составляющая W
C	23,2	I	398,0
H	10,9	N	39,7
O	51,0	Двойная связь	16,1
F	6,8	Тройная связь	33,0
Cl	121,0	Шестиценное кольцо	17,6
Br	255,0		

Таблица 3.3

Постоянные для корреляции по атомному номеру [2]

Гомологический ряд	a	B	p
Предельные углеводороды (алканы)	154,40	-223,90	$1/3$
Углеводороды ряда этилена (алкены)	154,45	-222,10	$1/3$
Углеводороды ряда ацетилена (алкины)	144,44	-168,78	$1/3$
Производные предельных углеводородов			
Алкилы:			
фтористые	51,31	-26,70	$1/2$
хлористые	52,06	-17,05	$1/2$
бромистые	57,54	-107,5	$1/2$
иодистые	61,10	-164,0	$1/2$
Альдегиды	48,87	36,85	$1/2$
Кетоны	44,11	67,2	$1/2$
Карбоновые кислоты	36,17	188,0	$1/2$
Амины:			
первичные	45,43	55,56	$1/2$
вторичные	46,52	28,10	$1/2$
третичные	47,95	-5,05	$1/2$
Спирты	2,44	288,0	1
Простые эфиры	3,58	157,10	1
Сложные эфиры уксусной кислоты	2,76	220,80	1
Тиоспирты	3,87	178,0	1
Алкилциклогексаны	49,54	9,16	$1/2$
Алкилциклогексены	47,24	34,10	$1/2$
Алкилбензолы	46,88	52,57	$1/2$

Таблица 3.4

Погрешности расчетов температуры кипения [14]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
--------	----------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------------

Правило Барнопа

АСЕ	Органические ассоциированные соединения	49	-13,32	$\pm 27,64$
-----	---	----	--------	-------------

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
ACF	Полярные углеводороды	49	+0,15	$\pm 24,66$
AC	Полярные органические соединения	107	+1,72	$\pm 35,60$
AD	Неполярные органические соединения *	50	+0,53	$\pm 4,79$
<i>Правило Ватсона</i>				
AC	Полярные органические соединения	158	-26,87	$\pm 38,33$
AD	Неполярные органические соединения *	43	-21,82	$\pm 37,02$
<i>Метод Сомаяюлу и Палита</i>				
ACN	Галогенпроизводные **	15	+0,22	$\pm 3,35$
АСКЕQ	Кислородсодержащие полярные соединения ^{3*}	26	-0,65	$\pm 4,03$
ACF	Полярные углеводороды	19	-0,97	$\pm 4,22$
ACLM	Другие полярные органические соединения ^{4*}	10	-1,65	$\pm 7,27$
AD	Неполярные органические соединения ^{5*}	21	+0,22	$\pm 2,02$

* Без втана, метана и пропана.

** Только полярные фторалкилы, хлоралкилы, бромалкилы и иодалкилы.

*** Только альдегиды, кетоны, кислоты и сложные эфиры.

**** Только алкиламины и тиоспирты.

***** Неполярные фторалкилы, хлоралкилы, бромалкилы, иодалкилы, бензол и простые эфиры.

Таблица 3.5

Погрешности расчетов температуры плавления [14]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
АСЕКQ	Органические кислоты	7	+3,12	$\pm 74,73$
АСЕК	Альдегиды и спирты	9	+35,01	$\pm 48,63$
АСЕЛ	Азотсодержащие органические соединения	17	+2,11	$\pm 47,04$
АСFG	Полярные углеводороды	27	+37,12	$\pm 41,56$
АСК	Эфиры простые и сложные, кетоны	47	+14,06	$\pm 20,15$
АС	Другие полярные соединения	48	+11,98	$\pm 40,89$
AD	Неполярные органические соединения	26	+10,73	$\pm 56,25$
В	Неорганические соединения	42	+26,63	± 111

Метод Лоренца и Герца

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
<i>Метод Бенке</i>				
A	Органические соединения	225	+2,36	$\pm 41,75$
B	Неорганические соединения	35	-12,88	$\pm 77,94$
<i>Правило трех температур</i>				
A	Органические соединения	154	+3,11	$\pm 52,63$
B	Неорганические соединения	37	-6,26	$\pm 63,72$

Таблица 3.6

Погрешности расчетов давления в тройной точке по методу Риделя [14]

Символ	Жидкость	Уравнение	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
AF	Углеводороды	(3.13)	25	+9,0	$\pm 11,1$
		(3.14)	23	+8,6	—
		(3.15)	23	+8,1	—
		(3.16)	23	+6,0	—

Пример 3.1. Вычислить температуру кипения бромэтана (C_2H_5Br) по правилу Барнопа.

Решение. $M = 109,0$. По табл. 3.2 находим $W = 355,9$.

По уравнению (3.1):

$$355,9 = 109 \lg T_k + 8 \sqrt{109}$$

откуда $T_k = 317,7$ К.

По литературным данным $T_k = 311,6$ К [28].

Погрешность расчета +1,6%.

Пример 3.2. Вычислить температуру кипения пентафторхлорэтана ($CClF_2CF_3$) по правилу Ватсона.

Решение. По литературным данным $V_k = 99,5$ см³/моль, $T_k = 234,5$ К [29].

Для расчета по уравнению (3.2) надо найти величину θ . По табл. 1.1 и 1.2:

$$2 \cdot (C) = 2 \cdot 0,000 = 0,000$$

$$5 \cdot (F) = 5 \cdot 0,018 = 0,090$$

$$1 \cdot (Cl) = 1 \cdot 0,017 = 0,017$$

$$\sum \Delta t = 0,107$$

$$(\sum \Delta t)^2 = 0,011$$

$$\theta = 0,567 + 0,107 - 0,011 = 0,663$$

По уравнению (3.2):

$$T_k = (0,663/99,5^{0,18}) \exp [(2,77 \cdot 99,5^{0,18}/0,663) - 2,94] = 220,6$$
 К

По литературным данным $T_k = 234,5$ К [29].

Погрешность расчета -6%.

Пример 3.3. Вычислить температуры кипения ацетоциклогексана ($C_6H_{11}O_2$), 1,4-дихлорбутана ($ClCH_2(CH_2)_2CH_2Cl$), бутиламина ($C_4H_9NH_2$) и октана (C_8H_{18}) по методу Сомаюгу и Палита.

Решение. Для расчета по уравнению (3.3) находим сумму атомных номеров веществ и по табл. 3.3 — значения постоянных a , p , B . Эти величины равны:

	Сумма атомных номеров	a	p	B
Ацетоциклогексан	70	2,76	1	+220,8
1,4-Дихлорбутан	66	52,06	1/2	-17,05
Бутиламин	42	45,43	1/2	+55,56
Октан	66	154,4	1/3	-223,9

Подставляя эти данные, по уравнению (3.3) находим искомые значения T_k .

Для ацетоциклогексана T_k будет равно:

$$T_k = 2,76 (70)^1 + 220,8 = 414 \text{ K}$$

По литературным данным $T_k = 453 \text{ K}$ [23].

Погрешность расчета -8,6%.

Значение T_k для 1,4-дихлорбутана:

$$T_k = 52,06 (66)^{1/2} + (-17,05) = 406 \text{ K}$$

По литературным данным $T_k = 434 \text{ K}$ [23].

Погрешность расчета -6,6%.

Для бутиламина T_k составит:

$$T_k = 45,43 (42)^{1/2} + 55,56 = 349 \text{ K}$$

По литературным данным $T_k = 351 \text{ K}$ [23].

Погрешность расчета -0,6%.

Значение T_k для октана:

$$T_k = 154,4 (66)^{1/3} + (-223,9) = 398,3 \text{ K}$$

По литературным данным $T_k = 398,9 \text{ K}$ [23].

Погрешность расчета -0,15%.

Пример 3.4. Вычислить температуру плавления бромбензола (C_6H_5Br) по методу Лоренца и Герца.

Решение. По литературным данным для бромбензола $T_k = 429,4 \text{ K}$ [28]

По уравнению (3.6):

$$T_{пл} = 0,5839 \cdot 429,4 = 250,7 \text{ K}$$

По литературным данным $T_{пл} = 242,5 \text{ K}$ [28].

Погрешность расчета +3,3%.

Пример 3.5. Вычислить температуры плавления этилацетата ($C_4H_8O_2$) и 2,3-пентадиена (C_5H_8) по методу Бенке.

Решение. Молекулярная масса этилацетата = 88,1, число атомов в молекуле 14, $V_k = 102,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ [25].

По уравнению (3.7):

$$T_{пл} = 1600 \cdot 88,1 \cdot 14 / 102,4^2 = 188,2 \text{ K}$$

По литературным данным $T_{пл} = 190 \text{ K}$ [25].

Погрешность расчета -1,0%.

Молекулярная масса 2,3-пентадиена 68,1, число атомов в молекуле 13, $V_k = 100,0 \text{ см}^3/\text{моль}$ [25].

По уравнению (3.7):

$$T_{пл} = 1600 \cdot 68,1 \cdot 13 / 100^2 = 141,6 \text{ K}$$

По литературным данным $T_{пл} = 147,7 \text{ K}$ [25].

Погрешность расчета -4,1%.

ЭНТАЛЬПИЯ ИСПАРЕНИЯ

Связь между мольной энтальпией испарения $L_{\text{исп}}$ и зависимостью давления насыщенного пара P_n от температуры, температурой T и изменением объема системы дается уравнением Клаузиуса — Клапейрона:

$$L_{\text{исп}} = (dP_n/dT) T (V_g - V_j)$$

где P_n — давление насыщенного пара, атм; T — температура, К; V_g — мольный объем газа, см³/моль; V_j — мольный объем жидкости, см³/моль.

Эта форма уравнения Клаузиуса — Клапейрона дает хорошие результаты при расчете, если имеются опытные данные для P_n , V_g , V_j . В главе рассматриваются модификации уравнения Клаузиуса — Клапейрона, перечисленные в табл. 4.1.

Все методы можно разделить на две группы: 1) методы расчета энтальпии испарения при температуре кипения; 2) методы расчета энтальпии испарения при любых температурах. Структурные и атомные составляющие для расчета энтальпии испарения представлены в табл. 4.2.

В табл. 4.3 приведены погрешности расчетов энтальпии испарения по различным методам.

Из данных табл. 4.3 следует, что за исключением ассоциированных жидкостей правило Трутона дает значения энтальпии испарения с погрешностью порядка $\pm 10\%$. Метод Ватсона предпочтителен, если известна величина $L_{\text{исп.к}}$, но его применение при значениях $T \approx T_{\text{кр}}$ ограничено. Для вычисления энтальпии испарения по методу Хаггенмахера нужно знать значения температуры кипения при различных давлениях. Чем ближе эти значения к расчетной температуре, тем точнее получаются результаты. При расчетах по методу лионарахора получается большая погрешность. Формула Джиаколоне дает вполне удовлетворительные результаты.

Таблица 4.1

Методы вычисления энтальпии испарения

Метод вычисления

1. Правило Трутона [1, 2, 30]:

$$L_{\text{исп.к}} = 21T_{\text{к}} \quad (4.1)$$

2. Метод Джиаколоне [2, 31]:

$$L_{\text{исп.к}} = 1,987T_{\text{кр}}T_{\text{к}} \ln P_{\text{кр}}/(T_{\text{кр}} - T_{\text{к}}) \quad (4.2)$$

3. Метод расчета по лионарахору [1, 2, 10]:

$$L_{\text{исп.к}} = \left[\frac{\Lambda}{M} \left(\rho_{\text{ж.к}} - \frac{M}{82,06T_{\text{к}}} \right) \right]^{1,25} M \quad (4.3)$$

где $\rho_{\text{ж.к}}$ — плотность жидкости при $T_{\text{к}}$ (при отсутствии справочных данных вычисляется по уравнениям, представленным в гл. 2); Λ — лионарахор (определяется по атомным и структурным составляющим — см. табл. 4.2).

Метод вычисления

4. Модифицированный метод Клейна [1, 2]:

$$L_{\text{исп. к}} = \frac{1,987 K T_{\text{к}} \ln P_{\text{кр}} [1 - (\tau_{\text{к}}^3 / P_{\text{кр}})]^{1/2}}{1 - \tau_{\text{к}}} \quad (4.4)$$

Постоянная величина K зависит от температуры кипения:

$$\begin{aligned} \text{при } T_{\text{к}} < 200 \text{ К} & \quad K = 1,02 \\ \text{при } 200 \text{ К} \leq T_{\text{к}} < 300 \text{ К} & \quad K = 1,04 \\ \text{при } T_{\text{к}} > 300 \text{ К} & \quad K = 1,045 \end{aligned}$$

5. Метод температурной корреляции Ватсона [1, 2]:

$$L_{\text{исп}} = L_{\text{исп. к}} [(1 - \tau) / (1 - \tau_{\text{к}})]^{0,38} \quad (4.5)$$

6. Метод Хаггенмахера [1, 2]:

$$L_{\text{исп}} = 4,57 T^2 B Z / [T - (273 - A)]^2 \quad (4.6)$$

Здесь B определяется по уравнению:

$$B = \{ [T_2 - (273 - A)] [T_1 - (273 - A)] / (T_2 - T_1) \} \lg (P_2 / P_1) \quad (4.7)$$

где P_1, P_2 — значения давления пара при температурах T_1 и T_2 .Величина Z рассчитывается по формуле:

$$Z = [1 - (\pi / \tau^3)]^{1/2} \quad (4.8)$$

Величина A зависит от температуры кипения:а) при $T_{\text{к}} < 123 \text{ К}$

$$A = 264 - 0,034 (T_{\text{к}} - 273) \quad (4.9)$$

б) при $123 \text{ К} < T_{\text{к}} < 263 \text{ К}$

$$A = 240 - 0,19 (T_{\text{к}} - 273) \quad (4.10)$$

в) при $263 \text{ К} < T_{\text{к}} < 573 \text{ К}$ значение A находят из следующих данных:

$T_{\text{к}}$	A	$T_{\text{к}}$	A	
263	238	433	206	Если $T_{\text{к}}$ больше 573 К, то значение A берется как при 573 К.
273	237	453	200	
293	235	473	195	
313	232	493	189	
333	228	513	183	
353	225	533	177	
373	221	553	171	
393	217	573	165	
413	212			

г) для неорганических соединений с $T_{\text{к}} > 263 \text{ К}$ величина $A = 230$;д) для полигидроспиртов $A = 230$.

7. Метод Нарсимхана [1, 2]:

$$L_{\text{исп}} = 1,987 T_{\text{кр}} \lg P_{\text{кр}} (1 - \tau)^{1/2} / (1,963 - 2,46 \tau_{\text{к}}) \quad (4.11)$$

8. Модифицированный метод Клаузиуса—Клапейрона [2]:

$$L_{\text{исп}} = 1,987 T (d \ln P / d \ln T) [1 - (\pi / \tau^3)]^{1/2} \quad (4.12)$$

где $d \ln P / d \ln T$ находят по кривой давления пара.

Условные обозначения

 $L_{\text{исп}}$ — энтальпия испарения, кал/моль; $L_{\text{исп. к}}$ — энтальпия испарения при температуре кипения, кал/моль;

- M — молекулярная масса;
 P — давление, атм;
 $P_{кр}$ — критическое давление, атм;
 T — температура, К;
 T_k — температура кипения, К;
 $T_{кр}$ — критическая температура, К;
 Λ — лиопарахор (аддитивная величина для расчета энтальпии испарения при температуре кипения);
 $\rho = P/P_{кр}$ — приведенное давление;
 ρ — плотность жидкости, г/см³;
 $\rho_{ж, к}$ — плотность жидкости при температуре кипения, г/см³;
 $\tau = T/T_{кр}$ — приведенная температура;
 $\tau_k = T_k/T_{кр}$ — приведенная температура кипения.

Таблица 4.2

Структурные и атомные составляющие для расчетов энтальпии испарения по методу лиопарахора [10]

Атомная или структурная группа	Составляющая
Углерод	-1193,0
Водород	844,8
Азот	-112,7
Кислород:	
в эфирах	178,3
в кетонах	2206,0
в карбоксильной группе	660,0
в ангидридах	1330,6
Хлор	873,9
Бром	217,2
Иод	-17,2
Ответвление углеводородной цепи	-132,7
Связи бензольного кольца	5788,6
Связи циклогексанового кольца	1166,1
Кольцо циклогексана	2860,0
Двойная углеродная связь	1670,0
Тройная углеродная связь	3344,0
Циановая группа:	
в алифатических углеводородах	2504,0
в ароматических углеводородах	2133,0

Таблица 4.3

Погрешности расчетов энтальпии испарения [32]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
<i>Правило Трутона</i>				
АС	Полярные органические соединения	90	-2,4	± 22,1
АСЕ	Ассоциированные органические соединения	24	-8,1	± 33,6

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
AF	Углеводороды *	65	+1,9	$\pm 4,0$
AC	Полярные органические соединения (без ассоциированных соединений и углеводородов)	39	-3,4	$\pm 12,4$
AD	Неполярные органические соединения	41	+0,8	$\pm 9,3$
B	Неорганические соединения	13	-5,1	$\pm 31,2$
<i>Метод Джаколоне **</i>				
AC	Полярные органические соединения	68	+3,2	$\pm 20,7$
ACE	Ассоциированные органические соединения	17	+9,1	$\pm 38,4$
AF	Углеводороды	65	+1,9	$\pm 4,0$
AC	Полярные органические соединения (без ассоциированных соединений и углеводородов)	25	-0,33	$\pm 8,5$
B	Неорганические соединения	9	-2,6	$\pm 16,8$
<i>Метод расчета по лиопаразору</i>				
A	Органические соединения	71	+15,6	$\pm 55,6$
<i>Модифицированный метод Клейна</i>				
AC	Полярные органические соединения	68	+7,7	$\pm 21,7$
ACE	Ассоциированные органические соединения	17	+14,0	$\pm 40,1$
AF	Углеводороды	65	+6,4	$\pm 4,2$
AC	Полярные органические соединения (без ассоциированных соединений и углеводородов)	25	+4,0	$\pm 8,7$
<i>Метод температурной корреляции Ватсона</i>				
AC	Полярные органические соединения	152	-0,02	$\pm 2,7$
AD	Неполярные органические соединения (больше всего углеводородов)	95	-0,4	$\pm 6,7$
B	Неорганические соединения	40	+0,8	$\pm 5,1$
<i>Метод Хаггенмахера</i>				
AC	Полярные органические соединения	125	-2,1	$\pm 28,8$
ACE	Ассоциированные органические соединения	23	+8,5	+56,9

* Без метана.

** Только при температуре кипения.

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность α , %	Максимальная погрешность ν , %
ACN	Галогенированные органические соединения	19	-2,7	$\pm 12,0$
ACF	Углеводороды	53	-4,7	$\pm 17,3$
AC	Полярные органические соединения (кроме ассоциированных углеводородов и галогенированных соединений)	28	-4,9	$\pm 10,6$
AD	Неполярные органические соединения	92	-3,1	$\pm 20,0$
B	Неорганические соединения	22	-13,8	$\pm 49,4$
<i>Метод Нарсимхана</i>				
ACN	Галогенированные органические соединения	18	-3,2	$\pm 9,8$
ACF	Углеводороды	53	+2,5	$\pm 6,8$
B	Неорганические соединения	28	-8,1	$\pm 46,2$
<i>Модифицированный метод Клаузиуса — Клапейрона</i>				
AC	Полярные органические соединения	117	+1,85	$\pm 22,7$
ACE	Ассоциированные органические соединения	23	+14,0	$\pm 45,9$
ACF	Полярные углеводороды	48	-1,06	$\pm 14,6$
AC	Полярные органические соединения (без ассоциированных соединений и углеводородов)	46	-1,18	$\pm 7,1$
AD	Неполярные органические соединения	90	-0,94	$\pm 13,2$
B	Неорганические соединения	25	+7,3	—

Пример 4.1. Вычислить энтальпию испарения ацетона $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ при температуре кипения по правилу Трутона.

Решение. По литературным данным для ацетона $T_{\text{к}} = 329,7 \text{ К}$ [23]. По уравнению (4.1):

$$L_{\text{исп. к}} = 21 \cdot 329,7 = 6923,7 \text{ кал/моль}$$

По литературным данным $L_{\text{исп. к}} = 6907 \text{ кал/моль}$ [23].

Погрешность расчета $\pm 0,20\%$.

Пример 4.2. Вычислить энтальпию испарения октана (C_8H_{18}) при температуре кипения по методу Джиаколоне.

Решение. По литературным данным для октана $T_{\text{кр}} = 569 \text{ К}$, $T_{\text{к}} = 399 \text{ К}$, $P_{\text{кр}} = 24,7 \text{ атм}$ [23, 25].

По уравнению (4.2):

$$L_{\text{исп. к}} = 1,987 \cdot 569 \cdot 399 \ln 24,7/(569 - 399) = 8502,0 \text{ кал/моль}$$

По литературным данным $L_{\text{исп. к}} = 8270 \text{ кал/моль}$ [23].

Погрешность расчета $\pm 2,8\%$.

Пример 4.3. Вычислить энтальпию испарения тексена $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2]$ при температуре кипения с использованием лиопарахора.

Решение. По литературным данным для гексена $T_k = 336,6$ К,
 $\rho_k = 0,634$ г/см³ [23], $M = 84,16$.

По табл. 4.2:

$$\begin{aligned} 6 \cdot (C) &= 6 \cdot (-1193) = -7158 \\ 12 \cdot (H) &= 12 \cdot 844,8 = 10137,6 \\ \text{Двойная связь} & \qquad \qquad 1670 \end{aligned}$$

$$\Lambda = 4649,6$$

По уравнению (4.3):

$$L_{\text{исп. к}} = \{(4649,6/84,16)[0,634 - 84,16/(82,06 \cdot 336,6)]\}^{1,25} = 91,2 \text{ кал/г}$$

По литературным данным $L_{\text{исп. к}} = 85,8$ кал/г [23].

Погрешность расчета +6,3%.

Пример 4.4. Вычислить энтальпию испарения нафталина ($C_{10}H_8$) при температуре кипения по модифицированному методу Клейна.

Решение. По литературным данным для нафталина $T_{\text{кр}} = 741$ К,
 $T_k = 491,2$ К, $\tau_k = 0,662$, $P_{\text{кр}} = 39,2$ атм [23].

По температуре кипения выбираем величину $K = 1,045$ и по уравнению (4.4) находим:

$$\begin{aligned} L_{\text{исп. к}} &= [1,987 \cdot 1,045 \cdot 491,2 \ln 39,2/(1 - 0,662)][1 - (0,662^3/39,2)]^{1/2} = \\ &= 10200 \text{ кал/моль} \end{aligned}$$

По литературным данным $L_{\text{исп. к}} = 10400$ кал/моль [25].

Погрешность расчета -2%.

Пример 4.5. Вычислить энтальпию испарения этана (C_2H_6) при 273 К (выше температуры кипения) и метилового спирта (CH_3OH) при 293 К (ниже температуры кипения) по методу температурной корреляции Уатсона.

Решение. По литературным данным для этана $T_{\text{кр}} = 305,5$ К,
 $T_k = 184,5$ К, $L_{\text{исп. к}} = 127$ кал/г, $\tau = 0,894$, $\tau_k = 0,604$; для метилового спирта $T_{\text{кр}} = 513$ К, $T_k = 337,9$ К, $\tau = 0,571$, $\tau_k = 0,659$, $L_{\text{исп. к}} = 284,5$ кал/г [23].

По уравнению (4.5) для этана при 273 К:

$$L_{\text{исп}} = 127 [(1 - 0,894)/(1 - 0,604)]^{0,38} = 78,9 \text{ кал/г}$$

По уравнению (4.5) получают величины $L_{\text{исп}}$ в кал/г или кал/моль в зависимости от единицы измерения, взятой по литературным данным для $L_{\text{исп. к}}$.

По литературным данным $L_{\text{исп}} = 75$ кал/г [25].

Погрешность расчета +6,7%.

По уравнению (4.5) для метилового спирта при 293 К:

$$L_{\text{исп}} = 284,5 [(1 - 0,571)/(1 - 0,659)]^{0,38} = 291,6 \text{ кал/г}$$

Пример 4.6. Вычислить энтальпию испарения жидкого пропана (C_3H_8) при 293 К (9 атм) по методу Хаггенмахера.

Решение. По литературным данным для пропана $T_k = 228,6$ К,
 $T_{\text{кр}} = 370,6$ К, $P_{\text{кр}} = 42$ атм, $L_{\text{исп. к}} = 4488$ кал/моль [28].

Давление пара [28]:

$$\begin{aligned} \text{при } T_2 &= 351,9 \text{ К} & P_2 &= 30 \text{ атм} \\ \text{при } T_1 &= 293,2 \text{ К} & P_1 &= 9 \text{ атм} \\ \text{при } T_k &= 228,6 \text{ К} & P_k &= 1 \text{ атм} \end{aligned}$$

$$\pi = 9/42 = 0,214; \tau = 293,2/370,6 = 0,798$$

По уравнению (4.10) находим величину A (для температур ниже 263 К):

$$A = 240 - 0,19(228,6 - 273) = 248$$

По уравнению (4.7) определяем величину B :

$$B = \frac{[351,9 - (273 - 248)] [293 - (273 - 248)]}{351,9 - 293} \lg \frac{30}{9} = 786,3$$

По уравнению (4.8):

$$Z = [1 - (0,214/0,798^2)]^{1/2} = 0,762$$

Подставив величины A, B, Z в уравнение (4.6), находим энтальпию испарения пропана при 293 К:

$$L_{\text{исп}} = 4,57 \cdot 293^2 \cdot 786,3 \cdot 0,762 / [293 - (273 - 248)]^2 = 3265 \text{ кал/моль}$$

По литературным данным $L_{\text{исп}} = 3763$ кал/моль [25].

Погрешность расчета — 14%.

Пример 4.7. Вычислить энтальпию испарения метилацетата ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) при температурах 273 и 339 К по методу Нарсимхана.

Решение. Молекулярная масса метилацетата 74,08. По литературным данным $T_{\text{к}} = 329,5$ К, $T_{\text{кр}} = 506,9$ К, $P_{\text{нр}} = 46,2$ атм [23, 25]. Следовательно $\tau_{\text{к}} = 0,651$, $\tau_{273} = 0,538$, $\tau_{339} = 0,67$.

По уравнению (4.11) находим:
при 273 К

$$L_{\text{исп}} = \frac{1,987 \cdot 506,9 \lg 46,2 (1 - 0,538)^{3/2}}{1,963 - 2,46 \cdot 0,651} = 112,2 \text{ кал/г}$$

при 339 К

$$L_{\text{исп}} = \frac{1,987 \cdot 506,9 \lg 46,2 (1 - 0,67)^{3/2}}{1,963 - 2,46 \cdot 0,651} = 93,7 \text{ кал/г}$$

По литературным данным при 273 К $L_{\text{исп}} = 114,0$ кал/г, при 339 К $L_{\text{исп}} = 98,1$ кал/г [23, 25].

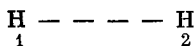
Погрешность расчета — 1,6% при 273 К и ∇ 4,7% при 339 К.

ЭНТАЛЬПИЯ, ЭНТРОПИЯ, СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГИББСА И АБСОЛЮТНАЯ ЭНТРОПИЯ

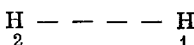
Методы расчета энтальпии ΔH_f° и свободной энергии образования Гиббса ΔG_f° представлены в табл. 5.1. Все они основаны на определении ΔH_f° и ΔG_f° путем суммирования соответствующих составляющих для газов. Энтальпию образования вещества в жидком состоянии можно получить путем вычитания энтальпии испарения вещества при заданной температуре (см. гл. 4). Свободную энергию образования жидкой фазы можно принять приближенно равной свободной энергии газовой фазы. Корреляционные величины при этом очень малы.

В табл. 5.2—5.11 даны составляющие для расчетов.

В соответствии с табл. 5.6 и 5.7 при определении ΔG_f° по методам Франклина и Соудерса необходима поправка в виде $RT \ln \sigma$. Число симметрии σ — это общее число конфигураций молекулы, являющихся идентичными при вращении молекулы по оси симметрии на 360° . Например, для молекулы H_2 , имеющей число симметрии 2, одна конфигурация



При вращении молекулы на 180° получится идентичная конфигурация



Таким образом, имеются две эквивалентные конфигурации и $\sigma = 2$. Для расчета энтропии образования органических соединений предложено несколько методов. Соудерс, Метьюз и Херд [2] разработали метод расчета энтропии образования соединений для углеводородов при 298 К на основе рассчитанных ими составляющих (табл. 5.7) с введением поправок на молекулярную симметрию $n = -RT \ln \sigma$ кал/(моль · К) и на оптические изомеры $m = K \ln \eta$ (где η — число оптических изомеров).

Поправка на симметрию зависит только от числа идентичных ориентаций молекул. Для этана и других насыщенных углеводородов нормального строения $\sigma = 2$. Для некоторых других соединений величина σ равна:

2-Метилпропан	3	Циклогексан	6
2,2-Диметилпропан	12	Метилциклогексан	4
Бутадиен	2	1,4-Диметилциклогексан	2
Пентин-1	1	Мезитилен	6
Антрацен	4	2,2,3,3-Тетраметилбутан	6

Сумма поправок n и m обычно не превышает 1—2 кал/(моль · К) и может не учитываться при приближенных расчетах.

Для температур, отличных от 298 К, по Соудерсу, Метьюзу и Херду, вносится поправка, рассчитываемая по табл. 5.8, 5.9.

Андерсон, Байер и Ватсон [10] предложили аддитивно-групповой метод расчета энтропий образования органических соединений при 298 К и 1 атм, причем введение поправок на симметрию и оптическую изомерию не требуется. Метод идентичен с методом Андерсона, Байера и Ватсона для расчета

теплоты образования; полученная погрешность меньше, чем при использовании метода Соудерса, Метьюза и Херда. Оба метода предназначаются для определения энтропии образования веществ в газообразном состоянии, но по методу Андерсона, Байера и Ватсона — см. уравнение (5.9) — возможно также вычисление абсолютной энтропии органических соединений в газообразном состоянии, если использовать аддитивные составляющие для S_{298}^0 по табл. 5.10. Это подтверждается приведенными в конце главы примерами расчета абсолютных энтропий. Анализ расчетов дан в табл. 5.12 и 5.13.

Для расчета энтальпии образования углеводородов рекомендуется метод Соудерса, Метьюза и Херда. Метод Франклина можно использовать для всех соединений, кроме углеводородов.

Для расчета свободной энергии образования лучшим методом является метод Соудерса, Метьюза и Херда. Метод Франклина дает в этом случае большую ошибку.

Точность расчетов энтропии близка к точности расчетов энтальпии образования по соответствующим методам (см. табл. 5.12).

Таблица 5.1

Методы вычисления энтальпии образования, свободной энергии образования Гиббса и энтропии образования

Параметр	Метод вычисления
$\Delta H_f^0_{298}$	1. Метод Оффермата [1, 2, 33—35]: $\Delta H_f^0_{298} = - \sum (\text{сумма составляющих связи}) + \sum (\text{сумма составляющих превращений элементов в стандартном газообразном состоянии}) + \sum (\text{энтальпии испарения или сублимации элементов, стандартное состояние которых жидкое или твердое}) \quad (5.1)$ Составляющие определяются по табл. 5.2
	2. Метод Франклина [1, 2]: $\Delta H_f^0_{298} = \sum (\text{сумма составляющих групп по табл. 5.3}) \quad (5.2)$
	3. Метод Андерсона, Байера и Ватсона [1, 2, 10, 36]: $\Delta H_f^0_{298} = \sum (\text{сумма составляющих по табл. 5.4}) \quad (5.3)$
	4. Метод Соудерса, Метьюза и Херда [1, 2]: $\Delta H_f^0_{298} = \sum (\text{сумма составляющих по табл. 5.5}) \quad (5.4)$
$\Delta G_f^0_{298}$	1. Метод Франклина [1, 2]: $\Delta G_f^0_{298} = \sum (\text{сумма групповых составляющих по табл. 5.6}) \quad (5.5)$
	2. Метод Соудерса, Метьюза и Херда [1, 2]: $\Delta G_f^0_{298} = \Delta H_f^0_{298} - (298/1000) \Delta S_f^0_{298} \quad (5.6)$ <p>Величина $\Delta H_f^0_{298}$ вычисляется по уравнению (5.4), а $\Delta S_f^0_{298}$ — по сумме составляющих (табл. 5.7).</p>
$\Delta S_f^0_{298}$	1. Метод Соудерса, Метьюза и Херда [1, 2]: $\Delta S_f^0_{298} = \sum (\text{сумма составляющих по табл. 5.7}) \quad (5.7)$

Параметр

Метод вычисления

2. Метод Соудерса, Метьюза и Херда для температур, отличных от 298 К [2]:

$$\Delta S_f^0 T = \Delta S_f^0_{298} + \left[\int_{298}^T \sum \left(\frac{c_p \text{ колеб}}{T} \right) dT - \frac{n_a}{2} \int_{298}^T \left(\frac{c_p \text{ H}_2}{T} \right) dT - \right. \\ \left. - m_a \int_{298}^T \left(\frac{c_p \text{ C}}{T} \right) dT \right]_{\text{III}} + \left[\int_{298}^T \sum \left(\frac{c_p \text{ вращ}}{T} \right) dT \right]_{\text{IV}} + \\ + 4R \ln \frac{T}{298,16} \quad (5.8)$$

где n_a — число атомов водорода в молекуле; m_a — число атомов углерода в молекуле.

Величину $\Delta S_f^0_{298}$ находят по табл. 5.7, интеграл III — по табл. 5.8, интеграл IV — по табл. 5.9, величину $4R \ln (T/298,16)$ — по табл. 5.9.

3. Метод Андерсона, Байера и Ватсона [1, 37]:

$$\Delta S_f^0_{298} = S^0_{298} - m_a S^0_{\text{C}} - \frac{n_a}{2} S^0_{\text{H}_2} - \frac{p}{2} S^0_{\text{N}_2} - \\ - \frac{q}{2} S^0_{\text{O}_2} - \frac{r}{2} S^0_{\text{X}} - t S^0_{\text{S}} \quad (5.9)$$

где q — число атомов кислорода; p — число атомов азота; t — число атомов серы; r — число атомов элементов X.

Величину абсолютной энтропии соединения S^0_{298} находят по табл. 5.10, величины энтропий элементов — по табл. 5.11.

Условные обозначения

S^0_{298} — стандартная абсолютная энтропия вещества в газообразном состоянии, кал/(моль · К);

$\Delta G^0_{f, 298}$ — стандартная свободная энергия образования Гиббса вещества в газообразном состоянии, ккал/моль;

$\Delta H^0_{f, 298}$ — стандартная энтальпия образования вещества в газообразном состоянии, ккал/моль;

$\Delta S^0_{f, 298}$ — стандартная энтропия образования вещества в газообразном состоянии, кал/(моль · К).

Таблица 5.2

Составляющие для расчета $\Delta H^0_{f, 298}$ по методу Оффермата [2]

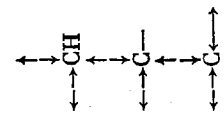
Связь	Жидкость	Составляющая, ккал/моль
C—C		69,3
C—H		88,5

Связь	Жидкость	Составляющая, ккал/моль
C=C		106,4
C≡C		140,9
C—Cl		69,3
C—Br		57,8
C—F		92,8
C—I		47,8
C—N		73,6
C—O		78,4
C—S		56,7
C=O	Формальдегид	149,9
C=O	Высшие альдегиды	153,6
C=O	Кетоны	164,2
COOH	Кислоты	360
$\begin{array}{c} \text{—C—O—C—} \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{I} \end{array}$	Эфиры	327
C≡N	Нитрилы	185,3
F—F	Фториды	36,4
Br—Br	Бромиды	46,4
Cl—Cl	Хлориды	58,0
I—I	Иодиды	36,5
H—H	Водород	104,2
H—F	Фтористый водород	134,5
N—N	Азот	60,0
Si—Si	Кремний	44,0
S	Сера	50,3
O—O	Кислород и ангидриды	33,1
N—H	Амины	88,0
O—H	Спирты, вода, кислоты	110,6
Si—H	Кремнийорганические соединения	77,8
S—H	Меркаптаны	81,1
Резонансные составляющие		
	Бензол	51,3
	Нафталин	123,4
	Диалкилкарбонаты	29,4
	Фурфурол	27,0
	Ацетофенон	48,4
	Окись углерода	71,5
	Двуокись углерода	44,4
Стандартные превращения		
	H ₂ (г) → 2H (г)	104,2
	O ₂ (г) → 2O (г)	113,3
	F ₂ (г) → 2F (г)	36,4
	Cl ₂ (г) → 2Cl (г)	58,0
	Br ₂ (г) → 2Br (г)	46,4
	I ₂ (г) → 2I (г)	36,5
	S (с) * (ромбическая) → S (г)	533
	N ₂ (г) → 2N (г)	225,6
	C (с) * (графит) → C (г)	135,8
	I ₂ (с) * → 2I (г)	14,9

* (с) — кристаллическое состояние

Составляющие для расчета $\Delta H_f^{0/298}$ по методу Франклина (в ккал/моль) [2]

Группы	Температура, К									
	0	298	400	500	600	800	1000	1200	1500	
$\begin{array}{l} -\text{CH}_3 \\ -\text{CH}_2- \\ -\text{CH}- \\ \end{array}$	-8,26 -3,673 0,18	-10,12 -4,926 -1,09	-10,17 -5,223 -1,17	-11,22 -5,465 -1,12	-11,64 -5,648 -1,05	-12,27 -5,874 -0,08	-12,64 -5,941 -0,50	-12,82 -5,886 -0,12	-12,87 -5,692 0,33	
$\begin{array}{l} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	1,74	0,80	1,07	1,45	1,89	2,77	3,60	4,38	5,34	
$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{C=} \\ \text{H}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \end{array}$	7,26 16,73	6,25 15,00	5,88 14,47	5,57 14,01	5,30 13,62	4,88 13,03	4,60 12,67	4,44 12,50	4,31 12,39	
$\begin{array}{l} \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \text{ (транс-)} \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \text{ (цис-)} \\ \end{array}$	19,03 20,31	17,83 18,88	17,57 18,42	17,37 18,07	17,17 17,77	16,92 17,37	16,82 17,14	16,83 17,09	16,92 17,12	
$\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \end{array}$	18,20	16,89	16,68	16,53	16,40	16,23	16,16	16,24	16,39	
$\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	21,40	20,19	20,10	20,08	20,07	20,43	20,24	20,44	20,75	
$\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \diagdown \\ \end{array}$	25,08	24,57	24,74	24,88	25,06	25,38	25,76	26,2	26,9	
$\begin{array}{l} =\text{C}=\text{C} \\ \equiv \text{CH} \\ -\text{C}\equiv \end{array}$	33,0 27,16 27,12	33,42 27,10 27,34	33,59 27,07 27,42	33,71 27,02 27,48	33,82 26,96 27,50	33,95 26,81 27,53	34,03 26,65 27,49	34,06 26,50 27,51	34,06 26,27 27,46	



Циклоарифмовое кольцо:

C_6	4,00	3,30	3,09	2,92	2,79	2,59	2,47	2,42	2,40
C_5	6,72	5,57	5,59	5,63	5,62	5,72	5,85	5,99	6,14
C_4	18,8	12,65	4,33	4,28	4,27	4,56	4,16	3,51	—
C_3	24,4	4,3	9,81	9,64	9,48	9,25	9,12	9,06	9,05
		12,04	12,11	12,16	12,17	12,27	12,43	12,59	12,66
	4,10	—0,45	—1,43	—1,67	—1,96	—2,12	—1,86	—1,41	—0,52
	6,72	5,68	4,94	4,28	3,74	3,00	2,57	2,22	1,96
	18,8	18,4	18,0	17,6	17,0	16,4	15,6	15,2	14,4
	24,4	24,22	23,87	23,58	23,33	22,89	22,50	22,15	21,60

Поправки для насыщенных цепей

Боковая этильная цепь	1,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Три соседние группы СН	1,6	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Соседние группы С и СН	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,3
Соседние четвертичные С	5,0	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
Четвертичные С, не примыкающие к концевой метильной группе	2,1	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7

Поправки для радикалов-заместителей на ароматических кольцах

1,2-Диметил или 1,3-метилэтил	0,1	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
1,2-Метилэтил или 1,2,3-триметил	0,9	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	0,6
—ОН (первичная)	—40,1	—41,9	—41,9	—42,2	—42,2	—42,2	—40,6	—40,6	0,6
—ОН (вторичная)	—43,1	—44,9	—44,9	—44,6	—44,6	—44,6	—41,4	—41,4	0,6
—ОН (третичная)	—46,9	—49,2	—49,2	—48,9	—48,9	—48,9	—44,4	—44,4	0,6
—ОН (фенол)	—44,0	—46,9	—46,9	—45,6	—45,6	—45,6	—39,9	—39,9	0,6

Групповые составляющие для расчета $\Delta H_{f, 298}^0$ по методу Андерсона, Байера и Ватсона (в ккал/моль) [2]

Группа		Составляющая основной группы
Метан		-17,9
Циклопентан		-24,4
Бензол		18,1
Нафталин		35,4
Метиламин		-7,1
Диметиламин		-7,8
Триметиламин		-10,9
Диметилвый эфир		-46,0
Формаид		-49,5
		Составляющая первичного метильного замещения
Метан		-2,2
Циклопентан:		
первое замещение вне кольца		-5,2
второе замещение		
орто-		-12,2
мета-		-8,4
пара-		-7,1
третье замещение		-7,0
увеличение кольца		-9,3
Бензол и нафталин:		
первое замещение вне кольца		-4,5
второе замещение		
орто-		-6,3
мета-		-6,5
пара-		-8
Метиламин		-5,7
Диметиламин		-6,3
Триметиламин		-4,1
Формаид (замещение при углеродном атоме)		-9,0
A	B	Составляющая вторичного метильного замещения
1	1	-4,5
1	2	-5,2
1	3	-5,5
1	4	-5,0
1	5	-6,1
2	1	-6,6
2	2	-6,8
2	3	-6,8
2	4	-5,1
2	5	-5,8
3	1	-8,1
3	2	-8,0
3	3	-6,9

A	B	Составляющая вторичного метильного замещения	
3 3 1	4 5 —O— (в эфирах)	—5,7 —9,2 —7,0	
		Составляющая замещения H в OH-группе при образовании сложного эфира 9,5	
A	Тип связи	B	Составляющая двойных и тройных связей
1 1 1 2 2 2 2 3	= = = = =(цис-) =(транс-) = =	1 2 3 2 2 3 3	32,8 30,0 28,2 28,0 28,4 26,5 26,7 25,5
Поправка на каждую пару сопряженных двойных связей:			—3,8
1 1 2	≡ ≡ ≡	1 2 2	74,4 69,1 65,1
Поправка на двойную связь, смежную с ароматическим кольцом			—5,1
Группа		Составляющая замещения метильной группы на неуглеводородную	
—OH (насыщенная или мета-, пара-положения) —OH (орто-положение) —NO ₂ —CN —Cl (для первого атома хлора при углеводе) —Cl (для каждого последующего атома хлора при углеводе) —Br —F —I =O (альдегиды) =O (кетоны) —COOH —SH —C ₆ H ₅ —NH ₂		—32,7 —47,7 1,2 39,0 0 4,5 10 —35,0 24,8 —12,9 —13,2 —87,0 15,8 32,3 12,3	

Метод пояснен примером расчета $\Delta H_{f,298}^0$ для 2,2,4-триметилпентана:

Основная группа CH_4	-17,9
Первичное метильное замещение	-2,2
Вторичное метильное замещение типа $A = 1, B = 1$	-4,5
Вторичное метильное замещение типа $A = 1, B = 2$	-5,2.2
Вторичное метильное замещение типа $A = 2, B = 2$	-6,8.2
Вторичное метильное замещение типа $A = 3, B = 2$	-8,0

$$\Delta H_{f,298}^0 = -56,6 \text{ ккал/моль}$$

См. также примечание к табл. 5.10.

Т а б л и ц а 5.5

Составляющие для расчета $\Delta H_{f,298}^0$ по методу Соудерса, Метьюза и Херда (в ккал/моль) [2]

Группа	Первичная составляющая			
	насыщенные углеводороды	шестициленные нафтеновые кольца	пятициленные нафтеновые кольца	ароматическое кольцо
$-\text{CH}_3$	-10,05			
$-\text{CH}_2-$	-4,96	-4,91	-3,68	
$-\text{CH}$				
второй углерод *	-1,57	-1,53	-1,63	
третий углерод *	-0,83			
$-\text{C}-$				
второй углерод *	-0,85	0,85 **	0,85 **	
третий углерод *	2,45			
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$	5,80			
$\text{H}-\text{C}=\text{C}^{3*}$	9,28	9,20	9,57	3,33
$\text{H}-\text{C}=(\text{транс})$	8,70			
$-\text{C}=\text{C}$	10,84	10,75 **	11,10 **	5,48
$=\text{C}=\text{C}$	34,09			
$\text{HC}\equiv\text{C}$	27,04			
$-\text{C}\equiv\text{C}$	27,65			

* Положение группы в самой длинной цепи насыщенного углеводорода.

** Величины менее достоверны.

** В случае, когда группа находится в *цис*-положении или когда отсутствует *цис-транс*-эффект.

Группа	Поправка на сопряжение и соседнее расположение группы *
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ =\text{C}-\text{C}= \end{array}$	-3,28
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ =\text{C}-\text{C}= \end{array}$	-4,45
$=\text{C}-\text{C}=$	-2,10
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ =\text{C}-\text{C}= \end{array}$ <p>(пятичленное нафталиновое кольцо)</p>	-2,88
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ =\text{C}-\text{C}= \end{array}$ <p>(шестишленное нафталиновое кольцо)</p>	-1,76
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{R} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}-\text{H} \end{array}$	-2,01
<p>Каждая пара орто-групп в ароматических соединениях</p>	0,69
<p>Этиленовая боковая цепь в углеводородах</p>	0,88
$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	0,75
$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \end{array}$	2,39
$\begin{array}{c} \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	2,30
$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	4,61
$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}=\text{C}- \\ \quad \end{array}$	2,61

* Добавляется к исходной составляющей при наличии такой группы.

Групповые составляющие для расчета ΔG_f^0 по методу Франклина (в ккал/моль) [1]

Группа	Температура, К										
	0	298	400	500	600	800	1000	1200	1500		
$\begin{array}{c} -\text{CH}_3 \\ -\text{CH}_2- \end{array}$	-8,26 -3,67	-4,14 2,04	-2,00 4,479	0,24 6,934	2,57 9,428	7,4 14,484	12,38 19,579	17,40 24,668	24,96 32,331		
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}- \\ \end{array}$	0,18	7,46	10,39	13,26	16,15	21,86	27,45	33,02	40,96		
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	1,74	11,44	15,00	18,45	21,82	28,36	34,60	40,71	49,71		
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \end{array}$	7,26 16,73	7,94 19,13	8,57 20,61	9,97 22,21	10,04 23,89	11,69 27,41	13,44 31,05	12,22 34,75	17,93 40,32		
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}=\text{C}- \\ \quad \\ \quad \text{H} \end{array}$ (транс-)	19,03	23,19	25,03	26,93	28,86	32,80	36,79	40,79	46,82		
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}- \\ \quad \\ \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ (цис-)	20,32	23,92	25,68	27,56	29,49	33,48	37,52	41,60	47,79		
$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	18,20	22,45	24,36	26,31	28,28	32,28	36,28	40,30	46,36		
$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{H} \end{array}$	21,40	26,69	28,88	31,40	33,22	37,74	42,11	46,46	52,93		

Группа	Температура, К									
	0	298	400	500	600	800	1000	1200	1500	
$\diagup \text{C}=\text{C} \diagdown$	25,08	32,26	34,80	37,36	39,86	44,78	49,52	54,2 *	61,2 *	
$\equiv \text{C} \equiv$	33,0	32,09	31,61	31,08	30,56	29,44	28,25	27,46	25,43	
$\equiv \text{HC} \equiv$	27,46	24,8	24,01	23,26	22,50	21,04	19,61	18,22	16,47	
$-\text{C} \equiv$	27,12	25,65	26,28	24,72	24,19	23,07	21,96	20,84	19,19	
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}$	4,0	4,84	5,50	6,13	6,78	8,15	9,56	10,97	13,11	
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} - \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \leftrightarrow \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \leftrightarrow \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}$	5,76	8,76	9,34	10,23	11,18	13,08	14,76	16,59	19,23	
$\begin{array}{c} \leftrightarrow \\ \leftrightarrow \end{array} \text{CH}_2$	5,29	5,43	5,80	6,49	7,28	8,05	9,18	10,95	12,29	
$\begin{array}{c} \leftrightarrow \\ \leftrightarrow \end{array} \text{C} - \text{H}$	11,3	13,17	14,47	15,26	16,44	18,75	21,14	23,56	27,19	
Циклопарафиновое кольцо:	12,65	16,36	17,70	19,15	20,55	23,29	26,06	28,74	32,72	
C_6	1,10	-6,35	-7,98	-9,61	-11,58	-14,50	-17,85	-20,60	-26,03	
C_5	6,72	2,66	-5,58	-8,06	-10,52	-15,25	-19,59	-24,02	-30,50	
C_4	18,8	8,0	4,0	0	-4,0	-6,0	-12,8	16,4	-25,2	
C_3	24,4	14,51	11,33	8,21	5,06	-0,91	-6,82	-12,60	-21,36	
Боковая этильная цепь	1,5				0,7					
Три соседние группы СН	4,6				2,1					
Соседние С и Н	2,5				3,6					
Четверичный углерод	5,0	5,8	5,9	6,1	6,3	6,5	7,0			
Четверичный углерод, не связанный с конечной метильной группой	2,1				1,0					

Поправки для насыщенных цепей

Поправки для радикалов-заместителей на ароматических кольцах

Замещение 1,2
 Замещение 1,3
 Замещение 1,2,3

	0,9					0,5		
						-0,7		
						1,0		

Поправки на симметрию при замещении

-OH (первичная)	-40,4	-36,6	-31,1	-24,0
-OH (вторичная)	-43,4	-42,4	-37,4	-33,6
-OH (третичная)	46,9	-44,7	-37,1	-31,4
-OH (фенол)	-44,0	-39,9	-31,1	-23,2
$\text{H}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{O}$	-32,7	-27,9	-21,7	-13,5
$\text{>C}=\text{O}$	-30,6	-28,0	-25,9	-22,6
$\text{O}=\text{C}-\text{OH}$	-93,4	-87,4	-79,6	-70,9
$\text{O}=\text{C}-\text{O}$ (сложные эфиры)		-74,6		
$\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (простые эфиры)		-23,8		
$\text{O}-\text{C}=\text{O}$		-93,6		
$\text{O}-\text{C}=\text{O}$		-6,4		
$\text{O}-\text{C}=\text{O}$		3,4		
$\text{O}-\text{C}=\text{O}$		10,6		

$\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (ароматические амины)

$\text{O}-\text{C}=\text{O}$
 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$
 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$
 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$

* Величины менее достоверны.

Таблица 5.8
Колебательные групповые составляющие ΔS_f^0 [в кал/(моль·К)] — интеграл III в уравнении (5.8) [2]

Температура, °K	Насыщенные углеводороды				Ненасыщенные углеводороды				Углеводороды ацетиленового ряда		Циклопарафины		Ароматические углеводороды	
	-CH ₃	-CH ₂ -	-CH-	-C-	H ₂ C=	HC≡	-C≡	=C=	HC≡	-C≡	-CH ₂ -*	-CH ₂ **	HC≡	-C≡
300	-0,068	-0,040	-0,004	0,037	-0,047	-0,016	0,024	0,010	-0,023	0,008	-0,044	-0,037	-0,022	0,017
400	-3,158	-1,693	-0,062	1,905	-2,225	-0,717	1,046	0,447	-1,104	0,372	-1,826	-1,657	-0,998	0,823
500	-5,425	-2,778	0,070	3,493	-3,815	-1,169	1,859	0,733	-1,960	0,593	-3,020	-2,704	-1,670	1,466
600	-7,087	-3,507	0,301	4,851	-6,026	-1,469	2,530	0,919	-2,684	0,724	-3,841	-3,395	-2,154	2,003
700	-8,365	-4,017	0,576	6,026	-5,986	-1,676	3,097	1,035	-3,314	0,795	-4,427	-3,869	-2,525	2,459
800	-9,370	-4,370	0,868	7,054	-6,768	-1,822	3,588	1,106	-3,870	0,857	-4,852	-4,197	-2,815	2,852
900	-10,177	-4,628	1,165	7,966	-7,418	-1,928	4,020	1,152	-4,364	0,874	-5,167	-4,425	-3,047	3,199
1000	-10,837	-4,809	1,460	8,784	-7,966	-2,003	4,406	1,183	-4,805	0,878	-5,400	-4,582	-3,236	3,508
1100	-11,381	-4,934	1,752	9,527	-8,433	-2,052	4,753	1,205	-5,200	0,876	-5,572	-4,684	-3,391	3,787
1200	-11,842	-5,022	2,034	10,207	-8,841	-2,086	5,076	1,221	-5,558	0,871	-5,702	-4,752	-3,522	4,041
1300	-12,240	-5,083	2,303	10,833	-9,203	-2,109	5,373	1,232	-5,886	0,862	-5,803	-4,798	-3,635	4,272
1400	-12,585	-5,122	2,562	11,412	-9,525	-2,124	5,650	1,239	-6,187	0,852	-5,878	-4,825	-3,733	4,484
1500	-12,891	-5,149	2,809	11,948	-9,817	-2,135	5,906	1,240	-6,467	0,839	-5,939	-4,841	-3,820	4,678
2000	-14,069	-5,210	3,869	14,166	-10,992	-2,173	6,948	1,206	-7,647	0,758	-6,120	-4,801	-4,172	5,468

* Пятичленное кольцо.

** Шестичленное кольцо.

Групповые составляющие ΔS_f^0 , обусловленные внутренним вращением
[в кал/(моль · К)] — интеграл IV в уравнении (5.8) [2]

Температура, К	I —CH ₂ —CH ₂ —	II CH ₂ —CH ₂ —	III R—CH—	IV R—C—	V _a R—CH=	V _b —R—CH=	VI =CH—CH=	VII =C—C=	VIII R—C=	$4R \ln(T/298,16)$
300	0,020	0,013	0,013	0,012	0,013	0,008	0,018	0,006	0,013	0,049
400	0,858	0,631	0,635	0,614	0,572	0,355	0,936	0,252	0,631	2,335
500	1,459	1,107	1,118	1,107	0,960	0,606	1,635	0,402	1,085	4,108
600	1,869	1,475	1,519	1,509	1,247	0,804	2,148	0,499	1,425	5,557
700	2,179	1,765	1,815	1,837	1,470	0,967	2,542	0,566	1,691	6,781
800	2,422	1,999	2,052	2,108	1,650	1,106	2,854	0,614	1,904	7,842
900	2,617	2,192	2,248	2,333	1,802	1,228	3,110	0,653	2,080	8,778
1000	2,781	2,355	2,415	2,525	1,932	1,335	3,324	0,686	2,229	9,615
1100	2,921	2,495	2,558	2,688	2,046	1,432	3,506	0,713	2,358	10,373
1200	3,042	2,617	2,683	2,830	2,147	1,520	3,665	0,737	2,471	11,064
1300	3,148	2,725	2,793	2,955	2,238	1,600	3,804	0,757	2,571	11,700
1400	3,242	2,822	2,892	3,066	2,321	1,675	3,927	0,774	2,663	12,289
1500	3,327	2,909	2,981	3,161	2,397	1,744	4,037	0,790	2,746	12,837
2000	3,659	3,255	3,231	3,523	2,705	2,031	4,455	0,846	3,076	15,123

Таблица 5.10

Групповые составляющие S_{298}^0 в методе Андерсона, Байера и Ватсона
[в кал/(моль · К)] [2]

Группа	Составляющая основных групп
Метан	44,5
Циклопентан	70,7
Бензол	64,4
Нафталин	80,7
Метиламин	57,7
Диметиламин	65,5
Диметиловый эфир	63,7
Составляющая первичного метильного замещения	
Метан	10,4
Циклопентан:	
первое замещение вне кольца	11,5
увеличение кольца	0,7
Бензол и нафталины:	
первое замещение вне кольца	12,0
второе замещение	
орто-	8,1
мета-	9,2
пара-	7,8
третье замещение симметричное	8,0

А	В	Составляющая вторичного метильного замещения
1	1	9,8
1	2	9,2
1	3	9,5
1	4	11,0
1	5	10,0
2	1	5,8
2	2	7,0
2	3	6,3
2	4	6,0
2	5	2,7
3	1	2,7
3	2	4,8
3	3	5,8
3	4	1,7
3	5	1,3
1	—0—	14,4 (сложные и простые эфиры)
		16,7 (замещение водорода при образовании сложных эфиров)

А	Тип связи	В	Составляющая двойных и тройных связей
1	=	1	-2,1
1	=	2	0,8
1	=	3	2,2
2	=	2	-0,9
2	=(цис-)	2	-0,6
2	=(транс-)	2	-1,2
2	=	3	1,6
Поправка на каждую пару сопряженных двойных связей			-10,4
1	≡	1	-6,8
1	≡	2	-7,8
2	≡	2	-6,3
Поправка на двойную связь, примыкающую к ароматическому кольцу			-4,3

Группа	Составляющая замещения метильной группы на неуглеводородную	Группа	Составляющая замещения метильной группы на неуглеводородную
—ОН (насыщенные или мета- и пара-положения)	2,6	—NO ₂ —CN	2,0 13,1

Группа	Составляющая замещения метильной группы на неуглеводородную	Группа	Составляющая замещения метильной группы на неуглеводородную
-Cl	0,0 *	=O (в кетонах)	-2,4
-Br	3,0 *	-COOH	15,4
-F	-1,0 *	-SH	5,2
-I	5,0 *	-C ₆ H ₅	21,7
=O (в альдегидах)	-12,3	-NH ₂	-4,8

* К расчетным значениям галогенных составляющих энтропии для метильных производных следует прибавить 1,0. Например, для хлорметана: 44,5 (основная составляющая) + 10,4 (первичное замещение) + 0,0 (замена CH₃ на Cl) + 1,0 = 55,9 кал/(моль · К).

Примечание. При пользовании табл. 5.10 и 5.4 каждое соединение рассматривается как состоящее из основной группы (метан, бензол и т. д.), модифицированной добавлением других групп. Первое замещение атома водорода в основной группе является первичным метильным замещением. Последующие замещения водородов в основной группе или в первичной замещающей группе называются вторичными метильными замещениями. Добавки на все вторичные замещения определяются следующим образом: буквой *A* обозначен углеродный атом, у которого делается замещение, а буквой *B* — углеродный атом, смежный (слева) с *A*. Величины же *A* и *B* определяются так:

Группа -CH ₃	-CH ₂ -	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{C} \\ \end{array}$	C (в бензольном или нафталиновом) кольцах
Значение <i>A</i> или <i>B</i>	1	2	3	4	5

Таблица 5.11

Значения абсолютных энтропий элементов S_{298}^0

Элемент	Стандартное состояние	Энтропия, кал/(моль · К)
Углерод	Графит	1,361
Бром	Идеальный газ	58,639
Хлор	» »	53,286
Фтор	» »	48,600
Водород	» »	31,211
Иод	» »	62,280
Иод	Кристалл	27,900
Азот	Идеальный газ	45,767
Кислород	» »	49,003
Фосфор	P ₂ , идеальный газ	52,130
Сера	S, идеальный газ	40,085
Сера	S ₂ , идеальный газ	54,411
Сера	Ромбический кристалл	7,620

Погрешности расчетов энтальпии образования [15]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
<i>Метод Обфермата</i>				
AC	Полярные органические соединения	58	-3,7	$\pm 18,5$
ACF	Полярные органические соединения (без ассоциированных)	48	-0,7	$\pm 12,2$
AD	Неполярные органические соединения	46	+4,3	$\pm 11,6$
<i>Метод Франклина</i>				
AC	Полярные органические соединения	61	+0,11	$\pm 7,6$
ACF	Полярные углеводороды	34	+0,09	$\pm 1,5$
AD	Неполярные органические соединения	44	+0,4	$\pm 1,4$
<i>Метод Андерсона, Байера и Ватсона</i>				
AC	Полярные органические соединения	68	-0,14	$\pm 12,5$
ACF	Полярные углеводороды	33	-0,11	$\pm 11,8$
AD	Неполярные органические соединения	47	+1,44	$\pm 7,8$
<i>Метод Соудерса, Метьюза и Херда *</i>				
ACF	Полярные углеводороды	34	-0,19	$\pm 1,64$
ADF	Неполярные углеводороды	45	+0,4	$\pm 1,87$

* Только для углеводов.

Погрешности расчетов свободной энергии образования Гиббса [15]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
<i>Метод Франклина</i>				
AC	Полярные органические соединения	51	+0,23	$\pm 7,9$
ACF	Полярные углеводороды	34	+0,32	$\pm 2,9$
AD	Неполярные органические соединения	41	-0,15	$\pm 1,3$
<i>Метод Соудерса, Метьюза и Херда *</i>				
ACF	Полярные углеводороды	38	-0,81	$\pm 4,85$
ADF	Неполярные углеводороды	42	-0,10	$\pm 1,21$

* Только для углеводов.

Пример 5.1. Вычислить по методу Андерсона, Байера и Ватсона стандартную энтальпию образования пропилового спирта (C_3H_7OH) как идеального газа при 298 К.

Решение. По табл. 5.4:

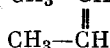
Основная группа CH_4	-17,9
Первичное метильное замещение	-2,2
Вторичное метильное замещение типа $A = 1, B = 1$	-4,5
Вторичное метильное замещение типа $A = 1, B = 2$	-5,2
Замещение группы $-CH_3$ на группу $-OH$	-32,7

Таким образом, $\Delta H_f^{298} = -62,5$ ккал/моль. Экспериментальное значение равно $-62,2$ ккал/моль [23].

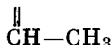
Погрешность расчета $+0,5\%$.

Пример 5.2. Вычислить по методу Соудерса, Метьюза и Херда стандартную энтальпию образования и свободную энергию образования Гиббса бутена-2 ($CH_3-CH=CH-CH_3$) при 298 К.

Решение. Бутен-2 имеет две формы — *цис*-форма CH_3-CH и *транс*-



форма CH_3-CH



По табл. 5.5:

	<i>Цис</i> -форма	<i>Транс</i> -форма
$2 \cdot (-CH_3)$	$2 \cdot (-10,05) = -20,10$	$2 \cdot (-10,05) = -20,10$
$2 \cdot (HC=)$	$2 \cdot 9,28 = 18,56$	$2 \cdot 8,70 = 17,40$
	<hr/>	<hr/>
	$\Delta H_f^0_{298} = -1,54$ ккал/моль	$\Delta H_f^0_{298} = -2,70$ ккал/моль

По литературным данным $\Delta H_f^0_{298} = -1,67$ ккал/моль, $\Delta H_f^0_{298} = -2,67$ ккал/моль [39]. Погрешность расчета для *цис*-формы $-7,8\%$, для *транс*-формы $+1,1\%$.

Для расчета свободной энергии образования Гиббса находим по табл. 5.7 энтропию образования при 298 К с учетом поправки на симметрию ($\sigma = 2$) и числа оптических изомеров ($\eta = 1$):

	<i>Цис</i> -форма	<i>Транс</i> -форма
$2 \cdot (-CH_3)$	$2 \cdot (-19,66) = -39,32$	$2 \cdot (-19,66) = -39,32$
$2 \cdot (HC-)$	$2 \cdot (-8,61) = -17,22$	$2 \cdot (-9,28) = -18,56$
\parallel		
$-R \lg \sigma$	-1,38	-1,38
	<hr/>	<hr/>
	$\Delta S_f^0_{298} = -57,92$ ккал/моль	$\Delta S_f^0_{298} = -59,26$ ккал/моль

Для *цис*-формы по уравнению (5.6) находим

$$\Delta G_f^0_{298} = -1,54 - 298 \cdot (-57,92/1000) = 16,76 \text{ ккал/моль}$$

для транс-формы:

$$\Delta G_{f, 298}^0 = -2,70 - 298 \cdot (-59,26/1000) = 15,1 \text{ ккал/моль}$$

По литературным данным: $\Delta G_{f, 298}^0 = 15,74$ ккал/моль, $\Delta G_{f, 298}^0 = 15,05$ ккал/моль [39].

Погрешность расчета для *цис*-формы $\pm 6,4\%$, для *транс*-формы $\pm 0,3\%$.
Пример 5.3. Вычислить по методу Соудерса, Метьюза и Херда энтропию образования бутена-2 (*транс*-изомера C_4H_8) при 800 К.

Решение. По табл. 5.7 находим:

$$\begin{aligned} 2 \cdot (-CH_3) &= 2 \cdot (-19,66) = -39,32 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)} \\ 2 \cdot (HC=) &= 2 \cdot (-9,28) = -18,56 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)} \end{aligned}$$

Для данного случая $\sigma = 2$, $\eta = 1$

$$\begin{aligned} -R \ln 2 &= -1,38 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)} \\ +R \ln 1 &= 0 \end{aligned}$$

Следовательно, сумма составляющих $-59,26$ кал/(моль \cdot К).

Для определения $\Delta S_{f, 800}^0$ из табл. 5.8 имеем:

$$\begin{aligned} 2 \cdot (-CH_3) &= 2 \cdot (-9,370) = -18,740 \\ 2 \cdot (HC=) &= 2 \cdot (-1,822) = -3,644 \end{aligned}$$

$$\Delta S_{f, 800}^0 = -22,384$$

Из табл. 5.9 для $2 \cdot (R-CH=)$ по группе V6 находим:

$$2 \cdot 1,106 = 2,212 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}$$

По табл. 5.9 для $4R \ln (T/298,16)$ имеем: $+7,84$ кал/(моль \cdot К). Тогда

$$\Delta S_{f, 800}^0 = -59,26 - 22,384 + 2,212 + 7,84 = -71,59 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}$$

По литературным данным $\Delta S_{f, 800}^0 = -70,4$ кал/(моль \cdot К) [23].

Погрешность расчета $\pm 1,7\%$.

Пример 5.4. Вычислить по методу Андерсона, Байера и Ватсона стандартную абсолютную энтропию при 298 К *транс*-формы бутена-2 и изооктана (2,2,4-триметилпентана).

Решение. Групповые составляющие для *транс*-формы бутена-2 находим по табл. 5.10. Имеем:

Основная группа—метан	44,5
Первичное метильное замещение	10,4
Вторичное метильное замещение $A = 1$, $B = 1$	9,8
Вторичное метильное замещение $A = 1$, $B = 2$	9,2
Образование двойной связи $A = 2$, <i>транс</i> - $B = 2$	-1,2

$$S_{f, 298}^0 = 72,7 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}$$

По литературным данным $S_{298}^0 = 70,86$ кал/(моль \cdot К) [39].

Погрешность расчета $+2,9\%$.

Групповые составляющие для изооктана находим по табл. 5.10. Имеем:

Основная группа—метан	44,5
Первичное метильное замещение	10,4
Вторичное метильное замещение $A=1, B=1$	9,8
Вторичное метильное замещение $A=1, B=2$	9,2
Вторичное метильное замещение $A=1, B=2$	9,2
Вторичное замещение к четвертому атому углерода $A=2, B=2$	7,0
Вторичное метильное замещение к второму атому углерода $A=2, B=1$	5,8
Такое же второе замещение	5,8

$$S_{298}^0 = 101,7 \text{ кал/}(\text{моль} \cdot \text{К})$$

По литературным данным $S_{298}^0 = 101,15 \text{ кал/}(\text{моль} \cdot \text{К})$ [39].
Погрешность расчета $\pm 0,5\%$.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

В главе рассматриваются некоторые методы расчета теплоемкости, перечисленные в табл. 6.1.

В методе Шоу — Брайта теплоемкость коррелируется с величинами парахора (P_{ch}) и мольной рефракции (R_D):

$$P_{ch} = \frac{M\sigma^{1/4}}{\rho - \rho_{п}}$$

$$R_D = \frac{M}{\rho} [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]$$

В табл. 6.2—6.6 даны атомные и структурные составляющие, необходимые для расчета.

Как следует из табл. 6.1, расчеты по правилу Кошпа и методу Джонсона — Хуанга (для 293 К) просты. Метод Шоу — Брайта более точен, но недостаточно проверен. По методу Ватсона большая точность получается, если приведенная температура менее 0,65 и давление менее 10 атм [2].

Метод Джонсона — Хуанга — уравнение (6.2) — позволяет вычислять теплоемкость веществ при различных температурах в газообразном состоянии.

Погрешности расчетов теплоемкости представлены в табл. 6.7.

Таблица 6.1

Методы вычисления теплоемкости

Метод вычисления

1. Метод Джонсона—Хуанга [1, 2]:

$$c_{p\ 293} = \sum (\text{сумма атомных и групповых составляющих}) \quad (6.1)$$

(см. табл. 6.2)

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (6.2)$$

(см. табл. 6.3)

2. Метод Шоу—Брайта [4, 16]:

$$c_{p\ 293} = (P_{ch} + B)/(AR_D) \quad (6.3)$$

где A и B постоянные величины для гомологических рядов (см. табл. 6.4).

3. Правило Кошпа [2, 16]:

$$c_{p\ 293} = \sum \nu_i c_{pi} \quad (6.4)$$

где ν_i — число атомов данного вида; c_{pi} — атомная теплоемкость.

Метод вычисления

Атомные составляющие c_{pi} даны в табл. 6.5

4. Метод Ватсона [4, 16]:

$$c_p (0,1745 - 0,0835\tau)^{2,8} = bM \quad (6.5)$$

Значения параметра b для некоторых соединений даны в табл. 6.6. В других случаях для его определения необходимо знать хотя бы одно значение c_p .

Условные обозначения

c_p — теплоемкость при постоянном давлении, кал/(моль·К) — по уравнениям (6.1), (6.2), (6.4), (6.5) или кал/(г·К) — по уравнению (6.3);

M — молекулярная масса;

$P_{сh}$ — парахор, эрг^{1/4}·см^{3/2}/моль (см. табл. 10.2);

n_D — мольная рефракция, см³/моль (см. табл. 10.3);

T — температура, К;

$T_{кр}$ — критическая температура, К;

$\tau = T/T_{кр}$ — приведенная температура.

Таблица 6.2

Атомные и групповые составляющие для расчета теплоемкости по методу Джонсона—Хуанга [уравнение (6.1)] [2]

Атом, группа	Составляющая, кал/(моль·К)
Н (в муравьиной кислоте и ее эфирах)	3,55
—CH ₃	9,9
—CH ₂ —	6,3
—CH—	5,4
—COOH	19,1
—COO— (сложные эфиры)	14,5
\ C=O	14,7
—C≡N	13,9
—CH /	11,0
—NH ₂	15,2
—Cl	8,6
—Br	3,7
—NO ₂	15,3
—O— (простые эфиры)	8,4
—S—	10,6
—C ₆ H ₅	30,5

Групповые составляющие для расчета теплоемкости по методу Джонсона—Хуанга [уравнение (6.2)] [2]





Группа	a	b · 10 ³	c · 10 ⁴	d · 10 ⁴
—CH ₃	0,427	2,183	—0,0863	0,00111
—CH ₂ —	—0,186	2,243	—0,1263	0,00274
=CH ₂	0,662	1,770	—0,0874	0,00167
=CH—	—0,239	1,663	—0,1056	0,00260
	—7,576	11,007	—0,729	0,01801
≡CH	2,017	1,400	—0,1157	0,00352
—CH=	—5,252	3,887	—0,4400	0,01521
	—1,942	2,832	—0,2281	0,00661
—CH ₂ — (пятичленное кольцо)	—2,137	2,473	—0,1195	0,00198
—CH ₂ — (шестичленное кольцо)	—2,318	2,471	—0,1294	0,00257
	—4,655	3,682	—0,3551	0,00982
	—0,0535	1,342	—0,1019	0,00273

Таблица 6.4

Постоянные для расчета теплоемкости при 293 К по методу Шоу—Брайта [4,16]

Жидкость	A	B
Ароматические углеводороды	19,8	8,0
Амины	17,8	45,0
Дихлориды	26,0	—21,0
Дихлорацетаты	20,6	—76,0
Карбоновые кислоты	19,5	—5,8
Кетоны	15,8	—18,0
Монохлориды	17,5	—37,0
Нитрилы	16,5	—20,0
Паракрезилэфирь	14,6	—88,0
Производные бензойной кислоты	15,75	—97,0
Предельные углеводороды	18,5	24,0
Спирты	15,9	—5,8
Спирты-изомеры	21,5	76,0
Сложные эфиры	20,25	—5,8
Трихлорацетаты	22,6	—94,0
Трихлориды	20,0	—89,0
Хлорацетаты	18,0	58,0
Фенилэфирь	16,75	—41,0

Атомные составляющие для расчета теплоемкостей при 293 К по правилу Коппа [2, 16]

Атом	Составляющая, кал/(моль·К)	Атом	Составляющая, кал/(моль·К)
C	2,8	Si	5,8
H	4,3	F	7,0
O	6,0	P	7,4
S	7,4	Другие атомы	8,0
B	4,7		

Таблица 6.6

Значение параметра b для расчета теплоемкости по методу Ватсона [4,16]

Жидкость	b	Жидкость	b
Анилин	0,00182	Метиловый спирт	0,00184
Ацетон	0,00162	Пропиловый спирт	0,00185
Бензол	0,00133	Простые эфиры	0,00140
Бутиловый спирт	0,00187	Толуол	0,00136
Гептан	0,00160	Хлорбензол	0,00112
Изоамиловый спирт	0,00194	Хлороформ	0,00076
Изопропиловый спирт	0,00192	Четыреххлористый углерод	0,00067
Масляная кислота	0,00186	Этиловый спирт	0,00177

Таблица 6.7

Погрешности расчетов теплоемкости [16]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
АСК	Неполярные кислородсодержащие соединения	29	+2,54	$\pm 10,2$
ADK	Полярные кислородсодержащие соединения	11	+0,59	$\pm 28,96$
ADF	Неполярные углеводороды	60	+6,6	—

Метод Джонсона — Хуанга

АСК	Неполярные кислородсодержащие соединения	29	+2,54	$\pm 10,2$
ADK	Полярные кислородсодержащие соединения	11	+0,59	$\pm 28,96$
ADF	Неполярные углеводороды	60	+6,6	—

Метод Шоу — Брайта

А и В	Органические и неорганические соединения	16	+0,40	$\pm 37,8$
-------	--	----	-------	------------

Правило Коппа

А и В	Органические и неорганические соединения	41	+36,96	—
-------	--	----	--------	---

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
<i>Метод Ватсона</i>				
АСЕКQ	Органические кислоты	14	+0,69	± 64,17
АСЕЛ	Полярные азотсодержащие соединения	17	+3,33	± 19,8
АСЕК	Кислородсодержащие соединения	51	-16,43	± 21,66
АСF	Полярные углеводороды	91	-11,90	± 31,5
АСPS	Циклические полярные углеводороды	41	+0,53	± 21,67
ADF	Неполярные углеводороды	70	-12,99	± 22,6
АС	Другие полярные соединения	16	+23,79	± 33,28
AD	Другие неполярные органические соединения	10	+8,75	± 33,62
В	Неорганические соединения	13	-16,71	± 68,71

Пример 6.1. Вычислить по методу Джонсона — Хуанга теплоемкость бензола (C_6H_6) при 293 К.

Решение. По табл. 6.2. на 6 групп ($=CH-$) приходится 32,4 кал/(моль·К).

По литературным данным $c_{p293} = 32,53$ кал/(моль·К) [38].

Погрешность расчета -0,4%.

Пример 6.2. Вычислить по уравнению (6.2) теплоемкость *цис*-1,2-диметилциклопентана $[(CH_3)_2(CH_2)_3(CH)_2]$ при 300 и 1000 К в состоянии идеального газа.

Решение. По табл. 6.3 находим сумму постоянных a, b, c, d для составляющих молекулу вещества групп:

	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^4$	$d \cdot 10^6$
3 · (-CH ₂ -)	3 · (-2,318)	3 · 2,471	3 · (-0,1294)	3 · 0,00257
2 · (-CH)	2 · (-1,942)	2 · 2,832	2 · (-0,2281)	2 · 0,00661
2 · (-CH ₃)	2 · 0,427	2 · 2,183	2 · (-0,0863)	2 · 0,00111
	-9,984	17,443	-4,017	0,02315

По уравнению (6.2) находим величину теплоемкости при 300 К:

$$c_{p300} = -9,984 + 17,443 \cdot 10^{-2} \cdot 300 - 4,017 \cdot 10^{-4} \cdot 300^2 + 0,02315 \cdot 10^{-6} \times 300^3 = 33,82 \text{ кал/(моль·К)}$$

По литературным данным $c_{p300} = 32,34$ кал/(моль·К) [39].

Погрешность расчета +4,6%.

Для 1000 К:

$$c_{p1000} = -9,984 + 17,443 \cdot 10^{-2} \cdot 1000 - 4,017 \cdot 10^{-4} \cdot 1000^2 + 0,02315 \cdot 10^{-6} \cdot 1000^3 = 85,89 \text{ кал/(моль·К)}$$

По литературным данным $c_{p1000} = 85,57$ кал/(моль·К) [39].

Погрешность расчета +0,4%.

Пример 6.3. Вычислить теплоемкость 1,2-дихлорэтана ($C_2H_4Cl_2$) и пропилацетата ($CH_3COOC_3H_7$) при 293 К по методу Шоу — Брайта.

Решение. Находим величины паракора P_{ch} по табл. 10.2:

Для дихлорэтана	Для пропилацетата
$2 \cdot (C) = 2 \cdot 9 = 18,0$	$5 \cdot (C) = 5 \cdot 9 = 45,0$
$4 \cdot (H) = 4 \cdot 15,5 = 62,0$	$10 \cdot (H) = 10 \cdot 15,5 = 155,0$
$2 \cdot (Cl) = 2 \cdot 55,2 = 110,4$	$-O-O- (эфир) = 54,8$
$190,4$	$254,8$

Определяем величины мольной рефракции R_D по табл. 10.3:

Для дихлорэтана	Для пропилацетата
$2 \cdot (C) = 2 \cdot 2,42 = 4,84$	$5 \cdot (C) = 5 \cdot 2,42 = 12,10$
$4 \cdot (H) = 4 \cdot 1,1 = 4,40$	$10 \cdot (H) = 10 \cdot 1,1 = 11,0$
$2 \cdot (Cl) = 2 \cdot 5,97 = 11,94$	$2 \cdot (O) = 2 \cdot 1,64 = 3,28$
$21,18$	$26,38$

По табл. 6.4 находим величины постоянных A и B : для дихлорэтана $A = 26$, $B = -21$; для пропилацетата $A = 20,25$, $B = -5,8$.

По уравнению (6.3) находим для дихлорэтана:

$$c_{p293} = [190,4 + (-21,0)] / (26 \cdot 21,18) = 0,307 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{К})$$

По литературным данным $c_{p293} = 0,301 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{К})$ [23].

Погрешность расчета $+2\%$.

Для пропилацетата по уравнению (6.3) имеем:

$$c_{p293} = [254,8 + (-5,8)] / (20,25 \cdot 26,38) = 0,466 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{К})$$

По литературным данным $c_{p293} = 0,459 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{К})$ [23].

Погрешность расчета $+1,5\%$.

Пример 6.4. Вычислить теплоемкость бензола (C_6H_6) при 298 К по методу Ватсона.

Решение. По табл. 6.6 находим величину постоянной b , равную 0,00133. Молекулярная масса бензола 78,1, $T_{кр} = 563,7 \text{ К}$ [26], $\tau = 0,528$.

По уравнению (6.5):

$$c_{p298} = 0,00133 \cdot 78,1 / (0,1745 - 0,0835 \cdot 0,528)^{2,8} = 31,35 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

По литературным данным $c_{p298} = 32,53 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ [26].

Погрешность расчета $-3,6\%$.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Для расчета поверхностного натяжения существует ряд корреляционных способов, часть из которых рассматривается в работах Гамбилла [3—8 и др.]. В этой главе предлагаются некоторые наиболее достоверные методы расчета (табл. 7.1) со статистической оценкой результатов (табл. 7.2).

Анализируя данные табл. 7.2, можно прийти к следующим выводам.

Метод расчета по параксору наиболее пригоден для неполярных жидкостей и его погрешность порядка $\pm 6,6\%$.

Методы расчета Рао — Рао и по коэффициенту изотермической сжимаемости дают хорошие результаты.

Метод Митра — Савьяла довольно эффективен в узком интервале экстраполяции существующих данных, однако при его использовании необходимо знать значения величины поверхностного натяжения.

Из остальных методов наиболее интересен метод расчета по коэффициенту преломления. В нем требуется определение постоянной C из экспериментальных данных по поверхностному натяжению. Параксор P_{ch} и C можно найти по атомным и структурным составляющим, вследствие чего величины поверхностного натяжения могут быть определены при отсутствии экспериментальных данных. Точность расчета при этом уменьшается. При определении поверхностного натяжения вблизи критической точки следует помнить, что его величина стремится к нулю.

Таблица 7.1

Методы вычисления поверхностного натяжения

Метод вычисления

1. Метод Сегдена [10]:

$$\sigma = [P_{ch}(\rho - \rho_n)/M]^4 \quad (7.1)$$

Плотность пара ρ_n находят из уравнения:

$$\lg \frac{\rho_n}{\rho_{п.к}} = 5 [(T/T_k) - 1]; \quad \rho_{п.к} = \frac{M}{82,06T_k}$$

2. Метод расчета по коэффициенту изотермической сжимаемости [1, 2, 10]:

$$\sigma = (K/\beta_{из})^{2/3} \quad (7.2)$$

Постоянную K определяют по известным σ и $\beta_{из}$ для аналогичного вещества при той же температуре.

Метод вычисления

3. Метод Рао—Рао [2, 10]:

$$\sigma = (A/\beta_{\text{из}})^{1/D} \quad (7.3)$$

Величины A и D определяют по двум значениям σ и $\beta_{\text{из}}$ для аналогичного вещества при той же температуре.

$$\sigma = (2,13 \cdot 10^{-8}/\beta_{\text{из}})^{0,627} \quad (7.4)$$

4. Метод расчета по коэффициенту преломления [2, 10]:

$$\sigma = C [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]^4 \quad (7.5)$$

Постоянную C определяют по одному значению σ и n .

5. Метод Митра—Саньяла [10]:

$$\sigma^{5/6} = A - BT \quad (7.6)$$

Постоянные A и B определяют по двум значениям σ и T .

6. Метод расчета по плотности и давлению пара [10]:

$$\sigma = \frac{0,567T \{4,795 + \lg [T\rho/(P_{\text{п}}M)]\}}{(M/\rho)^{2/3}} \quad (7.7)$$

Здесь давление пара выражено в мм рт. ст. Значения ρ , $P_{\text{п}}$ берутся при одной и той же температуре T .

7. Метод Поцеля, Павлова и Есина [40]:

$$\sigma = \frac{0,31 \left[8,314 \cdot 10^7 T \ln \frac{V_{\text{п}}}{V} - 1,01325 \cdot 10^6 \cdot P_{\text{п}} (V_{\text{п}} - V) \right]}{(6,02 \cdot 10^{23})^{1/3} \cdot V^{2/3}} \quad (7.8)$$

$$\sigma = \frac{0,31 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot T \left\{ \ln \left[1 + \frac{8,314 \cdot 10^7 \cdot T \sqrt{1 - (\pi/\tau^3)}}{1,01325 \cdot 10^6 P_{\text{п}} V} \right] - \sqrt{1 - (\pi/\tau^3)} \right\}}{(6,02 \cdot 10^{23})^{1/3} \cdot V^{2/3}} \quad (7.9)$$

Мольный объем пара $V_{\text{п}}$ вычисляют по уравнению:

$$\lg (82,06T_{\text{к}}/V_{\text{п}}) = 5 [(T/T_{\text{к}}) - 1]$$

Условные обозначения

- M — молекулярная масса;
 n — коэффициент преломления;
 P — давление, атм;
 $P_{\text{кр}}$ — критическое давление, атм;
 $P_{\text{п}}$ — давление пара, атм или мм рт. ст.;
 $P_{\text{сж}}$ — паракор, эрг^{1/4} · см^{3/2}/моль (см. табл. 10.2);
 T — температура, К;
 $T_{\text{к}}$ — температура кипения, К;
 $T_{\text{кр}}$ — критическая температура, К;
 V — мольный объем жидкости, см³/моль;
 $V_{\text{п}}$ — мольный объем пара, см³/моль;
 $\beta_{\text{из}}$ — коэффициент изотермической сжимаемости, см²/дин или атм⁻¹;
 $\pi = P/P_{\text{кр}}$ — приведенное давление;
 ρ — плотность жидкости, г/см³;
 $\rho_{\text{п}}$ — плотность пара, г/см³;
 $\rho_{\text{п.к}}$ — плотность пара при температуре кипения, г/см³;
 σ — поверхностное натяжение, дин/см;
 $\tau = T/T_{\text{кр}}$ — приведенная температура.

Погрешности расчетов поверхностного натяжения [41]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
<i>Метод Сегдена</i>				
AC	Полярные органические соединения	239	-0,9	$\pm 26,4$
AD	Неполярные органические соединения	123	-1,7	$\pm 6,6$
<i>Метод расчета по коэффициенту изотермической сжимаемости</i>				
A	Органические соединения	19	+0,44	$\pm 6,95$
<i>Метод Рао — Рао</i>				
AC	Полярные органические соединения	147	+9,1	$\pm 49,2$
ACE	Ассоциированные органические соединения	47	+19,2	$\pm 54,4$
AC	Полярные малоассоциированные органические соединения	95	+4,1	$\pm 45,5$
AD	Неполярные органические соединения	61	+28,1	—
<i>Метод расчета по коэффициенту преломления</i>				
AC	Полярные органические соединения	205	+6,7	$\pm 20,0$
ACE	Ассоциированные органические соединения	45	+8,2	$\pm 21,6$
AC	Полярные малоассоциированные органические соединения	159	+6,0	$\pm 18,1$
AD	Неполярные органические соединения	116	+5,7	$\pm 17,0$
B	Неорганические соединения	10	+3,3	$\pm 55,6$
<i>Метод Митра — Саньяла</i>				
AC	Полярные органические соединения	249	+0,8	$\pm 8,6$
AC	Полярные малоассоциированные органические соединения	178	+0,02	$\pm 2,2$
AD	Неполярные органические соединения	133	-3,4	—
B	Неорганические соединения	25	+2,5	$\pm 42,5$
<i>Метод расчета по плотности и давлению пара</i>				
AC	Полярные органические соединения	256	+9,8	$\pm 52,1$
ACE	Ассоциированные органические соединения	72	+29,4	$\pm 67,7$

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
AC	Полярные малоассоциированные органические соединения	184	+4,0	$\pm 18,3$
AD	Неполярные органические соединения	133	-7,5	$\pm 45,2$
B	Неорганические соединения	17	+26,7	$\pm 96,6$
<i>Метод Попеля, Павлова и Есина [уравнение (7.8)]</i>				
AC	Полярные органические соединения	233	+17,3	$\pm 48,3$
ACE	Ассоциированные органические соединения	63	+40,5	$\pm 51,64$
AC	Полярные малоассоциированные органические соединения	170	+9,7	$\pm 19,2$
AD	Неполярные органические соединения	116	+5,0	$\pm 34,2$
B	Неорганические соединения	17	+33	$\pm 87,1$
<i>Метод Попеля, Павлова и Есина [уравнение (7.9)]</i>				
AC	Полярные органические соединения	138	+13,2	$\pm 32,7$
ACE	Ассоциированные органические соединения	26	+57,1	$\pm 59,5$
AD	Неполярные органические соединения с числом атомов углеродов 12 или менее	87	+11,8	$\pm 9,1$
AD	Неполярные органические соединения с числом атомов углерода более 12	20	-44,9	$\pm 25,6$

Пример 7.1. Вычислить по методу Сегдена поверхностное натяжение этилацетата ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$) при 293 К.

Решение. Плотность этилацетата $0,901 \text{ г/см}^3$ [23], $M = 88,1$.

По табл. 10.2 находим величину парахора:

$$\begin{aligned} 4 \cdot (C) &= 4 \cdot 9 = 36 \\ 8 \cdot (H) &= 8 \cdot 15,5 = 124 \\ -O-O- & \text{ (эфир)} = 54,8 \end{aligned}$$

$$P_{ch} = 214,8$$

В уравнении (7.1) плотностью пара этилацетата при 293 К по сравнению с плотностью жидкости можно пренебречь. Следовательно

$$\sigma = (214,8 \cdot 0,901/88,1)^4 = 22,91 \text{ дин/см}$$

По литературным данным $\sigma = 23,75 \text{ дин/см}$ [23].

Погрешность расчета — 3,1%.

Пример 7.2. Вычислить по уравнению (7.2) поверхностное натяжение гептана (C_7H_{16}) и амилового спирта ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$) при 293 К.

Решение. Для решения уравнения (7.2) находим постоянную величину K по величинам σ и $\beta_{из}$ для аналогичных соединений.

По литературным данным для гексана (C_6H_{14}) при 293 К $\sigma = 18,41$ дин/см и $\beta_{нз} = 159 \cdot 10^{-6}$ атм $^{-1}$, а для этилового спирта (C_2H_5OH) $\sigma = 22,03$ дин/см и $\beta_{нз} = 112 \cdot 10^{-6}$ атм $^{-1}$ [23].

Для предельных углеводов

$$K = 18,41^{3/2} \cdot 159 \cdot 10^{-6} = 0,0127$$

для спиртов

$$K = 22,03^{3/2} \cdot 112 \cdot 10^{-6} = 0,0118$$

По литературным данным для гептана $\beta_{нз} = 134 \cdot 10^{-6}$ атм $^{-1}$ [23].
По уравнению (7.2):

$$\sigma = (0,0127/134 \cdot 10^{-6})^{2/3} = 20,75 \text{ дин/см}$$

Из справочных данных $\sigma = 20,29$ дин/см [23].

Погрешность расчета $\pm 2,2\%$.

По литературным данным для амилового спирта $\beta_{нз} = 90,5 \cdot 10^{-6}$ атм $^{-1}$ [23]. По уравнению (7.2):

$$\sigma = (0,0118/90,5 \cdot 10^{-6})^{2/3} = 25,64 \text{ дин/см}$$

Из справочных данных $\sigma = 25,6$ дин/см [23].

Погрешность расчета $\pm 0,16\%$.

Пример 7.3. Вычислить по уравнению (7.4) поверхностное натяжение толуола ($C_6H_5CH_3$) при 293 К.

Решение. По литературным данным для толуола $\beta_{нз} = 91,5 \cdot 10^{-12}$ см 2 /дин [23].

По уравнению (7.4) находим:

$$\sigma = (2,13 \cdot 10^{-8} / \beta_{нз})^{0,627} = 30,4 \text{ дин/см}$$

Из справочных данных $\sigma = 28,5$ дин/см [23].

Погрешность расчета $\pm 6,5\%$.

Пример 7.4. Вычислить по методу Попеля, Павлова и Есина поверхностное натяжение четыреххлористого углерода (CCl_4) при 293 К.

Решение. По литературным данным для CCl_4 давление пара при 293 К равно 0,131 атм, $T_K = 353$ К, $T_{кр} = 556,6$ К, $\rho_{293} = 1,595$ г/см 3 , $V = 96,6$ см 3 /моль, $V_n = 205$ 300 см 3 /моль [23], $M = 153,8$.

По уравнению (7.8) находим:

$$\sigma = \frac{0,31 [8,314 \cdot 10^7 \cdot 293 \ln (205\,300/96,6) - 1,01325 \cdot 10^6 \cdot 0,131 (205\,300 - 96,6)]}{(6,02 \cdot 10^{23})^{1/3} \cdot 96,6^{2/3}} = 26,4 \text{ дин/см}$$

По литературным данным $\sigma = 25,7$ дин/см [23].

Погрешность расчета $\pm 2,7\%$.

Пример 7.5. Вычислить поверхностное натяжение бензола (C_6H_6) при 293 К по плотности и давлению пара.

Решение. По литературным данным $\rho_{293} = 0,879$ г/см 3 , $P_n = 75$ мм рт. ст. [23], $M = 78,12$.

По уравнению (7.7) находим:

$$\sigma = \frac{0,567 \cdot 293 \cdot [4,795 + \lg (293 \cdot 0,879) / (75 \cdot 78,12)]}{(78,12 / 0,879)^{2/3}} = 28,7 \text{ дин/см}$$

По литературным данным $\sigma = 28,9$ дин/см [23].

Погрешность расчета $-0,7\%$.

КОЭФФИЦИЕНТЫ СЖИМАЕМОСТИ И СКОРОСТЬ ЗВУКА

В главе рассматриваются методы расчета коэффициентов адиабатической ($\beta_{ад}$) и изотермической ($\beta_{из}$) сжимаемости, а также скорости звука (c). Термодинамически эти характеристики выражаются следующим образом:

$$\beta_{из} = (-1/V) (\partial V / \partial P)_T \quad (8.1)$$

$$\beta_{ад} = (-1/V) (\partial V / \partial P)_S \quad (8.2)$$

$$c = (\partial P / \partial \rho)_S^{1/2} \quad (8.3)$$

где индекс « S » обозначает изоэнтропический процесс.

Два первых уравнения являются точными термодинамическими определениями. Уравнение для определения скорости звука ограничено некоторыми условиями: малым давлением и малой разностью плотности в звуковой волне. Необходимо также допустить, что изменение в состоянии жидкости во фронте звуковой волны адиабатично и, если нет значительной вязкости, то процесс изменения обратимый.

Отношение коэффициентов сжимаемостей представляет собой отношение теплоемкостей:

$$(\partial P / \partial V)_S / (\partial P / \partial V)_T = c_p / c_v = \beta_{из} / \beta_{ад} \quad (8.4)$$

Решая совместно уравнения (8.2) и (8.3), получаем:

$$\beta_{ад} = V / c^2 \quad (8.5)$$

$$c_p / c_v = \beta_{из} \cdot c^2 / V \quad (8.6)$$

Рао [42] установил, что существует величина (названная им мольной скоростью звука Ra), независящая от температуры и связанная со скоростью звука, молекулярной массой и плотностью следующим уравнением:

$$Ra = M \sqrt[3]{c / \rho} \quad (8.7)$$

Величина Ra является конститутивной и аддитивной, что позволяет использовать ее для расчета скорости звука.

Методы расчетов представлены в табл. 8.1, составляющие приведены в табл. 8.2—8.5.

Для расчета скорости звука в газах и парах c (в м/с) нами предложено эмпирическое уравнение:

$$c = 340\rho^{-0.56} + 28 \quad (8.8)$$

которое пригодно для любых температур при давлении в 1 атм. Погрешность расчетов по этому уравнению зависит от точности значений плотности.

Для составляющей $S-F$ в табл. 8.3 и 8.5 приведены значения, рассчитанные нами для различных классов фторорганических соединений.

В табл. 8.6 дается оценка погрешности методов расчета коэффициентов адиабатической и изотермической сжимаемости и скорости звука в зависимости от класса вещества.

Методы вычисления коэффициентов сжимаемости и скорости звука

Параметр	Метод вычисления
$\beta_{из}$	1. Метод Рао—Ли [47]: $\beta_{из} = [P_{п} z (6 \ln z - 11) \cdot 1,01325 \cdot 10^6]^{-1} \quad (8.9)$ <p>где</p> $z = 82,06T / (P_{п}V)$
	2. Метод Вада [4]: $\beta_{из} = [M / (\rho B)]^7 \cdot 10^{-12} \quad (8.10)$ <p>Значение B определяется по сумме составляющих, приведенных в табл. 8.2.</p>
$\beta_{ад}$	1. Метод Рао [42]: $[1 / (\rho \beta_{ад})]^{1/2} = B (T_{кр} - T) \quad (8.11)$ <p>где B — постоянная, определяемая по одному значению $\beta_{ад}$ и ρ.</p>
	2. Метод Вада [4]: $\beta_{ад} = [M / (\rho A)]^7 \cdot 10^{-12} \quad (8.12)$ <p>где значение A определяется по сумме составляющих, приведенных в табл. 8.2 и 8.3.</p>
c	1. Метод Рао [2, 43]: $Ra = (\sqrt[3]{cM}) / \rho; c = (Ra \rho / M)^3 \quad (8.13)$ <p>Значение Ra определяется по сумме составляющих, приведенных в табл. 8.4 и 8.5.</p>
	2. Методы Рыкова [44, 45]: $c = \left(\frac{c_p L_{исп}}{\alpha T (c_p - \alpha L_{исп})} \right)^{1/2} \cdot 32,808 \quad (8.14)$ <p>где c_p, $L_{исп}$, α берутся при температуре T.</p> $c = 360 [\sigma V^{2/3} / (\tau M)]^{1/2} \quad (8.15)$

Условные обозначения

- c — скорость звука, м/с или см/с;
 c_p — теплоемкость при постоянном давлении, кал/(г·К) или Дж/(г·К);
 c_v — теплоемкость при постоянном объеме, кал/(г·К);
 $L_{исп}$ — энтальпия испарения, Дж/г;
 M — молекулярная масса;
 P — давление, атм
 $P_{п}$ — давление пара, атм
 Ra — мольная скорость звука, аддитивная величина по Шаафсу и Рао (см. табл. 8.4 и 8.5);
 T — температура, К;
 $T_{кр}$ — критическая температура, К;
 V — мольный объем жидкости, см³/моль;
 z — коэффициент сжимаемости;
 α — коэффициент термического расширения, К⁻¹;
 $\beta_{ад}$ — коэффициент адиабатической сжимаемости, см²/дин;
 $\beta_{из}$ — коэффициент изотермической сжимаемости, см²/дин;
 ρ — плотность, г/см³, в уравнении (8.8) — г/л;
 σ — поверхностное натяжение, дин/см;
 $\tau = T / T_{кр}$ — приведенная температура.

Таблица 8.2

Составляющие связи для вычисления коэффициентов изотермической и адиабатической сжимаемости по методу Вада [1]

Связь	Постоянная А	Постоянная В	Связь	Постоянная А	Постоянная В
C—C	-1,10	1,07	O—H	4,64	5,07
C—O	2,05	2,78	N—H	5,57	5,00
C—S	5,43	—	C=C	5,68	6,36
C—N	0,40	0,24	C=O	9,93	9,06
C—H	5,10	4,16	C=S	16,83	—
C—F	—	6,57	C—N	7,60	—
C—Cl	12,91	12,55	N=O	8,17	8,28
C—Br	15,54	15,33	C=N	14,13	—
C—I	19,65	—	Кольцо	4,8	-0,43

Таблица 8.3

Составляющие C—F для вычисления мольной адиабатической сжимаемости А фторорганических соединений [по данным авторов справочника]

Класс соединений	Составляющая C—F	Класс соединений	Составляющая C—F
Бромхлороны:		Фторспирты—теломеры	7,45
метанового ряда	7,75	Фторхлорсодержащие циклогексаны	7,80
этанового ряда	7,40	Фторхлорсодержащие циклопентаны	8,20
пропанового ряда	9,25	Фторхлорсодержащие эфиры	7,30
Иодпроизводные	7,30	Фторэфиры дикарбоновых кислот	7,50
Перфторамины	7,00	Хлороны:	
Перфторуглероды	7,00	метанового ряда	7,23
Перфторциклогексаны	7,25	этанового ряда	7,40
Перфторэфиры	7,00	пропанового ряда	7,10
Фторбензолы	8,00		
Фторкислоты карбоновые	7,50		
Фторспирты	7,80		

Таблица 8.4

Структурные составляющие по Шаафу для вычисления скорости звука (в см/с) по методу Рао [43]

Тип структуры	Составляющая	Тип структуры	Составляющая
Основная структура		Дополнительные составляющие к основной структуре	
Бензол	4534	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-, -CH-, -CH_2-, -CH_3 \\ \quad \quad \\ -COO- \end{array}$	872
Метан	1850		
Нафталин	6566		
Циклогексан	5363		
			1220

Тип структуры	Составляющая	Тип структуры	Составляющая
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	449	$-\text{OH}$	137
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$	872	$-\text{Cl}$	610
$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{NH} \\ \diagup \end{array}$	638	$-\text{Br}$	692
$-\text{NH}_2$	478	$-\text{I}$	893
$-\text{COOH}$	942	$-\text{NO}_2$	893
$-\text{C}\equiv\text{N}$	819	$-\text{S}$	550
$-\text{O}-$	273	$=\text{S}$	550
		Двойная связь	-254
		Тройная связь	-507
		Вклад от расположения заместителей	
		орто-	0
		мета-	59
		пара-	117

Таблица 8.5

Составляющие для вычисления скорости звука по методу Рао [42, 43]

Связь, атом	Составляющая, м/с	Связь, атом	Составляющая, м/с
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	-10,0	$=\text{C}=\text{O}$	186,0
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	95,2	$-\text{CH}_2\text{OH}$	315,0
$-\text{CH}_2$	195,0	$-\text{CHO}$	282,0
$-\text{CH}_3$	282,0	$-\text{COOH}$	308,0
$\text{C}-\text{C}$	4,25	$\begin{array}{c} \\ -\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	260,0
$\text{C}=\text{C}$	129,0	$-\text{O}-$ (эфир)	65,0
$\text{C}\equiv\text{C}$	225,0	$\text{C}-\text{S}$	99,5
$\text{C}-\text{N}$	20,7	$\text{C}=\text{S}$	319,0
$\text{C}=\text{N}$	174,0	$\text{S}-\text{Cl}$	339,0
$\text{N}-\text{H}$	90,7	$\text{S}-\text{S}$	177,0
$\text{N}=\text{N}$	296,0	$\text{C}-\text{Si}$	35,4
$\text{C}\equiv\text{N}$	285,0	$\text{Si}-\text{Cl}$	266,0
$\text{N}=\text{O}$	145,0	$\text{Si}=\text{O}$	61,5
$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \diagup \end{array}$	-285,0	$\text{P}-\text{Cl}$	277,0
$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}-\text{O}- \\ \diagup \end{array}$	36,0	$\text{P}=\text{O}$	85
		$\text{C}-\text{Cl}$	230
		$\text{C}-\text{Br}$	247
		$\text{C}-\text{I}$	305

Связь, атом	Составляющая, м/с	Связь, атом	Составляющая, м/с
C—F *		Фторбензолы	110
Перфторэфиры, перфторциклопарафины, перфторуглероды	115	Фторхлорароматические соединения	125
Перфторамины	110	Фторспирты и фторкислоты	120
Иодфторсоединения	120	Фторхлорсодержащие эфиры	120
Хладоны:		Фторводородсодержащие соединения	115
метанового ряда	140		
этанового ряда	120		
пропанового ряда	110		

* По данным авторов справочника.

Таблица 8.6

Погрешности расчетов коэффициентов адиабатической и изотермической сжимаемости и скорости звука [17]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность α , %	Максимальная погрешность γ , %
--------	----------	-----------------------------	----------------------------------	---------------------------------------

Коэффициент изотермической сжимаемости

Метод Рао — Ли

A	Органические соединения	16	-12,4	±64,6
---	-------------------------	----	-------	-------

Метод Вада

A	Органические соединения	19	-0,03	±20,0
АСК	Кислородсодержащие органические соединения	15	-2,62	±12,5

Коэффициент адиабатической сжимаемости

Метод Рао

АСЕК	Кислоты, спирты, альдегиды	37	-4,8	±11,4
АСК	Эфиры, кетоны	39	-2,89	±20,1
A	Прочие органические соединения	71	-1,33	±4,0

Метод Вада

A	Органические соединения	132	-17,6	±51,9
---	-------------------------	-----	-------	-------

Скорость звука

Метод Рао

АС	Полярные органические соединения	120	+1,4	±19,8
АСN	Галогенпроизводные органические соединения	22	+4,2	±16,6

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
ACF	Полярные углеводороды	14	+4,3	$\pm 24,4$
AC	Прочие полярные органические соединения	38	-2,3	$\pm 20,3$
ACE	Ассоциированные органические соединения	46	+0,3	$\pm 14,2$
AD	Неполярные соединения	14	-3,6	$\pm 51,0$

Метод Рыкова [уравнение (8.14)]

AC	Полярные органические соединения	65	+12,2	$\pm 35,0$
ACE	Ассоциированные органические соединения	17	+36,8	—
ACN	Галогенированные органические соединения	8	+3,8	$\pm 42,7$
ACF	Полярные углеводороды	17	+4,1	$\pm 13,1$

Метод Рыкова [уравнение (8.15)]

AC	Полярные органические соединения	98	-9,0	$\pm 54,7$
ACE	Ассоциированные органические соединения	30	+7,4	$\pm 25,3$
ACN	Галогенпроизводные органические соединения	16	-28,8	$\pm 80,0$
ACF	Полярные углеводороды	15	+4,4	$\pm 23,3$
AC	Полярные органические соединения (кроме ассоциированных галогенсодержащих и углеводородов)	30	-19,4	$\pm 89,0$

Расчет по уравнению (8.8)

AN	Фторорганические соединения	10	± 12	—
B	Неорганические соединения	18	± 5	—

Пример 8.1. Вычислить по методу Рао — Ли коэффициент изотермической сжимаемости толуола ($C_6H_5CH_3$) при 293 К.

Решение. По литературным данным $\rho_{293} = 0,886$ г/см³, $P_{II} = 22,3$ мм рт. ст. (0,0293 атм), $V = 106,3$ см³/моль [23].

Находим величину z , входящую в уравнение (8.9):

$$z = 82,06 \cdot 293 / (0,0293 \cdot 106,3) = 7971$$

По уравнению (8.9):

$$\beta_{из} = [0,0293 \cdot 7971 (6 \ln 7971 - 11) \cdot 1,01325 \cdot 10^6]^{-1} = 98,5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$$

По литературным данным $\beta_{из} = 90 \cdot 10^{-12}$ см²/дин [43].

Погрешность расчета +9,4%.

Пример 8.2. Вычислить по методу Вада коэффициент изотермической сжимаемости бензола (C_6H_6) и четыреххлористого углерода (CCl_4) при 293 К.

Решение. По литературным данным для бензола $\rho_{293} = 0,879$ г/см³ [23], $M = 78,12$; для четыреххлористого углерода $\rho_{293} = 1,595$ г/см³ [23], $M = 153,8$.

По табл. 8.2 находим величины B для этих соединений:

Для бензола	Для четыреххлористого углерода
$3 \cdot (C=C) = 3 \cdot 6,36 = 19,08$	$4 \cdot (C-Cl) = 4 \cdot 12,55$
$3 \cdot (C-C) = 3 \cdot 1,07 = 3,21$	$\underline{\hspace{1.5cm}}$
$6 \cdot (C-H) = 6 \cdot 4,16 = 24,96$	$B = 50,2$
Кольцо $-0,43$	
$\underline{\hspace{1.5cm}}$	
$B = 46,82$	

По уравнению (8.10):
для бензола

$$\beta_{из} = [78,12 / (0,879 \cdot 46,82)]^2 \cdot 10^{-12} = 86,9 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$$

для четыреххлористого углерода

$$\beta_{из} = [153,8 / (1,595 \cdot 50,2)]^2 \cdot 10^{-12} = 92,7 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$$

По литературным данным для бензола $\beta_{из} = 90,8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$, для четыреххлористого углерода $\beta_{из} = 91,6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$ [23].

Погрешность расчета для бензола $-4,2\%$, для четыреххлористого углерода $+1,1\%$.

Пример 8.3. Вычислить по методу Вада коэффициент адиабатической сжимаемости бензола (C_6H_6) и четыреххлористого углерода (CCl_4) при 293 К.

Решение. По литературным данным для бензола $\rho_{293} = 0,879 \text{ г/см}^3$ [23] $M = 78,12$; для четыреххлористого углерода $\rho_{293} = 1,595 \text{ г/см}^3$ [23], $M = 153,8$.

По табл. 8.2 находим величины A для этих соединений:

Для бензола	Для четыреххлористого углерода
$3 \cdot (C=C) = 3 \cdot 5,68 = 17,04$	$4 \cdot (C-Cl) = 4 \cdot 12,91$
$3 \cdot (C-C) = 3 \cdot (-1,4) = -3,30$	$\underline{\hspace{1.5cm}}$
$6 \cdot (C-H) = 6 \cdot 5,1 = 30,6$	$A = 51,64$
Кольцо $4,8$	
$\underline{\hspace{1.5cm}}$	
$A = 49,14$	

По уравнению (8.12) находим:
для бензола

$$\beta_{ад} = [78,12 / (0,879 \cdot 49,14)]^2 \cdot 10^{-12} = 61,7 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$$

для четыреххлористого углерода

$$\beta_{ад} = [153,8 / (1,595 \cdot 51,64)]^2 \cdot 10^{-12} = 77,6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$$

По литературным данным для бензола $\beta_{ад} = 64,9 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$, для четыреххлористого углерода $\beta_{ад} = 71,4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$ [43].

Погрешность расчета для бензола -5% , для четыреххлористого углерода $+8,5\%$.

Пример 8.4. Вычислить скорость звука в пропиловом спирте (C_3H_7OH) при 293 К по методу Рао с использованием табл. 8.4 и 8.5.

Решение. По литературным данным для пропилового спирта $\rho_{293} = 0,8011 \text{ г/см}^3$ [23], $M = 60,1$.

По табл. 8.4 находим величину Ra:

Основная форма молекулы	1850
$2 \cdot (-CH_2-)$	$= 2 \cdot 872 = 1744$
$1 \cdot (-OH)$	$= 1 \cdot 137 = 137$
	$\underline{\hspace{1.5cm}}$
	$Ra = 3731$

По уравнению (8.13):

$$c = (3731 \cdot 0,8011/60,1)^3 = 122\,500 \text{ см/с} = 1225 \text{ м/с}$$

Из справочных данных $c = 1234 \text{ м/с}$ [43].

Погрешность расчета $-0,8\%$.

По табл. 8.5:

$$\begin{aligned} 5 \cdot (\text{HC—}) &= 5 \cdot 95,2 = 476,0 \\ 2 \cdot (\text{C—C}) &= 2 \cdot 4,25 = 8,5 \\ 1 \cdot (\text{—CH}_2\text{OH}) &= 1 \cdot 315,0 = 315,0 \end{aligned}$$

$$\text{Ra} = 799,5$$

По уравнению (8.13):

$$c = (799,5 \cdot 0,8011/60,1)^3 = 1262 \text{ м/с}$$

Погрешность расчета $+2,3\%$.

Пример 8.5. Вычислить по уравнению (8.14) скорость звука в циклогексане при 293 К.

Решение. По литературным данным для циклогексана $L_{\text{исп}} = 394 \text{ Дж/г}$, $\alpha = 121 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $c_p = 1,8 \text{ Дж/г}$, [23, 43].

По уравнению (8.14) находим:

$$c = \{1,8 \cdot 394 / [121 \cdot 10^{-5} \cdot 293 (1,8 - 121 \cdot 10^{-5} \cdot 394)]\}^{1/2} \cdot 32,8 = 1288 \text{ м/с}$$

По литературным данным $c = 1284 \text{ м/с}$ [43].

Погрешность расчета $+0,3\%$.

Пример 8.6. Вычислить по поверхностному натяжению скорость звука в пентане (C_5H_{12}) при 293 К.

Решение. По литературным данным для пентана $\rho_{293} = 0,6262 \text{ г/см}^3$, $V = 115 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 16,09 \text{ дин/см}$, $T_{\text{кр}} = 469,8 \text{ К}$, $\tau = 0,623$ [23, 43], $M = 72,15$.

По уравнению (8.15) находим:

$$c = 360 [16,09 \cdot 115^{2/3} / (0,623 \cdot 72,15)]^{1/2} = 1044 \text{ м/с}$$

По литературным данным $c = 1020 \text{ м/с}$ [43].

Погрешность расчета $+2,3\%$.

Пример 8.7. Вычислить при температуре кипения скорость звука в парах хлороформа (CHCl_3) и метилового спирта (CH_3OH).

Решение. По литературным данным для хлороформа $T_{\text{к}} = 334,4 \text{ К}$ [23], $M = 119,4$; для метилового спирта $T_{\text{к}} = 337,9 \text{ К}$ [23], $M = 32,04$.

Плотность пара при $T_{\text{к}}$:
для хлороформа

$$\rho_{\text{п}} = [119,4 / (82,06 \cdot 334,4)] \cdot 1000 = 4,3 \text{ г/л}$$

для метилового спирта

$$\rho_{\text{п}} = [32,04 / (82,06 \cdot 337,9)] \cdot 1000 = 1,15 \text{ г/л}$$

По уравнению (8.8) находим:
для хлороформа

$$c = 340 \cdot 4,3^{-0,56} + 28 = 178 \text{ м/с}$$

для метилового спирта

$$c = 340 \cdot 1,15^{-0,56} + 28 = 340 \text{ м/с}$$

По литературным данным для хлороформа $c = 164 \text{ м/с}$, для метилового спирта $c = 315 \text{ м/с}$ [43].

Погрешность расчета для хлороформа $+8,5\%$, для метилового спирта 8% .

ВЯЗКОСТЬ

Теория вязкости жидкостей не дает оснований для расчета коэффициентов вязкости по молекулярным и структурным свойствам.

Однако накопленный экспериментальный материал позволил разработать эмпирические методы расчета. Некоторые из них перечислены в табл. 9.1.

В табл. 9.2 представлены составляющие для расчета по уравнению (9.3).

Результаты анализа погрешности расчетов, приведенные в табл. 9.3, показывают, что ни один из приведенных методов не дает достаточно хороших результатов.

Метод Эйринга, выведенный из теории абсолютных скоростей реакции, приводит к значительным ошибкам, что ограничивает возможность применения его для практических целей.

Метод Андраде применим в области ниже T_k и дает большие ошибки для ассоциированных и неорганических жидкостей.

Метод Томаса может быть полезен как корреляция с одной постоянной, если величина B определена из известных данных в интервале температур, близких к расчетной точке.

Таблица 9.1

Методы вычисления вязкости

Метод вычисления

1. Метод Андраде [1, 2, 30]:

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} \quad (9.1)$$

2. Метод Эйринга [30, 46]:

$$\mu = \frac{0,399}{V} \exp \left[\left(\frac{ML_{\text{исп}}}{1,98726} - T_k \right) \left(\frac{0,408}{T} \right) \right] \quad (9.2)$$

3. Метод Томаса [1, 2, 9, 10]:

$$\lg (8,569\mu/\rho^{0,5}) = B \left(\frac{1}{\tau} - 1 \right) \quad (9.3)$$

Значение B определяется по табл. 9.2.

4. Метод Джосси, Стилла и Тодоса [2, 18].

Для неполярных соединений при 298 К:

$$\mu = 34,0 \cdot 10^{-5} \tau^{0,94} / \xi \quad (\text{при } \tau \leq 1,5) \quad (9.4)$$

$$\mu = 17,78 \cdot 10^{-5} (4,58\tau - 1,67)^{5/8} / \xi \quad (\text{при } \tau > 1,5) \quad (9.5)$$

где

$$\xi = T_{\text{кр}}^{5/8} \gamma (M^{1/2} P_{\text{кр}}^{2/3}) \quad (9.6)$$

Метод вычисления

Для ассоциированных жидкостей при 298 К:

$$\mu = (7,55\tau - 0,55)^{4/5} \cdot 10^{-5} / (\xi z_{кр}^{2/5}) \quad (9.7)$$

Для полярных соединений без водородных связей при 298 К:

$$\mu = (1,9\tau - 0,29)^{4/5} \cdot 10^{-4} / (\xi z_{кр}^{2/5}) \quad (9.8)$$

5. Метод расчета по коэффициенту преломления [18]:

$$\mu = C(n^2 - 1)/(n^2 + 2) \quad (9.9)$$

6. Метод расчета по поверхностному натяжению [2, 10]:

$$\mu = C_1 \sigma^2 \quad (9.10)$$

7. Метод Саньяла и Митра [18]:

$$T \ln \mu - a \sigma^{3/2} = b \quad (9.11)$$

Примечания: 1. Вычисление коэффициента вязкости жидкостей по методам Андраде, коэффициенту преломления, поверхностному натяжению, методу Саньяла и Митра может производиться интерполяцией или экстраполяцией, если известны величины вязкости при двух температурах, из которых можно вычислить коэффициенты в уравнениях.

2. При вычислении по методу Джосси, Стилла и Тодоса вязкость получается в пуазах (II).

Условные обозначения

$L_{исп}$ — энтальпия испарения, кал/г;

M — молекулярная масса;

n — коэффициент преломления;

P — давление, атм;

$P_{кр}$ — критическое давление, атм;

T — температура, К;

T_k — температура кипения, К;

$T_{кр}$ — критическая температура, К;

V — мольный объем, см³/моль;

$z_{кр}$ — коэффициент критической сжимаемости;

μ — вязкость, сП;

ρ — плотность жидкости, г/см³;

σ — поверхностное натяжение, дин/см;

$\tau = T/T_{кр}$ — приведенная температура.

Таблица 9.2

Составляющие для расчета постоянной B в уравнении (9.3) [10]

Атом, группа, связь	Составляющая	Атом, группа, связь	Составляющая
C	-0,462	S	0,043
H	0,249	C ₆ H ₅	0,385
O	0,054	CO (кетоны, эфиры)	0,105
Cl	0,340	CN (диановые соединения)	0,381
Br	0,326	Двойная связь	0,478
I	0,335		

Погрешности расчетов вязкости жидкостей [18]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
<i>Метод Андраде</i>				
AC	Полярные органические соединения	423	-4,4	$\pm 30,4$
ACE	Ассоциированные органические соединения	107	-9,7	$\pm 49,8$
AC	Полярные органические соединения (кроме ассоциированных)	329	-1,5	$\pm 9,4$
AD	Неполярные органические соединения	87	+1,3	$\pm 24,0$
B	Неорганические соединения	34	-9,8	$\pm 38,2$
<i>Метод Эйринга</i>				
AC	Полярные органические соединения	315	+0,7	$\pm 90,3$
ACE	Ассоциированные органические соединения	103	+5,8	$\pm 96,0$
AC	Полярные органические соединения (кроме ассоциированных)	212	+0,8	$\pm 81,3$
AD	Неполярные органические соединения	56	-7,1	$\pm 67,7$
<i>Метод Томаса</i>				
AC	Полярные органические соединения	423	-13,6	$\pm 81,3$
ACE	Ассоциированные органические соединения	105	-7,4	$\pm 41,8$
AC	Полярные органические соединения (кроме ассоциированных)	318	-0,5	$\pm 32,6$
AD	Неполярные органические соединения	100	-13,6	$\pm 76,0$
B	Неорганические соединения	19	-7,0	$\pm 63,5$
<i>Метод Джосси, Стилла и Тодоса</i>				
AC	Полярные органические соединения	229	-9,2	$\pm 77,0$
ACE	Ассоциированные органические соединения	45	-45,4	$\pm 60,8$
AC	Полярные органические соединения (кроме ассоциированных)	183	+0,4	$\pm 70,0$
AD	Неполярные органические соединения	80	-25,2	$\pm 40,1$
<i>Метод расчета по коэффициенту преломления</i>				
AC	Полярные органические соединения	367	+9,1	$\pm 65,0$

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
АСЕ	Ассоциированные органические соединения	71	+5,0	$\pm 70,6$
АС	Полярные органические соединения (кроме ассоциированных)	296	+9,0	$\pm 62,0$
АД	Неполярные органические соединения	58	+5,0	$\pm 59,6$

Метод расчета по поверхностному натяжению

АС	Полярные органические соединения	277	+6,5	$\pm 49,8$
АСЕ	Ассоциированные органические соединения	60	+9,9	$\pm 69,0$
АС	Полярные органические соединения (кроме ассоциированных)	217	+1,7	$\pm 27,0$
АД	Неполярные органические соединения	63	+11,8	$\pm 57,2$

Метод Саньяла и Митра

АС	Полярные органические соединения	248	+10,3	$\pm 72,9$
АСЕ	Ассоциированные органические соединения	50	+5,2	$\pm 71,6$
АС	Полярные органические соединения (кроме ассоциированных)	198	+7,1	$\pm 51,3$
АД	Неполярные органические соединения	37	-2,8	$\pm 55,9$

Пример 9.1. Вычислить по методу Эйринга вязкость хлороформа (CHCl_3) при 293 К.

Решение. По литературным данным для хлороформа $\rho = 1,489 \text{ г/см}^3$, $V = 80,1 \text{ см}^3/\text{моль}$, $L_{\text{исп}} = 64 \text{ кал/г}$, $T_{\text{к}} = 334,4 \text{ К}$ [23, 24, 28], $M = 119,4$.

По уравнению (9.2) находим:

$$\mu = (0,399/80,1) \exp \{ [(119,4 \cdot 64/1,98726) - 334,4](0,408/293) \} = 0,46 \text{ сП}$$

По литературным данным $\mu = 0,57 \text{ сП}$ [23, 24].

Погрешность расчета —18%.

Пример 9.2. Вычислить по методу Томаса вязкость 1,2-дихлорэтана ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) при 293 К.

Решение. По литературным данным $\rho_{293} = 1,2528 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кр}} = 561,6$ [24].

По табл. 9.2 находим аддитивную величину B :

$$\begin{aligned} 2 \cdot (C) &= 2 \cdot (-0,462) = -0,924 \\ 4 \cdot (H) &= 4 \cdot 0,249 = 0,996 \\ 2 \cdot (Cl) &= 2 \cdot 0,340 = 0,680 \end{aligned}$$

$$B = 0,752$$

По уравнению (9.3) находим:

$$\lg \frac{8,569\mu}{1,252805} = 0,752 [(561,6/293) - 1] = 0,688$$

откуда

$$\mu = 4,875 \cdot 1,252805^{0,5} / 8,569 = 0,636 \text{ сП}$$

По литературным данным $\mu = 0,832 \text{ сП}$ [24].

Погрешность расчета $-23,6\%$.

Пример 9.3. Вычислить по методу Джосси, Стилла и Тодоса вязкость октана (C_8H_{18}) при 293 К.

Решение. По литературным данным для октана $T_{кр} = 570 \text{ К}$, $P_{кр} = 24,6 \text{ атм}$, $\rho_{293} = 0,692 \text{ г/см}^3$, $\rho_{кр} = 0,233 \text{ г/см}^3$, $\tau = 0,523$ [23, 26, 28], $M = 114,24$.

По уравнению (9.6):

$$\xi = 570^{1/2} / (114,24^{1/2} \cdot 24,6^{2/3}) = 0,032$$

По уравнению (9.4):

$$\mu = 34,0 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5230,94 / 0,032 = 0,00567 \text{ П} = 0,567 \text{ сП}$$

По литературным данным $\mu = 0,546 \text{ сП}$ [26].

Погрешность расчета $+3,8\%$.

ПАРАХОР, МОЛЬНАЯ РЕФРАКЦИЯ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Парахор является конститутивной величиной, характеризующей жидкое вещество и зависящей от поверхностного натяжения. Сегден вывел уравнение для парахора:

$$P_{\text{сж}} = \sigma^{1/4} \left(\frac{M}{\rho - \rho_{\text{п}}} \right) \quad (10.1)$$

Значения составляющих, которыми пользуются для расчета парахора, были предложены Сегденом и Мак-Гоуаном и корректировались несколькими исследователями.

Мольная рефракция связана с коэффициентом преломления данной длины волны (обычно длина волны линии D спектра натрия) уравнением Лоренца и Лорентца:

$$R_D = \frac{M}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (10.2)$$

Кроме уравнения (10.2) для расчета мольной рефракции можно использовать другие способы, представленные в табл. 10.1.

Диэлектрическая проницаемость неполярных жидкостей связана с коэффициентом преломления уравнением Максвелла:

$$\varepsilon = n^2 \quad (10.3)$$

Это уравнение неприменимо к веществам, имеющим постоянный дипольный момент. В табл. 10.1 приведены методы расчета ε и соответствующие уравнения. Составляющие, необходимые для расчетов диэлектрической проницаемости, представлены в табл. 10.2 и 10.3.

В табл. 10.4 дана оценка погрешности расчетов парахора, мольной рефракции, коэффициента преломления и диэлектрической проницаемости для разных классов жидкостей.

Метод вычисления парахора по аддитивности точнее метода Нокая, который можно рекомендовать только для углеводородов.

Метод Мак-Гоуана для органических жидкостей прост и достаточно точен.

Для расчета мольной рефракции проверялся только один метод. Его погрешность $\pm 5\%$.

Вычисление коэффициента преломления по методу Уарда и Курца дает хорошие результаты (погрешность $\pm 2\%$). Большие отклонения при расчете по другим методам связаны с допущением, что коэффициент преломления не зависит от температуры.

Уравнение Максвелла применимо только для вычисления диэлектрической проницаемости неполярных углеводородов (погрешность $\pm 3\%$). Для других неполярных органических соединений погрешность расчетов больше.

**Методы вычисления парахора, мольной рефракции
и диэлектрической проницаемости**

Параметр	Метод вычисления
P_{ch}	1. Метод Сегдена [10]: $P_{ch} = \sum (\text{сумма составляющих по табл. 10.2}) \quad (10.4)$
	2. Метод Нокая [3, 10]: $\lg P_{ch} = -4,20895 + 2,29319 \lg (4,8T_K / \rho^{0,5837}) \quad (10.5)$
	3. Метод Мак-Гоуана [3, 8, 10]: $P_{ch} = \sum (\text{сумма составляющих по табл. 10.2}) - 19 \sum (\text{числа связей}) \quad (10.6)$
R_D	Аддитивный метод [1, 10]: $R_D = \sum (\text{сумма составляющих по табл. 10.3}) \quad (10.7)$
	1. Метод расчета по мольной рефракции [30]: $[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \frac{M}{\rho} = R_D \quad (10.8)$
	2. Метод Ланде—Уитьера [8]: $n_{293} = 1 + (0,3218\rho^{0,83}T_K^{0,12}) \sqrt{M^{0,006}} \quad (10.9)$
	3. Метод Уарда—Курца [19]: $n_{T_2} - n_{T_1} = 0,6 (\rho_{T_2} - \rho_{T_1}) \quad (10.10)$
	Метод расчета по уравнению Максвелла [30]: $\varepsilon = n^2 \quad (10.11)$

Условные обозначения

- M — молекулярная масса;
 n — коэффициент преломления;
 P_{ch} — парахор, эрг^{1/4}·см^{1/2}/моль;
 R_D — мольная рефракция, см³/моль;
 ε — диэлектрическая проницаемость;
 ρ — плотность жидкости, г/см³.

Атомные и структурные составляющие для расчета паракора [2, 10]

Группа	По Сердену и Квейлу	По Мак-Гоуану
CH_2 в $(\text{CH}_2)_n$		
$n < 12$	40	
$n > 12$	40,3 *	
C	9	47,6
H	15,5	24,7
H (в OH)	10	
H (в NH)	12,5	
O	19,8	36,2
O (в эфирах)	54,8	
N	17,5	41,9
S	49,1	67,7
P	40,5	73,5
F	26,1	30,5
Cl	55,2	62,0
Br	68,0	76,1
I	90,3	98,9
Se	63	81,9
Si	31	79,2
Al	55	96,7
Sn	64,5	116
As	54	87,6
Двойная связь:		
конец цепи	19,1	
2, 3 положение	17,7	
3, 4 положение	16,3	
Тройная связь	46,6	
Карбонильная связь в кетонах:		
общее число атомов углерода 3	22,3	
4	20	
5	18,5	
6	17,3	
7	17,3	
8	15,1	
9	14,1	
10	13,0	
11	12,6	
Простая связь	0,0	
Семиполярная связь	0,0	
Синглетная связь	-9,5	
Водородный мостик	-14,4 **	
Разветвление цепи (на одну цепь приходится)	-3,7 **	
Две соседние метильные группы при вторичных углеродах	-1,6	
Две соседние метильные группы при вторичном и третичном углеродах	-2,1	
Две соседние метильные группы при третичных углеродах	-4,5	

* При 20 атомах С несколько больше.

** Включая орто-эффект.

** $(-2,1) \div (-6,5)$.

Группа	По Сегдену и Квейлу	По Мак-Гоуану
Алкильные группы *:		
1-метилэтил	133,3	
1-метилпропил	171,9	
1-метилбутил	211,7	
2-метилпропил	173,3	
1-этилпропил	209,5	
1,1-диметилэтил	170,4	
1,1-диметилпропил	207,5	
1,2-диметилпропил	207,9	
1,1,2-триметилпропил	243,5	
Разница в положениях в бензольном кольце:		
орто — мета	1,8—3,4	
мета — пара	0,2—0,5	
орто — пара	2,0—3,8	
Кольца:		
трехчленное кольцо	12,5	
четырёхчленное кольцо	6	
пятичленное кольцо	3	
шестичленное кольцо	0,8	
семичленное кольцо	—4,0	
Be		59,1
B		53,4
He		19,0
Ne		24,8
Ar		56,3
Ge		93,3
Kr		70,0
Se		110,3
Te		104,6
Xe		93,2
Pb		113,8
Bi		108,1
Po		102,4
Rn		90,9

* Включая разветвление.

Таблица 10.3

Атомные и структурные составляющие для расчета
молярной рефракции по аддитивному методу [2, 10]

Группа	Составляющая
CH ₂ в (CH ₂) _n	4,618
C	2,418
H	1,100
S в SH	7,69
S в RSR	7,97
S в RCNS	7,91

Группа	Составляющая
S в СССР	8,11
F	0,95 *
Cl	5,967
Br	8,865
I	13,900
Тройная связь	2,398
O (в гидроксиле)	1,525
O (в простом эфире)	1,643
O (в карбоксиле)	2,211 **
N (в первичном амине)	2,322
N (во вторичном амине)	2,502
N (в третичном амине)	2,840
N (в нитриле)	5,516
Двойная связь	1,733

* Только для одного атома фтора, связанного с углеродом (1,1 для каждого фтора в полифторидах).

** Включая долю от двойной связи.

Таблица 10.4

Погрешности расчетов парахора, мольной рефракции, коэффициента преломления и диэлектрической проницаемости [19]

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность $x, \%$	Максимальная погрешность $y, \%$
--------	----------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------------

Парахор

Аддитивный метод Сегдена

ACEQK	Органические кислоты	7	+2,20	±19,31
ACE	Ассоциированные органические соединения	37	-4,92	±9,11
ACL	Полярные азотсодержащие органические соединения	23	+1,22	±10,75
AC	Полярные органические соединения	77	-1,30	±9,50
AD	Неполярные органические соединения	18	+0,24	±3,32

Метод Нокая

AF	Углеводороды	25	-1,32	±8,20
AN	Галогенпроизводные органические соединения	24	-40,15	±70,37
A	Все прочие органические соединения	107	+3,78	±43,57

Метод Мак-Гоуана

AC	Полярные органические соединения	138	+1,8	±9,4
----	----------------------------------	-----	------	------

Символ	Жидкость	Проверено по числу расчетов	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
ACE	Ассоциированные органические соединения	34	+2,1	±7,0
ACN	Галогенпроизводные неассоциированные органические соединения	23	+1,4	±13,4
ACF	Полярные углеводороды	30	+5,5	±11,8
AC	Менее ассоциированные полярные органические соединения	51	-0,31	±5,9
AD	Неполярные органические соединения	47	+1,5	±5,4

Мольная рефракция

Аддитивный метод

AC	Полярные органические соединения	99	-0,34	±3,43
AD	Неполярные органические соединения	18	+0,19	±10,55
A	Все прочие органические соединения	78	-0,26	±4,53

Коэффициент преломления

Метод расчета по мольной рефракции

AC	Полярные органические соединения	268	-6,4	±25,2
ACE	Ассоциированные органические соединения	75	-6,5	±24,3
ACF	Полярные углеводороды	76	-0,66	±14,5
AD	Неполярные органические соединения	32	-0,85	±16,9
B	Неорганические соединения	11	-2,9	±15,9

Метод Уарда — Курца

AC	Полярные органические соединения	85	-0,06	±1,6
ACE	Ассоциированные органические соединения	22	+0,05	±0,65
ACF	Полярные углеводороды	35	+0,03	±0,15
AD	Неполярные органические соединения	13	-0,03	±0,41

Диэлектрическая проницаемость

Метод расчета по уравнению Максвелла

AD	Неполярные органические соединения	33	-0,48	±16,9
ADF	Неполярные углеводороды	28	-0,43	±2,6

Пример 10.1. Вычислить по аддитивному методу мольную рефракцию трихлорэтана ($C_2H_3Cl_3$).

Решение. По табл. 10.3 находим:

$$\begin{aligned} 2 \cdot (C) &= 2 \cdot 2,418 = 4,836 \\ 3 \cdot (H) &= 3 \cdot 1,100 = 3,300 \\ 3 \cdot (Cl) &= 3 \cdot 5,967 = 17,901 \end{aligned}$$

$$R_D = 26,037 \text{ см}^3/\text{моль}$$

По литературным данным для 1,1,1-трихлорэтана $R_D = 26,22 \text{ см}^3/\text{моль}$, для 1,1,2-трихлорэтана $R_D = 25,83 \text{ см}^3/\text{моль}$ [10].

Погрешность расчета для 1,1,1-трихлорэтана $-0,6\%$, для 1,1,2-трихлорэтана $+0,8\%$.

Пример 10.2. Рассчитать по методам Сегдена и Мак-Гоуана парахор 3-этилпентана $[(C_2H_5)_2CHCH_2CH_3]$.

Решение по методу Сегдена из табл. 10.2 находим:

$$\begin{aligned} 7 \cdot (C) &= 7 \cdot 9 = 63 \\ 16 \cdot (H) &= 16 \cdot 15,5 = 243 \end{aligned}$$

$$P_{ch} = 311,0$$

Из справочных данных $P_{ch} = 305,4 \text{ эрг}^{1/4} \cdot \text{см}^{3/2}/\text{моль}$ [23].

Погрешность расчета $+1,8\%$.

По методу Мак-Гоуана из табл. 10.2 находим:

$$\begin{aligned} 7 \cdot (C) &= 7 \cdot 47,6 = 332,2 \\ 16 \cdot (H) &= 16 \cdot 24,7 = 395,2 \\ 22 \text{ связи} &= 19 \cdot 22 = 418 \end{aligned}$$

Следовательно, по уравнению (10.6)

$$P_{ch} = 332,2 + 395,2 - 418 = 310,4 \text{ эрг}^{1/4} \cdot \text{см}^{3/2}/\text{моль}$$

Погрешность расчета $+1,7\%$.

Пример 10.3. Вычислить по методу Нокая парахор 3-этилпентана $[(C_2H_5)_2CHCH_2CH_3]$ и бензофенона ($C_6H_5OC_6H_5$) при 293 К.

Решение. По литературным данным для 3-этилпентана $T_K = 366,7 \text{ К}$, $\rho_{293} = 0,698 \text{ г/см}^3$; для бензофенона $T_K = 579 \text{ К}$, $\rho_{293} = 1,098 \text{ г/см}^3$ [23].

По уравнению (10.5) для 3-этилпентана:

$$\lg P_{ch} = -4,20895 + 2,29319 \lg (1,8 \cdot 366,7/0,698^{0,5937})$$

откуда

$$P_{ch} = 330,4 \text{ эрг}^{1/4} \cdot \text{см}^{3/2}/\text{моль}$$

Для бензофенона:

$$\lg P_{ch} = -4,20895 + 2,29319 \lg (1,8 \cdot 579/1,098^{0,5937})$$

откуда

$$P_{ch} = 464 \text{ эрг}^{1/4} \cdot \text{см}^{3/2}/\text{моль}$$

По литературным данным для 3-этилпентана $P_{ch} = 305,4 \text{ эрг}^{1/4} \cdot \text{см}^{3/2}/\text{моль}$, для бензофенона $P_{ch} = 428,2 \text{ эрг}^{1/4} \cdot \text{см}^{3/2}/\text{моль}$ [23].

Погрешность расчета для 3-этилпентана $+8,2\%$, для бензофенона $+8\%$.

Пример 10.4. Вычислить по методу Ланде — Уитьера коэффициент преломления октана (C_8H_{18}) при 293 К.

Решение. По литературным данным для октана $T_K = 398 \text{ К}$, $\rho_{293} = 0,71 \text{ г/см}^3$ [23].

По уравнению (10.9):

$$n_D^{293} = 1 + (0,3218 \cdot 0,71^{0,83} \cdot 398^{0,12}) / (6,02 \cdot 10^{23})^{0,006} = 1,354$$

По литературным данным $n_D^{293} = 1,399$ [23].

Погрешность расчета $-3,2\%$.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА

Из различных методов расчета давления пара жидкостей в данной главе рассматривается только корреляция Риделя, так как они дают лучшие результаты и просты в применении. Согласно правилу фаз, давление пара чистой жидкости является однозначной функцией температуры насыщения, поэтому все данные о давлении пара представляют в виде зависимости $P = f(T)$. Почти все уравнения для давления пара чистых веществ связаны с термодинамически точным уравнением Клапейрона — Клаузиуса:

$$dP/dT = ML_{исп}/(T \Delta V) \quad (11.1)$$

где $L_{исп}$ — энтальпия испарения; ΔV — разность мольных объемов пара и жидкости.

Видоизменяя уравнение (11.1), можно получить:

$$dP/dT = ML_{исп} \left/ \left(T \frac{RT}{P} \Delta z \right) \right. = ML_{исп} P / (RT^2 \Delta z) \quad (11.2)$$

$$d(\ln P)/d(1/T) = -ML_{исп}/(R \Delta z) \quad (11.3)$$

где Δz — разность коэффициентов сжимаемости пара и жидкости.

Результат интегрирования уравнения (11.3) зависит от точности величины $L_{исп}/\Delta z$. При незначительной зависимости этого отношения от температуры интегрирование уравнения (11.3) приводит к общеизвестному соотношению

$$\ln P = A - (B/T) \quad (11.4)$$

Из уравнения (11.4) следует, что логарифм давления пара данного вещества является прямолинейной функцией $1/T$. Коэффициент B представляет собой тангенс угла наклона прямой, отсекающей на оси ординат величину A . Знание всего двух экспериментальных точек позволяет аналитически или графически определить постоянные A , B и вычислить давление пара при любой температуре. Уравнение (11.4) дает хорошие результаты, особенно при интерполяции или экстраполяции в небольшом интервале температуры [2]. Отклонения давления пара жидкостей от вычисленного по уравнению (11.4) могут быть представлены достаточно точно. Взаимосвязь P , V , T газа и жидкости можно представить с помощью корреляций, использующих приведенные свойства λ , ϕ , τ ; расчеты значительно уточняются при введении критического коэффициента Риделя [2], определяемого по уравнению:

$$\alpha_{кр} = d(\ln \lambda)/d(\ln \tau) \quad (11.5)$$

Ридель предложил уравнение для давления пара

$$\lambda = f(\tau, \alpha_{кр}) \quad (11.6)$$

и, в частности, представил его в виде:

$$\lg \lambda = A - (B/\tau) + C \ln \tau + D\tau^6 \quad (11.7)$$

Здесь постоянные A, B, C, D находят по экспериментальным данным. Окончательная форма уравнения (11.7) приведена в табл. 11.1 как основная корреляция Риделя, поскольку включает в себя только одну неопределенную константу $\alpha_{кр}$.

Ниже рассматриваются четыре варианта основной корреляции Риделя, различающихся по способу нахождения $\alpha_{кр}$. В табл. 11.1 приведены методы расчета давления пара и $\alpha_{кр}$.

Первый вариант представляет собой вычисление $\alpha_{кр}$ по одной известной величине приведенного давления.

Второй вариант основан на приближенном отношении между $\alpha_{кр}$ и коэффициентом сжимаемости в критической точке $z_{кр}$.

Третий вариант основан на уравнении Миллера:

$$\alpha_{кр} = 0,9076 \left(1 + \frac{\tau_{к} \ln P_{кр}}{1 - \tau_{к}} \right) \quad (11.8)$$

Четвертый вариант является модификацией уравнения Миллера, получаемого при интегрировании уравнения (11.3) в предположении, что $\Delta z = 1$ и $L_{исп} = L_{исп.к}$; при условии интегрирования в интервале от $T_{к}$ до $T_{к1}$ и соответствующих подстановках получается:

$$\alpha_{кр} = 0,9076 \left(1 + \frac{L_{исп.к}}{RT_{кр}} \right) \quad (11.9)$$

По существу, третий и четвертый варианты эквивалентны.

Таблица 11.1

Методы вычисления давления пара

Метод вычисления

Метод Риделя [2, 10, 20]:

где $\lg \pi = -\Phi(\tau) - (\alpha_{кр} - 7)\psi(\tau) \quad (11.10)$

$$\Phi(\tau) = 0,118\varphi(\tau) - 7 \lg \tau \quad (11.11)$$

$$\psi(\tau) = 0,0364\varphi(\tau) - \lg \tau \quad (11.12)$$

$$\varphi(\tau) = (36/\tau) + 42 \ln \tau - 35 - \tau^6 \quad (11.13)$$

$$\alpha_{кр} = [0,314\varphi(\tau_{к}) + \ln P_{кр}] / [0,0838\varphi(\tau_{к}) - \ln \tau_{к}] \quad (11.14)$$

Здесь

$$\varphi(\tau_{к}) = (36/\tau_{к}) + 42 \ln \tau_{к} - 35 - \tau_{к}^6 \quad (11.15)$$

$$\alpha_{кр} = 7 + \{ [1 - (3,72P_{кр}V_{кр}) / (82,06T_{кр})] / [0,26P_{кр}V_{кр} / (82,06T_{кр})] \} \quad (11.16)$$

$$\alpha_{кр} = 0,9076 \{ 1 + [\tau_{к} \ln P_{кр} / (1 - \tau_{к})] \} \quad (11.17)$$

$$\alpha_{кр} = 0,9076 \{ 1 + [L_{исп.к} / (1,987T_{кр})] \} \quad (11.18)$$

Примечания: 1. Величина $\alpha_{кр}$ может быть найдена по уравнению (11.10), если ее рассчитать для температуры кипения, когда $P = 1$ атм, и вычислить функции $\Phi(\tau_{к})$ и $\psi(\tau_{к})$.

2. Величины функций $\Phi(\tau)$ и $\psi(\tau)$ можно найти в таблицах монографий Рида и Шервуда — см. [1], с. 77—79 и [2], с. 142, 143, — что значительно упрощает расчеты по уравнениям (11.10)—(11.12).

3. При ориентировочном расчете давления пара уравнение (11.16) можно значительно упростить, принимая во внимание, что величина

$$z_{кр} = P_{кр} V_{кр} / (82,06 T_{кр})$$

для большинства соединений лежит в интервале 0,25—0,29. Тогда уравнение (11.16) принимает вид:

$$\alpha_{кр} = 7 \div [(1 - 3,72 z_{кр}) / (0,26 z_{кр})]$$

Условные обозначения

- $L_{исп.к}$ — энтальпия испарения при температуре кипения, кал/моль;
 M — молекулярная масса;
 P — давление, атм;
 $P_{кр}$ — критическое давление, атм;
 T — температура, К;
 T_k — температура кипения, К;
 $T_{кр}$ — критическая температура, К;
 V — мольный объем, см³/моль;
 $V_{кр}$ — критический мольный объем, см³/моль;
 $\pi = P/P_{кр}$ — приведенное давление;
 $\tau = T/T_{кр}$ — приведенная температура;
 $\tau_k = T_k/T_{кр}$ — приведенная температура кипения.

Таблица 11.2

Погрешности расчетов давления пара для всех органических соединений по методу Риделя — уравнение (11.14) [20]

Давление пара		Число измерений	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
мм рт. ст.	атм			
1		103	+3,1	±48,5
5		97	+0,7	±13,2
10		95	+0,6	±13,0
40		95	+0,4	±12,2
60		97	+0,2	±24,6
100		99	+1,9	±22,9
200		96	+1,9	±20,5
400		97	+1,7	±18,0
	1	98	+1,6	±15,8
	2	36	+2,3	±25,2
	5	36	+1,5	±17,3
	10	36	+0,9	±13,1
	20	32	+0,2	±11,1
	40	22	-0,4	±4,2

Таблица 11.3

Погрешности расчетов давления пара для всех органических соединений по методу Риделя — уравнение (11.16) [20]

Давление пара		Число измерений	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
мм рт. ст.	атм			
1		92	-0,36	±6,3
5		92	-0,03	±2,5

Давление пара		Число измерений	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
мм рт. ст.	атм			
10		94	-0,06	$\pm 1,3$
20		92	+0,02	$\pm 1,2$
40		94	-0,23	$\pm 4,4$
60		93	-0,23	$\pm 4,4$
100		93	+0,02	$\pm 0,9$
200		92	+0,01	$\pm 0,6$
400		93	+0,03	$\pm 0,9$
	1	94	+0,23	$\pm 7,3$
	2	29	-0,21	$\pm 0,5$
	5	33	-1,4	$\pm 13,8$
	10	33	-1,2	$\pm 11,3$
	20	33	-1,0	$\pm 9,4$
	22	22	-0,73	$\pm 4,4$

Таблица 11.4

Погрешности расчетов давления пара для всех органических соединений по методу Риделя—уравнение (11.17) [20]

Давление пара		Число измерений	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
мм рт. ст.	атм			
1		92	-0,4	$\pm 6,6$
5		89	-0,12	$\pm 2,1$
10		94	-0,13	$\pm 1,5$
20		92	-0,09	$\pm 1,4$
40		95	-0,31	$\pm 4,8$
60		93	-0,30	$\pm 4,6$
100		94	-0,27	$\pm 4,4$
200		92	-0,04	$\pm 0,8$
400		93	-0,01	$\pm 1,0$
	1	93	-0,10	$\pm 0,9$
	2	32	-0,50	$\pm 9,7$
	5	32	-0,50	$\pm 8,8$
	10	32	-0,53	$\pm 8,5$
	20	32	-0,55	$\pm 8,4$
	40	21	-0,52	$\pm 4,0$

Таблица 11.5

Погрешности расчетов давления пара для всех органических соединений по методу Риделя—уравнение (11.18) [20]

Давление пара		Число измерений	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %	Давление пара		Число измерений	Средняя погрешность x , %	Максимальная погрешность y , %
мм рт. ст.	атм				мм рт. ст.	атм			
1		62	-0,94	$\pm 3,5$	200		63	-0,61	$\pm 1,6$
5		62	-0,74	$\pm 2,8$	400		64	-0,58	$\pm 1,5$
10		64	-0,94	$\pm 2,3$		1	64	-0,32	$\pm 3,8$
20		64	-0,64	$\pm 2,4$		2	12	-1,3	$\pm 19,1$
40		64	-0,75	$\pm 2,1$		5	12	-1,3	$\pm 17,5$
60		63	-0,70	$\pm 2,0$		7	7	-0,1	$\pm 15,8$
100		64	-0,69	$\pm 1,9$		10	12	-1,1	$\pm 16,4$

Пример 11.1. Определить по методу Риделя давление пара тиффена (C_6H_6S) при 500 К.

Решение. По литературным данным $T_K = 357,3$ К, $T_{кр} = 580$ К, $P_{кр} = 56,2$ атм [23], $\tau = 0,864$, $\tau_K = 0,615$.

По уравнению (11.15) находим $\Phi(\tau_K)$:

$$\Phi(\tau_K) = (36/0,615) \cdot 42 \ln 0,615 - 35 - 0,615^6 = 3,152$$

Из уравнения (11.14):

$$\alpha_{кр} = \frac{0,314 \cdot 3,152 + \ln 56,2}{0,0838 \cdot 3,152 - \ln 0,615} = 6,7$$

По уравнениям (11.11)–(11.13) находим:

$$\Phi(\tau) = (36/0,864) \cdot 42 \ln 0,864 - 35 - 0,864^6 = 0,141$$

$$\Psi(\tau) = 0,0364 \cdot 0,141 - \lg 0,864 = 0,0691$$

$$\Phi(\tau) = 0,118 \cdot 0,141 - 7 \lg 0,864 = 0,464$$

Из уравнения (11.10):

$$\lg \pi = \lg(P/P_{кр}) = -0,464 - (6,7 - 7) \cdot 0,0691 = -0,443$$

откуда

$$P/56,2 = 0,361; P = 20,3 \text{ атм}$$

По литературным данным $P = 20,1$ атм [23, 28].

Погрешность расчета $\approx 1\%$.

Пример 11.2. Вычислить по уравнению (11.17) давление пара масляной кислоты ($C_9H_{17}COOH$) при 530 К.

Решение. По литературным данным $T_K = 436$ К, $T_{кр} = 628$ К, $P_{кр} = 52$ атм [23, 28], $\tau = 0,844$, $\tau_K = 0,691$.

По уравнению (11.17):

$$\alpha_{кр} = 0,9076 [1 \cdot (0,691 \ln 52)/(1 - 0,691)] = 8,940$$

Используя уравнение (11.13), находим:

$$\Phi(\tau) = (36/0,844) \cdot 42 \ln 0,844 - 35 - 0,844^6 = 0,177$$

По уравнению (11.12):

$$\Psi(\tau) = 0,0364 \cdot 0,177 - \lg 0,844 = 0,080$$

Из уравнения (11.11) имеем:

$$\Phi(\tau) = 0,118 \cdot 0,177 - 7 \lg 0,844 = 0,539$$

По уравнению (11.10):

$$\lg \pi = \lg(P/52) = -0,539 - (8,94 - 7) \cdot 0,08 = -0,694$$

откуда

$$P/52 = 0,2023; P = 10,5 \text{ атм}$$

По литературным данным $P = 10,0$ атм [23, 28].

Погрешность расчета $+5\%$.

Пример 11.3. Вычислить по уравнению (11.18) давление пара тиффена (C_6H_6S) при температурах 333, 393 и 428 К.

Решение. По литературным данным $T_{кр} = 580$ К, $P_{кр} = 56,2$ атм, $L_{исп, к} = 7520$ кал/моль [23, 28], $\tau_{428} = 0,737$, $\tau_{393} = 0,677$, $\tau_{333} = 0,583$.

Из уравнения (11.18) находим:

$$\alpha_{кр} = 0,9076 \{ 1 \cdot [7520/(1,987 \cdot 580)] \} = 6,792$$

По уравнению (11.13) или по таблицам [1,2] находим:

$$\text{для } 333 \text{ К: } \psi(\tau) = 0,383 \quad \Phi(\tau) = 2,119$$

$$\text{для } 393 \text{ К: } \psi(\tau) = 0,231 \quad \Phi(\tau) = 1,387$$

$$\text{для } 428 \text{ К: } \psi(\tau) = 0,164 \quad \Phi(\tau) = 1,031$$

По уравнению (11.10):

при 333 К

$$\lg \pi = \lg (P/56,2) = -2,119 - (6,792 - 7) \cdot 0,383 = -2,0382$$

$$P/56,2 = 0,00916; P = 0,515 \text{ атм}$$

при 393 К

$$\lg \pi = \lg (P/56,2) = -1,387 - (6,792 - 7) \cdot 0,231 = -1,369$$

$$P/56,2 = 0,0458; P = 2,57 \text{ атм}$$

при 428 К

$$\lg \pi = \lg (P/56,2) = -1,031 - (6,792 - 7) \cdot 0,164 = -0,997$$

$$P/56,2 = 0,1007; P = 5,66 \text{ атм}$$

По литературным данным $P = 0,523 \text{ атм}$, $2,68 \text{ атм}$, $6,03 \text{ атм}$ соответственно [23, 28].

Погрешность расчета $-1,5\%$, -4% , -6% соответственно.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Теплопроводность является физико-химическим свойством, характеризующим передачу энергии в результате движения молекул, причем энергия передается от одного слоя к другому без изменения последовательности расположения слоев молекул (при отсутствии конвективного движения). Обычно при повышении температуры на 10 К коэффициент теплопроводности жидкости уменьшается в среднем на 1%, а при повышении давления до 100 атм теплопроводность увеличивается незначительно. При увеличении давления в интервале 100—500 атм теплопроводность жидкости увеличивается на 5—10% и более.

Для расчета теплопроводности жидкостей существует ряд теоретических и эмпирических методов. Для отдельных классов веществ эти методы и формулы перечислены в табл. 12.1.

В табл. 12.2—12.5 приводятся составляющие для расчетов. В табл. 12.6 дается оценка погрешности расчетов по этим методам.

Таблица 12.1

Методы вычисления теплопроводности

Метод вычисления

1. Метод Эвинга, Уокера, Прайда и Миллера для расплавленных металлов [10]:

$$\lambda = 2,61 \cdot 10^{-8} \frac{T}{r} - \frac{2 \cdot 10^{-17} (T/r)^2}{c_p \rho} + \frac{97 c_p \rho^2}{MT} \quad (12.1)$$

Здесь λ получается в Вт/(см·К); c_p подставляется в кал/(г·К).

2. Метод Вебера [10]:

$$\lambda = 1,29 c_p \rho \sqrt[3]{\rho/M} \quad (12.2)$$

Здесь λ получается в ккал/(м·ч·К); c_p подставляется в ккал/(кг·К), ρ — в кг/л.

3. Метод Смита [10]:

$$\lambda = 4,3 \cdot 10^{-3} c_p \rho \sqrt[3]{\rho/M} \quad (12.3)$$

$$\lambda = 0,293 \rho^{0,215} c_p^{1,55} M^{0,192} / \mu^{0,12} \quad (12.4)$$

$$\lambda \cdot 10^6 = 11 + 6450 (c_p - 0,45)^3 + 1250 (\rho/M)^{1/3} + 100 (\mu/\rho)^{0,111} \quad (12.5)$$

По уравнениям (12.3) и (12.5) λ получается в ккал/(см·с·К), по уравнению (12.4) — в ккал/(м·ч·К); ρ подставляется в кг/л, c_p — в ккал/(кг·К); μ — в сП.

Метод вычисления

4. Метод Предводителя для 303 К [10, 47]:

$$\lambda = 4,28 \cdot 10^{-3} c_p \rho^{4/3} M^{-1/3} \quad (12.6)$$

$$\lambda = \frac{1,29 c_p \rho (\rho/M)^{1/3} \exp(-n/T) \cdot 21}{L_{\text{исп. к}}/T_{\text{к}}} \quad (12.7)$$

По уравнениям (12.6) и (12.7) λ получается в кал/(см·с·К).

Величина n определяется по двум значениям λ , и затем по формуле (12.7) можно рассчитать зависимость λ от T .

5. Метод Пальмера [10]:

$$\lambda = 94700 \cdot 10^{-6} c_p \rho (\rho/M)^{1/3} / (L_{\text{исп. к}}/T_{\text{к}}) \quad (12.8)$$

Здесь λ выражено в кал/(см·с·К), c_p — в кал/(г·К), $L_{\text{исп. к}}$ — в кал/моль.

6. Аддитивный метод Саквадеса и Котеса [10]:

$$\lambda = c_p r c l \quad (12.9)$$

где

$$l = \Delta [1 - (\rho_{\text{пр}} - \rho_{\text{пр}} \tau_{\text{пл}}) / (\rho_{\text{пр. пл}} - 2\tau_{\text{пл}})]^{1/3} \quad (12.10)$$

$$\rho_{\text{пл}} = \rho (1 - 0,48\tau_{\text{пл}}) / (1 - 0,48\tau) \quad (12.11)$$

Δ — аддитивная величина, определяемая по табл. 12.2—12.5.

Здесь λ выражено в кал/(см·с·К).

Условные обозначения

- c — скорость звука, см/с;
 c_p — теплоемкость при постоянном давлении, кал/(моль·К) или кал/(г·К);
 $L_{\text{исп. к}}$ — энтальпия испарения при температуре кипения, кал/моль;
 l — расстояние между молекулами, см;
 M — молекулярная масса;
 N — число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$;
 r — удельное электросопротивление, Ом/см;
 T — температура, К;
 $T_{\text{кр}}$ — критическая температура, К;
 $T_{\text{пл}}$ — температура плавления, К;
 λ — теплопроводность, Вт/(см·К), кал/(см·с·К) или ккал/(м·ч·К);
 μ — вязкость, сП;
 ρ — плотность, г/см³ или кг/л;
 $\rho_{\text{кр}}$ — плотность при критической температуре, г/см³ или кг/л;
 $\rho_{\text{пл}}$ — плотность при температуре плавления, г/см³ или кг/л;
 $\rho_{\text{пр}} = \rho / \rho_{\text{кр}}$ — приведенная плотность;
 $\rho_{\text{пр. пл}} = \rho_{\text{пл}} / \rho_{\text{кр}}$ — приведенная плотность при температуре плавления;
 $\tau = T / T_{\text{кр}}$ — приведенная температура;
 $\tau_{\text{пл}} = T_{\text{пл}} / T_{\text{кр}}$ — приведенная температура плавления.


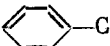
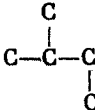
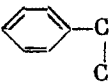
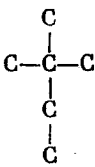
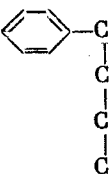
Доли Δ для соединений с линейными молекулами [10]

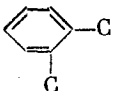
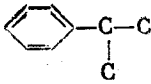
Соединения с линейными молекулами	Доли Δ (в Å) при					
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
Альдегиды	—	4,45	5,01	—	5,20 *	—
Амиды	4,13	4,80	5,10	—	—	—
Амины (одно- и двуосновные)	—	—	5,03	—	5,20 *	—
Галогензамещенные	—	4,70 (водистый метил)	—	—	—	—
Кетоны	—	—	—	5,10 *	—	—
Кислоты	4,10	4,70	5,00	—	5,20 *	—
Меркаптаны	—	—	4,96	5,01	—	—
Нитрилы	—	4,43	4,84	—	—	—
Нитросоединения	—	4,60 (нитрометан)	5,01	—	—	—
Простые эфиры	—	—	—	5,29	—	—
Сложные эфиры	—	—	4,91	—	5,03 *	—
Спирты	4,30	4,60	—	—	5,09 *	—
Углеводороды	—	—	—	—	—	5,4

* Значение Δ остается постоянным для всех дальнейших соединений ряда.

Таблица 12.3

Доли разветвлений Δ (Δ) = 0,42 π [10]
Дополнительные поправки к величине Δ по табл. 12.2.

Соединения	n	Соединения	n
<i>С открытой цепью:</i>		<i>Циклические: *</i>	
	1		1
	1		1
	2		1

Соединения	n	Группы	n
	2	Подстановка двух групп CH ₃ : в положениях 2,4 в положениях 2,2,4	1
	2		1

* В случае циклического соединения Δ(Δ) прибавляется к значению толщины см. табл. 12.4.

Таблица 12.4

Толщина t колец для циклических соединений [10]
Дополнительные поправки к величине Δ по табл. 12.2.

Циклические соединения	t , Å
Бензол, пиридин	5,30
Нафталин	5,81
Циклопентан	5,50
Циклогексан и пиперидин	5,73
Циклогептан	5,86

Таблица 12.5

Доли Δ(Δ) для замещений атома водорода [10] *
Дополнительные поправки к величине Δ по табл. 12.2.

Замещения	Доли Δ(Δ), Å	
	при одном замещении **	при замещении в положениях орто- и мета-
NH ₂ , CHO	0,10	0,80
F, I	0,10	—
OH	0	0,20
CN, O (кетоны)	0	—
NO ₂	0,50	0,75

* При замещении группы в циклическом соединении доля группы прибавляется к значению толщины.

** При замещении совместно с Cl или Br его положение безразлично. Замещение совместно с CHO, NH₂ идет в паразположении.

Погрешность расчетов теплопроводности [10]

Символ	Жидкость	Средняя погрешность α , %	Максимальная погрешность ν , %
<i>Метод Эвинга, Уокера, Пранда и Миллера</i>			
P	Жидкие металлы	$\pm 5-10$	—
<i>Метод Вебера</i>			
A и B	Органические и неорганические соединения	± 13	± 60
<i>Метод Смита</i>			
A и B	Органические и неорганические соединения: уравнение (12.3)	± 13	$\pm 21,0$
	» (12.4)	± 18	$\pm 19,2$
	» (12.5)	± 20	—
<i>Метод Предводителя</i>			
A	Органические неассоциированные соединения	± 5	—
<i>Метод Пальмера</i>			
A и B	Органические и неорганические соединения	± 18	—
<i>Аддитивный метод Сакиадеса и Котеса</i>			
A и B	Органические и неорганические соединения	$\pm 5-15$	± 57

Пример 12.1. Вычислить по методу Эвинга, Уокера, Пранда и Миллера теплопроводность ртути при 293 К.

Решение. По литературным данным $\rho_{293} = 13,5 \text{ г/см}^3$, $c_p = 0,0329 \text{ ккал/(г}\cdot\text{К)}$; $r = 0,95 \cdot 10^{-4} \text{ Ом/см}$ [23], $M = 200,6$.

По уравнению (12.1):

$$\lambda = 2,61 \cdot 10^{-8} (293/0,95 \cdot 10^{-4}) - 2 \cdot 10^{-17} \left(\frac{293}{0,95 \cdot 10^{-4}} \right)^2 / (0,0329 \cdot 13,5) + \\ + 97 \cdot 0,0329 \cdot 13,5^2 / (200,6 \cdot 293) = 90,1 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/(см}\cdot\text{К)}$$

По литературным данным $\lambda = 80,0 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/(см}\cdot\text{К)}$ [23].

Погрешность расчета $\pm 11,2\%$.

Пример 12.2. Вычислить по методу Вебера теплопроводность метилового ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и бутилового ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) спиртов при 293 К.

Решение. По литературным данным для метилового спирта $c_p = 0,56 \text{ ккал/(кг}\cdot\text{К)}$, $\rho_{293} = 0,791 \text{ кг/л}$ [23], $M = 32$; для бутилового спирта $c_p = 0,592 \text{ ккал/(кг}\cdot\text{К)}$, $\rho_{293} = 0,8098 \text{ кг/л}$ [23], $M = 74,12$.

По уравнению (12.2) для метилового спирта:

$$\lambda = 1,29 \cdot 0,56 \cdot 0,791 \sqrt[3]{0,791/32} = 0,167 \text{ ккал/(м}\cdot\text{ч}\cdot\text{К)}$$

Для бутилового спирта имеем:

$$\lambda = 1,29 \cdot 0,592 \cdot 0,8098 \sqrt[3]{0,8098/74,12} = 0,1349 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$$

По литературным данным для метилового спирта $\lambda = 0,174 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$, для бутилового спирта $\lambda = 0,1364 \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{К})$ [23].

Погрешность расчета -4% и $-1,1\%$ соответственно.

Пример 12.3. Вычислить по уравнению (12.3) теплопроводность хлороформа (CHCl_3) при 293 К.

Решение. По литературным данным для хлороформа $\rho_{293} = 1,489 \text{ г}/\text{см}^3$, $c_p = 0,23 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{К})$ [23], $M = 119,4$.

По уравнению (12.3) находим:

$$\lambda = 4,3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,23 \cdot 1,489 \sqrt[3]{1,489/119,4} = 0,34 \cdot 10^{-3} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

По литературным данным $\lambda = 0,29 \cdot 10^{-3} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$ [23].

Погрешность расчета $+17\%$.

Пример 12.4. Вычислить по уравнению (12.5) теплопроводность толуола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) при 293 К.

Решение. По литературным данным $c_p = 0,268 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{К})$, $\rho_{293} = 0,867 \text{ кг}/\text{л}$, $\mu = 0,56 \text{ сП}$ [23], $M = 92,0$.

По уравнению (12.5) находим:

$$\lambda \cdot 10^6 = 11 \div 6450 (0,268 - 0,45)^3 + 1250 (0,867/92)^{1/3} +$$

$$\div 100 (0,56/0,867)^{0,111} = 224,6$$

$$\lambda = 0,2246 \cdot 10^{-3} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

По литературным данным $\lambda = 0,31 \cdot 10^{-3} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$ [23].

Погрешность расчета $-26,0\%$.

Пример 12.5. Вычислить по методу Предводителяева теплопроводность этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) при 303 К.

Решение. По литературным данным $c_p = 0,53 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{К})$, $\rho_{303} = 0,780 \text{ г}/\text{см}^3$ [23], $M = 46,0$.

По уравнению (12.6) находим:

$$\lambda = 4,28 \cdot 10^{-3} \cdot 0,53 \cdot 0,780^{4/3} \cdot 46^{-1/3} = 0,461 \cdot 10^{-3} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

По литературным данным $\lambda = 0,42 \cdot 10^{-3} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$ [23].

Погрешность расчета $+9,2\%$.

Примечание: В уравнении (12.6) величина $4,28 \cdot 10^{-3}$ представляет собой частное значение числового коэффициента J при 303 К; так как произведение $J c_p$ почти не зависит от температуры, то, зная зависимость c_p от температуры и одно значение J (при $T = 303 \text{ К}$), можно вычислить λ для любых температур.

Пример 12.6. Вычислить по методу Пальмера теплопроводности этилацетата ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) при 293 К.

Решение. По литературным данным для этилацетата $\rho_{293} = 0,901 \text{ г}/\text{см}^3$, $c_p = 0,459 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{К})$, $T_k = 350 \text{ К}$, $L_{\text{исп.к}} = 7542 \text{ кал}/\text{моль}$ [23], $M = 88,0$.

По уравнению (12.8):

$$\lambda = \frac{94700 \cdot 10^{-6} \cdot 0,901 \cdot 0,459 \cdot (0,901/88)^{1/3}}{(7542/350)} = 0,391 \cdot 10^{-3} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

По литературным данным $\lambda = 0,356 \cdot 10^{-3} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$ [23].

Погрешность расчета $+10\%$.

Пример 12.7. Вычислить по аддитивному методу Сакиадеса и Котеса теплопроводность бутилового спирта ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) при 293 К.

Решение. По литературным данным $c_p = 0,592$ кал/(г·К), $\rho_{\text{воз}} = 0,8098$ г/см³, $c = 1,265 \cdot 10^5$ см/с, $T_{\text{пл}} = 193,3$ К, $T_{\text{кр}} = 560,2$ К, $\rho_{\text{кр}} = 0,273$ г/см³ [23], $\tau_{\text{пл}} = 0,346$, $\tau = 0,523$, $\rho_{\text{пр}} = 2,963$.

По уравнению (12.11):

$$\rho_{\text{пл}} = 0,8098 (1 - 0,48 \cdot 0,346) / (1 - 0,48 \cdot 0,523) = 0,902 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_{\text{пр. пл}} = 0,902 / 0,273 = 3,306$$

Из табл. 12.2 $\Delta = 5,09 \cdot 10^{-8}$ см.

По уравнению (12.10):

$$l = 5,09 \cdot 10^{-8} [1 - (2,963 - 0,346 \cdot 2,963) / (3,306 - 2 \cdot 0,346)]^{1/2} = \\ = 0,727 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

Из уравнения (12.9):

$$\lambda = 0,592 \cdot 0,8098 \cdot 1,265 \cdot 10^5 \cdot 0,727 \cdot 10^{-8} = 0,440 \cdot 10^{-3} \text{ кал/(см} \cdot \text{с} \cdot \text{К)}$$

По литературным данным $\lambda = 0,379 \cdot 10^{-3}$ кал/(см·с·К) [23].

Погрешность расчета $\nabla 16\%$.

КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ

ДИФФУЗИЯ ЖИДКОСТИ В ЖИДКОСТИ

Во многих технологических процессах имеет место непосредственное соприкосновение фаз разного химического состава и проникновение молекул одной фазы в другую. Это явление, называемое диффузией, лежит в основе процессов, связанных с переносом и обменом массы при отсутствии перемешивания и конвекции. Процесс диффузии в жидкостях идет во много раз медленнее, чем в газах.

Число молекул, диффундирующих в единицу времени через единицу площади сечения, перпендикулярного к направлению диффузии, пропорционально градиенту концентрации диффундирующего вещества $-dC_A/dX$, где C_A — концентрация вещества, X — длина в направлении диффузии. Стоящий обычно перед градиентом знак минус показывает, что концентрация C_A уменьшается в направлении диффузии.

В случае эквимолярной диффузии веществ А и В в противоположных направлениях величина

$$D_{AB} = 1/K(C_A + C_B) \quad (13.1)$$

носит название коэффициента диффузии и выражается в $\text{см}^2/\text{с}$, $\text{м}^2/\text{с}$ или $\text{м}^2/\text{ч}$. Значения коэффициента диффузии D для жидкостей в 10^4 — 10^5 раз меньше значений коэффициента диффузии для газов, поэтому D выражают не в $\text{см}^2/\text{с}$, а в $\text{см}^2/\text{сутки}$. Для расчета пользуются соотношением: $1 \text{ см}^2/\text{сутки} = 86\,400 \text{ см}^2/\text{с}$. При изучении диффузии в жидких растворах электролитов рассматривают отдельно скорости диффузии ионов и молекул.

Коэффициент диффузии мало зависит от давления и линейно увеличивается с температурой в узком интервале T . Рассчитать коэффициент диффузии можно, используя некоторые эмпирические соотношения, представленные в табл. 13.1. Аддитивные составляющие для расчета коэффициента диффузии представлены в табл. 13.2—13.5. Погрешность таких расчетов дается в табл. 13.6.

Таблица 13.1

Методы вычисления коэффициента диффузии в жидкостях

Метод вычисления

1. Метод Эйнштейна [10]:

$$D\mu/kT = (1/2\pi)(N/V)^{1/2} \quad (13.1)$$

По уравнению (13.1) D получается в $\text{см}^2/\text{с}$, а μ подставляется в П.

2. Метод Ли и Чанга [10]:

$$D = 1,84/(\mu r) \quad (13.2)$$

где r — радиус молекулы, Å; μ — вязкость, сП.

Метод вычисления

По уравнению (13.2) D получается в см²/сутки.

3. Метод Камалья и Канджара [10]:

$$D = FH \quad (13.3)$$

По уравнению (13.3) D получается в см²/с.

Здесь $F = AB$:

$$A = \left[1,6 \left(\frac{V_0}{V_M} \right) + 2,56 \left(\frac{V_0}{V_M} \right)^2 G \right] \left(\frac{V_M}{V_0} \right)^{2/3}$$

$$B = 6,19 \cdot 10^{-5} (T/M)^{1/2} V^{1/3}$$

где M — молекулярная масса растворенного вещества;

$$G = 1 + 2,5 \left(\frac{V_0}{V_M} \right) + 4,5864 \left(\frac{V_0}{V_M} \right)^2$$

Отношение V_0/V_M можно определить, если известна скорость звука c растворенного вещества:

$$c = \left\{ [1 - 2/3 (V_0/V_M)^{1/2}] / [1 - (V_0/V_M)^{1/2}] \right\} (c_p R T / M) / \{ c_p [1 - 2/3 (V_0/V_M)^{1/2}] - R \}$$

Значение величины F можно также определить по табл. 13.2, а величину H — по табл. 13.3.

4. Метод Арнольда [10]:

$$D = \frac{0,01}{A_1 A_2 \mu^{1/2} (V_1^{1/2} + V_2^{1/2})^2} \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^{1/2} \quad (13.4)$$

где μ — вязкость растворителя, сП; V_1, V_2 — мольные объемы растворенного вещества и растворителя, см³/моль; M_1, M_2 — молекулярные массы растворенного вещества и растворителя.

Для неассоциированных жидкостей $A_1 = 1$.

По уравнению (13.4) D получается в см²/с.

Величина A_1 берется по табл. 13.4, величина A_2 — по табл. 13.5.

5. Метод Уилка и Чанга [10]:

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} (X M_p)^{1/2} \cdot T / (\mu V^{0,6}) \quad (13.5)$$

где μ — вязкость растворителя, сП; M_p — молекулярная масса растворителя.

По уравнению (13.5) D получается в см²/с.

Для неассоциированных растворителей $X = 1$, для воды $X = 2,6$, для метилового спирта $X = 1,9$, для этилового спирта $X = 1,5$.

6. Метод Отмера и Текера для диффузии в воде [10]:

$$D = (14/V_0,6 \mu^{1,1}) \cdot 10^{-5} \quad (13.6)$$

По уравнению (13.6) D получается в см²/с.

Условные обозначения

- c_p — теплоемкость при постоянном давлении, кал/(моль·К);
 D — коэффициент диффузии, см²/с, м²/с, м²/ч или см²/сутки;
 k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К;

M — молекулярная масса;
 N — число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$;
 R — газовая постоянная;
 r — радиус молекулы, А;
 T — температура, К;
 V — мольный объем растворенного вещества, см³/моль;
 V_M — объем, приходящийся на одну молекулу, см³;
 V_0 — объем одной молекулы, см³;
 μ — вязкость, сП или П.

Таблица 13.2

Значения F в методе Камала и Канджара [10]

Растворитель	T , К	A	$F \cdot 10^3$
C_6H_6	288	11,189	5,925
	298	10,763	5,807
CCl_4	288	11,131	—
	298	10,714	4,239
C_6H_5Cl	298	12,415	5,676
C_6H_5Br	298	12,677	5,094
$C_6H_5CH_3$	298	11,575	6,109
CH_3OH	288	10,583	6,745
C_2H_5OH	298	6,285	3,831
H_2O	288	6,252	4,050
	299	6,295	4,151

Таблица 13.3

Значения H в методе Камала и Канджара [10]

Растворенное вещество	T , К	$H \cdot 10^3$
Анилин	288	2,178
Ацетон	288	3,546
Бензальдегид	288	2,364
Бензол	298	3,460
Бромбензол	288	2,403
Вода	298	2,591
Кислота:		
муравьиная	279	4,159
пропионовая	288	3,008
уксусная	288	2,312
Метил иодистый	280,5	3,912
Нитробензол	288	2,322
Пиридин	293	2,723
Спирт:		
аллиловый	288	2,328
бутиловый	288	2,049
изоамиловый	288	2,282
метиловый	288	2,861
пропиловый	288	2,243
этиловый	288	2,456

Растворенное вещество	T, K	H · 10 ³
Толуол	298	3,037
Углерод четыреххлористый	298	3,576
Фенол	278	1,889
Фурфурол	288	2,178
Хлоралгидрат	288	2,033
Хлорбензол	288	2,591
Хлороформ	288	3,328
Этил бромистый	288	4,025
Этилен бромистый	288	2,913
Эфир этиловый	288	3,833

Таблица 13.4

Поправочный коэффициент A_1 для некоторых растворенных веществ
(метод Арнольда) [10]

Диффундирующее вещество	Растворитель		
	бензол	метиловый спирт	вода
Ацетамид	—	1,54	1,15
Глицерин	—	1,65	1,26
Кислота:			
муравьиная	1,29	1,53	1,32
уксусная	1,38	1,53	1,27
Пиридин	—	1,26	1,60
Спирт амиловый	1,29	1,29	1,16
Фенол	1,32	1,35	1,21
Хлорфенол	1,26	1,26	—

Таблица 13.5

Поправочный коэффициент A_2 для некоторых растворителей
(метод Арнольда) [10]

Растворитель	A_2	Растворитель	A_2
Ацетон	1,15	Толуол	1,0
Бензол	1,0	Углерод четыреххлористый	0,94
Вода	4,70	Хлороформ	1,0
Гексан	0,66	Эфир:	
m-Ксилол	0,97	бензойно-этиловый	1,0
Кислота уксусная	0,86	уксусно-этиловый	1,06
Нитробензол	1,35	этиловый	0,90
Сероуглерод	1,00		
Спирт:			
амиловый	0,97		
метиловый	2,00		
пропиловый	2,0		
этиловый	2,0		

Погрешности расчетов коэффициентов диффузии [10]

Класс жидкости	Метод	Погрешность	
		средняя α , %	максимальная γ , %
Все жидкости	Эйнштейна	—	± 40
	Ли и Чанга	—	± 40
	Камалья и Канджара	± 13	—
	Арнольда	—	± 60
	Уилка и Чанга	± 20	± 56
Для неассоциированных жидкостей	Отмера и Текера	± 8	—
Только для воды			

Пример 13.1. Вычислить по методу Ли и Чанга коэффициент диффузии фенола (C_6H_5OH) в метиловом спирте при 288 К и концентрации меньше 0,1%.

Решение. По литературным данным для фенола $\mu = 0,62$ сП [23], а радиус молекулы 2,354 Å [48].

По уравнению (13.2) находим:

$$D = 1,84 / (0,62 \cdot 2,354) = 1,274 \text{ см}^2/\text{сутки} \text{ или } 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$$

По литературным данным $D = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [10].

Погрешность расчета $\pm 7,1\%$.

Пример 13.2. Вычислить по методу Камалья и Канджара коэффициент диффузии уксусной кислоты (CH_3COOH) в воде при 285,5 К.

Решение. По табл. 13.2 и 13.3 находим:

$$F = 4,05 \cdot 10^{-3}; H = 2,312 \cdot 10^{-3}$$

По уравнению (13.3):

$$D = 4,05 \cdot 10^{-3} \cdot 2,312 \cdot 10^{-3} = 0,936 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$$

По литературным данным $D = 0,91 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [10].

Погрешность расчета $\pm 4\%$.

Примечание. Использование уравнения (13.3) возможно и без табл. 13.2 и 13.3, так как они содержат данные только для некоторых веществ. Однако при этом для расчета требуются значения энтальпии испарения, объема молекулы, объема, занимаемого молекулой в растворителе, и скорости звука в растворенном веществе.

Пример 13.3. Вычислить по методу Отмера и Текера коэффициент диффузии гидрохинона в воде при 293 К.

Решение. По литературным данным $\rho_{293} = 1,358 \text{ г/см}^3$, $V = 81 \text{ см}^3/\text{моль}$ [23], $M = 110,12$. Вязкость воды 1 сП.

По уравнению (13.6):

$$D = (14/81,0^{0,6}) \cdot 10^{-5} = 1,005 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$$

По литературным данным $D = 0,78 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [10].

Погрешность расчета $\pm 27,5\%$.

ДИФФУЗИЯ ПАРА В ЖИДКОСТИ

Диффузия пара в жидкости является особым случаем переноса массы. Расчет коэффициента диффузии газов в жидкостях представляет большие трудности. Из имеющихся в литературе уравнений Стокса — Эйнштейна, Уилка и Чанга, Отмера и Текера, Эйринга и Акгермана — Гейнера для расчета коэффициентов диффузии газов в жидкостях последнее уравнение, выведенное на основе теории скоростей реакций и структуры жидкостей, дает наилучшие результаты [49]:

$$D_{AB} = \frac{kT}{\xi_A \mu_B} \left(\frac{N}{V_B} \right)^{1/3} \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{E_{\mu B} - E_{DAB}}{RT} \right)$$

где k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К; ξ_A — число молекул растворителя В, окружающих в плоскости молекулу растворенного вещества А [равно $6(V_A/V_B)^{1/3}$]; N — число Авогадро; V_A, V_B — мольные объемы растворенного вещества и растворителя, см³/моль; M_A, M_B — молекулярные массы растворенного вещества и растворителя; T — температура, К; μ_B — вязкость растворителя, П; R — газовая постоянная, равная 1,987 кал/(моль · К).

Коэффициент диффузии получается в см²/с.

Разность энергий активации вязкости и диффузии $E_{\mu B} - E_{DAB}$ определяется уравнением:

$$E_{\mu B} - E_{DAB} = E_{BBj} \left\{ 1 - \left(\frac{E_{AAj}}{E_{BBj}} \right)^{\frac{1}{\xi_A + 1}} \right\}$$

где E_{AAj} и E_{BBj} — энергии переходов молекул А и В определяются уравнениями:

$$E_{AAj} = 5875,3 M_A^{-0,186}$$

$$E_{BBj} = - \frac{R \ln(\mu_2/\mu_1) + (R/2) \ln(T_2/T_1)}{(1/T_1) - (1/T_2)}$$

здесь μ_1, μ_2 — вязкости растворителя при температурах T_1 и T_2 .

Формула Акгермана — Гейнера проверялась по литературным данным для 250 значений коэффициентов диффузии различных газов в воде и органических жидкостях.

Погрешность расчетов оказалась следующая: все жидкости — средняя ошибка $\pm 1\%$, максимальный разброс $\pm 83-115\%$, органические жидкости — средняя ошибка $\pm 8,5\%$, максимальный разброс $\pm 83-104\%$.

Для применения формулы Акгермана — Гейнера практически требуется знать только вязкость растворителя при двух температурах и плотности растворителя и растворенного газа при данной температуре.

Пример 13.4. Вычислить коэффициент диффузии газообразной двуокиси серы в гептане при 293 К.

Решение. Молекулярная масса гептана 100,2, двуокиси серы 64,0. Мольные объемы гептана $V_B = 143,4$ см³/моль при $\rho_{293} = 0,697$ г/см³, двуокиси серы $V_A = 21\,952$ см³/моль при $\rho_{293} = 0,00292$ г/см³. Вязкость гептана при 293 К 0,00417 П, при 313 К 0,00283 П. Величина $\xi_A = 6(V_A/V_B)^{1/3} = 13,9$.

Значения отдельных членов в уравнении Акгермана — Гейнера:

$$\frac{kT}{\xi_A \mu_B} = \frac{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 293}{13,9 \cdot 0,00417} = 0,7 \cdot 10^{-12}$$

$$\left(\frac{N}{V_B}\right)^{1/2} = \left(\frac{6,02 \cdot 10^{23}}{143,3}\right)^{1/2} = 1,61 \cdot 10^7;$$

$$\left(\frac{M_B}{M_A}\right)^{1/2} = \left(\frac{100,2}{64}\right)^{1/2} = 1,24$$

$$E_{AAj} = 5875,3 \cdot 64^{-0,186} = 2710;$$

$$E_{BBj} = - \frac{1,987 \ln(0,0028/0,0042) + 0,9935 \ln(313/293)}{(1/293) - (1/313)} = 3397$$

$$\frac{1}{\xi_A + 1} = \frac{1}{13,9 + 1} = 0,067;$$

$$\left(\frac{2710}{3397}\right)^{0,067} = 0,9851$$

$$E_{\mu B} - E_{DAB} = E_{BBj} \left[1 - (E_{AAj}/E_{BBj})^{\frac{1}{\xi_A + 1}} \right] = 3397(1 - 0,9851) = 50,6$$

$$e^{\frac{E_{\mu B} - E_{DAB}}{RT}} = e^{50,6/(1,987 \cdot 293)} = e^{0,0869} = 1,08$$

Таким образом

$$D = 0,7 \cdot 10^{-12} \cdot 1,61 \cdot 10^7 \cdot 1,24 \cdot 1,08 = 1,509 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$$

По литературным данным $D = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [49].

Погрешность расчета — 44%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. под ред. А. Н. Плановского. М., «Недра», 1964. 236 с.
2. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. под ред. В. Б. Когана. Л., «Химия», 1971. 702 с.
3. Gambill W. R. Chem. Eng., 1957, v. 64, № 2, p. 237—240.
4. Gambill W. R. Chem. Eng., 1957, v. 64, № 7, p. 263—268.
5. Gambill W. R. Chem. Eng., 1959, v. 66, № 12, p. 181—184.
6. Gambill W. R. Chem. Eng., 1959, v. 66, № 14, p. 157—160.
7. Gambill W. R. Chem. Eng., 1959, v. 66, № 23, p. 193—194.
8. Gambill W. R. Chem. Eng., 1959, v. 66, № 25, p. 169—172.
9. Gambill W. R. Chem. Eng., 1959, v. 66, № 1, p. 127—130.
10. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. Пер. с польск. под ред. П. Г. Романкова. Л., «Химия», 1966. 536 с.
11. Gold Ph. J., Ogle G. J. Chem. Eng., 1968, v. 75, № 12, p. 152—154.
12. Gold Ph. J., Ogle G. J. Chem. Eng., 1968, v. 75, № 23, p. 185—190.
13. Gold Ph. J., Ogle G. J. Chem. Eng., 1969, v. 76, № 24, p. 170—174.
14. Gold Ph. J., Ogle G. J. Chem. Eng., 1969, v. 76, № 1, p. 119—122.
15. Gold Ph. J., Ogle G. J. Chem. Eng., 1969, v. 76, № 5, p. 123—129.
16. Gold Ph. J., Ogle G. J., Chem. Eng., 1969, v. 76, № 7, p. 130—132.
17. Gold Ph. J., Ogle G. J. Chem. Eng., 1969, v. 76, № 14, p. 129—130.

18. *Gold Ph. J., Ogle G. J. Chem. Eng.*, 1969, v. 76, № 15, p. 121—123.
19. *Gold Ph. J., Ogle G. J. Chem. Eng.*, 1969, v. 76, № 17, p. 97—100.
20. *Gold Ph. J., Ogle G. J. Chem. Eng.*, 1969, v. 76, № 19, p. 141—146.
21. *Benkő J. Acta chim. Acad. sci. hung.*, 1959, v. 21, № 4, p. 251—361.
22. *Partington J. R. An advanced treatise on Physical Chemistry. V. 1, 2, New-York, 1951. 631 p.*
23. Справочник химика. Изд. 2-е. Т. 4, Л., «Химия», 1971. 1072 с.
24. *Треггер Ю. А., Пименов И. Ф., Гольфанд Е. А. Справочник по физико-химическим свойствам хлоралифатических соединений. Л., «Химия», 1973. 184 с.*
25. *Benkő J. Acta chim. Acad. sci. hung.*, 1963, v. 35, № 4, p. 347—452.
26. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 7-е. Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л., «Химия», 1974. 200 с.
27. *Somayajuly G. R., Palit S. R. J. Chem. Soc.*, 1957, № 6, p. 2540—2544.
28. *Кей Д., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. Пер. с англ. под ред. К. П. Яковлева. М., Физматгиз, 1962. 247 с.*
29. *Томановская В. Ф., Колотова Б. Е. Фреоны. Л., «Химия», 1970. 182 с.*
30. *Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. под ред. Е. В. Ступоченко. М., ИЛ, 1961. 929 с.*
31. *Rossini F. D. et al. Selected values of Chemical Thermodynamic Properties. Washington, NBS, 1952. 500 p.*
32. *Gold Ph. J., Ogle G. J. Chem. Eng.*, 1969, v. 76, № 4, p. 109—112.
33. *Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Структура молекул и химическая связь. М., Госхимиздат, 1946. 588 с.*
34. *Offermatt W. F. Tables of Bonds and Resonance Energies for Estimating Standart Heats of Formation. 1953.*
35. *Паулинг Л. Природа химической связи. Пер. с англ. под ред. Я. К. Сыркина. М., Госхимиздат, 1947. 440 с.*
36. *Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. М., Изд. МГУ, 1959. 224 с.*
37. *Хоуген О., Ватсон К. Физико-химические расчеты в технике. Пер. с англ. под ред. П. А. Семенова. М., ГНТИ, 1947. 598 с.*
38. *Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963. 708 с.*
39. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. Пер. с англ. В. А. Левицкого и В. М. Сахарова. М., «Мир», 1971. 808 с.*
40. *Попель С. И., Есин О. А., Павлов В. В. ЖФХ, 1963, т. 37, № 3, с. 622—627; № 4, с. 797—800.*
41. *Gold Ph. J., Ogle G. J. Chem. Eng.*, 1969, v. 76, № 11, p. 192—194.
42. *Rao M. R. Ind. J. Phys.*, 1940, v. 14, p. 109; *J. Chem. Phys.*, 1941, v. 9, p. 682; 1946, v. 14, p. 699.
43. *Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. Изд. 6-е. Пер. с нем. под ред. В. С. Григорьева и Л. Д. Розенберг. М., ИЛ, 1957. 726 с.*
44. *Рыков В. И. ЖФХ, 1963, т. 37, № 5, с. 1137—1138.*
45. *Рыков В. И. ЖФХ, 1965, т. 39, № 5, с. 938—941.*
46. *Глэстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория скоростей процессов. Пер. с англ. под ред. А. А. Баладина и Н. Д. Соколова. М., ИЛ, 1948. 583 с.*
47. *Предводителев А. С. ЖФХ, 1948, т. 22, № 3, с. 339—348.*
48. *Radmini P., Rao V. R. Ind. J. Phys.*, 1961, v. 35, p. 346—350.
49. *Akgerman A., Gainer J. L. J. Chem. Eng. Data, 1972, v. 17, № 3, p. 372—377.*