

二元非电介质溶液介电常数 随浓度变化的关系

化 工 系

王 福 安 刘 大 壮

提 要

本文研究溶液的介电常数,提出了一个新的经验方程式,用来概括全部浓度范围内二元溶液介电常数随其浓度变化的规律。

在溶液研究中,介电常数是重要的基础物性数据之一。研究极性分子的偶极矩,溶液的分子结构和热力学性质^[1-8],甚至确定一些溶液的临界浓度^[9]等等问题,都要用到溶液的介电常数。近年来有关CCl₄和苯在特殊条件下是否发生化学反应的争论,也引用介电常数作为依据^[8]。因此,研究溶液的介电常数,寻找它随浓度变化的规律,在溶液的研究中,具有一定价值。

二元溶液的介电常数和其浓度之间的关系,是一个复杂的问题。常用的按体积分数加和方法,可以由Onsager^[10]理论导出。一般可用下式表示:

$$\epsilon = \epsilon_1 \phi_1 + \epsilon_2 \phi_2 \quad (1)$$

式中 ϵ 、 ϵ_1 、 ϵ_2 分别是同温度下溶液、纯溶剂、纯溶质的介电常数。

ϕ_1 、 ϕ_2 分别是溶剂和溶质的体积分数。

这个方法算得的结果,有时与实验值符合相当好;但在更多的情况下,经常出现相当的偏差。Шахпаронов^[11]曾经研究了 this 偏差,提出了计算偏差的方程式。此后,фиалков^[2]、^[11]又进一步作了不少工作。Liszi^[12]、^[13]等也研究过。近年来,还有不少关于某些特定物系 ϵ 与组成定量关系的研究报导^[4]。但是,在二元溶液的介电常数随组成变化关系的研究中,一个比较准确、通用又方便的定量关系式,至今还没有得到满意的解决。

为此,我们提出了一个新的经验方程式,用以概括全部浓度范围内,二元溶液介电常数随其浓度变化的关系。这个方程式是:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{e^B - c} [e^{Bx_1} - A] + \epsilon_2 \quad (2)$$

式中 x_1 是二元溶液中组分1的浓度,用体积分数(或摩尔分数)表示。

B 是取决于物系种类的经验常数。

A 、 C 根据溶液的介电常数与加和法偏差值的情况选定。

在溶液的 ε 与加和法无偏差时, $A = x_2$ (x_2 是二元溶液中组分2的浓度); $C = 0$; $B = 0$ 。
在溶液的 ε 与加和法有负偏差时。(比加和法算得的值小), $B > 0$; $A = X_2$,
 $C = 0$ 。

在溶液的 ε 与加和法呈正偏差时, $A = C = 1$; $B < 0$ 。

因此, 除了 ε_1 和 ε_2 之外, 只要有一个浓度下的实验点, 并与加和法的值作比较, 就可以确定A值和C值。所以, 事实上, 这是只有一个待定常数的经验方程式。如果有一个实验点 ε , 与加和法的值作以比较, 选定常数A和C的值, 就可以用式(2)推算此溶液全部浓度范围的介电常数。下面, 我们按不同类型的情况加以讨论。

1. 溶液的介电常数与加和法无偏差的情况: 这时, $A = X_2$, $B = 0$, $C = 0$, $X = \phi$,
(2)式变为:

$$\varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) [1 - x_2] + \varepsilon_2 = \varepsilon_1 \phi_1 + \varepsilon_2 \phi_2 \text{ 即还原为式(1) }。$$

2. 实验值与加和法有负偏差的情况: 这时式(2)简化为:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{e^B} [e^{BX_1} - X_2] + \varepsilon_2 \quad (3)$$

按此式计算的结果, 与实验值的比较见表(一)和表(二)。表(一)中的 x_1 是体积分数; ε 是实验值; $\varepsilon_{(3)}$ 是按式(3)的计算值。物系1—12, 17是用最高浓度的实验值为基准推算的, 其余的是用最低浓度的实验值为基准推算的。对17组物系161个数据的计算结果, 计算值与实验值的均方误差为 ± 0.29 。 $\Delta \varepsilon_{(3)}$ 为式(3)计算值与实验值的残差。 ε 为加和值, $\Delta \varepsilon$ 为实验值与加和法的残差。加和值与实验值的均方差为 ± 1.37 。

表(二)中的 x_1 是摩尔分数, 11组物系84个数据, 用式(3)计算值与实验值的均方差为 ± 0.11 。其中物系1、3、5、7、8、10是用高浓度下实验数据为基准推算的; 物系2、4、6是用低浓度值为基准推算的; 9、11是用中间浓度为基准推算的。结果显然是可以令人满意的。特别是物系1是用^[15]中最高浓度下的 ε 实验值为基准推算的, 结果不仅与他本人的实验数据一致, 而且还和手册^[16]中很低浓度下的数据也甚为符合。

一般来说, 实测介电常数值与加和法呈负偏差的溶液, 从溶液分类来说, 大多是属于与拉乌尔定律有正偏差的溶液。表(一)、(二)中的物系是属于对拉乌尔定律有一般正偏差的溶液, 加和法的偏差已经甚大; 如果是最大正偏差溶液, 加和法的误差就会更大, 甚至可达80%, 见表(三)。但若用我们建议的式(3)推算, 尽管结果比对拉乌尔定律有一般正偏差的溶液要大些, 但和加和法相比, 还不失为估算的一个简便方法, 准确度大大提高了。其他一些对拉乌尔定律有最大正偏差的溶液, 式(3)的推算结果与实验值的比较见表(四)。

3. 实验值 ε 同加和法有正偏差的情况: 这时, $A = C = 1$; 式(2)简化为:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{e^B - 1} [e^{BX_1} - 1] + \varepsilon_2 \quad (4)$$

按式(4)的计算结果列在表(五),与实验值符合甚好。

ϵ 对加和法有正偏差的溶液,一般是对拉乌尔定律有负偏差的溶液。表(五)中的物系属于对拉乌尔定律有一般负偏差的溶液。但对于一些对拉乌尔定律有最大负偏差的溶液, ϵ 可以同加和法产生正偏差,有时却出现同加和法的负偏差。表(六)、(七)就是这两种情况的一种举例。我们所提的方程式,对这类特殊情况也是适用的。

表(一) 介电常数的式(3)计算值、加和值与实验值的比较

N_0	物 系	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	x_1	ϵ	$\epsilon(3)$	ϵ_a	$\Delta\epsilon(3)$	$\Delta\epsilon_a$
$1^{[11]}$	醋酸—丙酸	25	0	3.20	3.20	3.20	0	0
			0.1953	3.54	3.58	3.79	-0.04	-0.25
			0.3933	4.01	4.03	4.38	-0.02	-0.37
			0.6002	4.60	4.61	5.00	-0.01	-0.40
			0.8071	5.34	5.34	5.61	0	-0.26
			1	6.20	6.20	6.20	0	0
$2^{[11]}$	氯苯—丙酸	25	0	3.20	3.20	3.20	0	0
			0.1954	3.57	3.57	3.67	0	-0.10
			0.3781	3.98	3.95	4.11	0.03	-0.13
			0.6093	4.53	4.49	4.66	0.04	-0.13
			0.8414	5.13	5.13	5.23	0	-0.10
			1	5.61	5.61	5.61	0	0
$3^{[11]}$	丙酸—丁酸	25	0	2.88	2.88	2.88	0	0
			0.2017	2.87	2.93	2.95	-0.06	-0.08
			0.3982	2.93	2.98	3.00	-0.05	-0.07
			0.6041	3.01	3.04	3.07	-0.03	-0.06
			0.7862	3.11	3.11	3.14	0	-0.03
			1	3.20	3.20	3.20	0	0
$4^{[11]}$	丙酸—正辛烷	25	0	1.94	1.94	1.94	0	0
			0.1916	1.97	2.04	2.18	-0.07	-0.21
			0.3971	2.11	2.19	2.44	-0.08	-0.33
			0.5977	2.38	2.40	2.69	-0.02	-0.31
			0.8035	2.73	2.73	2.95	0	-0.22
			1	3.20	3.20	3.20	0	0

№	物 系	温度 (°C)	x_1	ε	$\varepsilon_{(3)}$	ε_a	$\Delta\varepsilon_{(3)}$	$\Delta\varepsilon_a$
5 ^[11]	醋酸—丁酸	25	0	2.88	2.88	2.88	0	0
			0.1964	3.08	3.20	3.53	-0.12	-0.45
			0.3676	3.47	3.55	4.10	-0.08	-0.63
			0.5909	4.19	4.20	4.84	-0.01	-0.65
			0.8016	5.05	5.05	5.54	0	-0.49
			1	6.20	6.20	6.20	0	0
6 ^[11]	二氯乙烷—己酸	25	0	2.82	2.82	2.82	0	0
			0.1572	3.46	3.67	4.01	-0.21	-0.55
			0.3556	4.67	4.88	5.50	-0.21	-0.83
			0.5085	5.69	5.94	6.66	-0.25	-0.97
			0.7483	7.88	7.88	8.46	0	-0.58
			1	10.36	10.36	10.36	0	0
7 ^[11]	二氯乙烷—醋酸	25	0	6.20	6.20	6.20	0	0
			0.2064	6.27	6.44	7.06	-0.17	-0.79
			0.4058	6.57	6.83	7.88	-0.26	-1.31
			0.6032	7.31	7.46	8.71	-0.15	-1.40
			0.7961	8.48	8.48	9.51	0	-1.03
			1	10.36	10.36	10.36	0	0
8 ^[11]	氯苯—己酸	25	0	2.82	2.82	2.82	0	0
			0.2027	3.12	3.34	3.38	-0.22	-0.26
			0.4670	3.95	4.04	4.12	-0.09	-0.17
			0.6051	4.41	4.43	4.51	-0.02	-0.10
			0.7943	4.98	4.98	5.03	0	-0.05
			0	5.61	5.61	5.61	0	0
9 ^[11]	间甲酚—正辛烷	25	0	1.94	1.94	1.94	0	0
			0.1988	2.73	3.37	3.89	-0.64	-0.16
			0.4000	4.43	5.02	5.88	-0.59	-1.45
			0.5995	6.68	6.91	7.84	-0.23	-1.16
			0.7998	9.15	9.15	9.81	0	-0.66
			1	11.80	11.80	11.80	0	0

№	物 系	温度 (°C)	x_1	ε	$\varepsilon_{(3)}$	ε_a	$\Delta\varepsilon_{(3)}$	$\Delta\varepsilon_a$
10 ^[11]	间甲酚—氯苯	25	0	5.61	5.61	5.61	0	0
			0.2042	5.89	6.33	6.87	-0.44	-0.98
			0.3774	6.71	7.09	7.94	-0.38	-1.23
			0.5714	7.95	8.26	9.14	-0.31	-1.19
			0.7764	9.62	9.62	10.40	0	-0.79
			1	11.80	11.80	11.80	0	0
11 ^[11]	三氯醋酸丙酯 —醋酸	25	0	6.20	6.20	6.20	0	0
			0.2763	6.11	6.43	6.78	-0.32	-0.67
			0.5331	6.45	6.79	7.31	-0.34	-0.86
			0.6974	6.97	7.15	7.68	-0.18	-0.71
			0.8578	7.66	7.66	8.01	0	-0.35
			1	8.32	8.32	8.32	0	0
12 ^[11]	醋酸—氯仿	25	0	4.67	4.67	4.67	0	0
			0.1854	4.48	4.71	4.95	-0.23	-0.47
			0.3909	4.49	4.80	5.26	-0.31	-0.77
			0.5799	4.79	4.97	5.55	-0.18	-0.76
			0.7890	5.36	5.36	5.87	0	-0.51
			1	6.20	6.20	6.20	0	0
13 ^[4]	硝基苯—环己烷	20	0	2.02	2.02	2.02	0	0
			0.200	6.37	7.20	8.76	-0.83	-2.39
			0.400	12.25	13.00	15.50	-0.75	-3.25
			0.600	19.30	19.55	22.21	-0.25	-2.91
			0.800	27.10	27.10	28.90	0	-1.80
			1	35.75	35.75	35.75	0	0
14 ^[1]	丙酮—四氯化碳	0	0	2.25	2.25	2.25	0	0
			0.200	5.72	5.72	6.59	0	-0.87
			0.400	9.56	9.53	10.41	0.03	-0.85
			0.600	13.80	13.75	15.27	0.05	-1.47
			0.800	18.30	18.50	19.60	-0.20	-1.30
			1	23.95	23.95	23.95	0	0

№	物 系	温度 (°C)	x_1	ε	$\varepsilon_{(3)}$	ε_a	$\Delta\varepsilon_{(3)}$	$\Delta\varepsilon_a$
		10	"	2.24	2.24	2.24	0	0
				5.48	5.48	6.25	0	-0.77
				9.22	9.00	10.26	0.22	-1.04
				13.15	13.00	14.30	0.15	-1.15
				17.55	17.40	18.25	0.15	-0.70
				22.30	22.30	22.30	0	0
		20	"	2.22	2.22	2.22	0	0
				5.27	5.27	6.02	0	-0.75
				8.90	8.64	9.81	0.26	-0.91
				12.55	12.37	13.59	0.18	-1.04
				16.65	16.52	17.44	0.13	-0.79
				21.20	21.20	21.20	0	0
		30	"	2.20	2.20	2.20	0	0
				5.08	5.08	5.80	0	-0.72
				8.54	8.26	9.40	0.28	-0.86
				11.90	11.79	12.98	0.11	-1.08
				15.85	15.73	16.60	0.12	-0.75
				20.20	20.20	20.20	0	0
		40	"	2.18	2.18	2.18	0	0
				4.95	4.95	5.56	0	-0.61
				8.24	7.99	8.94	0.25	-0.70
				11.35	11.33	12.32	0.02	-0.97
				15.20	15.01	15.74	0.19	-0.54
				19.10	19.10	19.10	0	0
15 [4]	硝基苯—苯	20	"	2.28	2.28	2.28	0	0
				6.73	6.73	8.97	0	-2.24
				12.15	11.98	15.66	0.17	-3.51
				18.35	18.38	22.31	-0.03	-3.96
				26.15	26.08	28.95	0.07	-2.80
				35.75	35.75	35.75	0	0

№	物 系	温度 (°C)	x_1	ε	$\varepsilon_{(3)}$	ε_a	$\Delta\varepsilon_{(3)}$	$\Delta\varepsilon_a$
16 [4]	硝基苯—四氯化碳	20	"	2.24	2.24	2.24	0	0
				6.87	6.87	8.95	0	-2.08
				12.60	12.26	15.64	0.34	-3.04
				19.25	18.67	22.29	0.58	-3.04
				26.94	26.44	29.04	0.50	-2.10
				35.75	35.75	35.75	0	0
17 [1]	硝基苯—正己烷	20 [4]	0	1.90	1.90	1.900	0	0
			0.200	6.24	7.23	8.670	-0.99	-2.43
			0.400	12.22	13.15	15.44	-0.93	-3.22
			0.600	19.39	19.78	22.16	-0.39	-2.77
			0.800	27.30	27.30	28.88	0	-1.58
			1	35.75	35.75	35.75	0	0
		20	0	1.890	1.890	1.890	0	0
			0.095	3.778	4.400	5.142	-0.62	-1.36
			0.260	8.005	9.050	10.79	-1.05	-2.76
			0.450	14.196	14.89	17.29	-0.69	-3.09
			0.550	17.915	18.29	20.73	-0.38	-2.82
			0.760	26.000	26.00	27.87	0	-1.87
			1	36.150	36.15	36.15	0	0
		25	"	1.890	1.890	1.890	0	0
				3.632	4.330	5.060	-0.70	-1.43
				7.863	8.850	10.56	-0.99	-2.70
				13.910	14.57	16.92	-0.66	-3.01
				17.485	17.89	20.23	-0.41	-2.75
				25.330	25.33	27.25	0	-1.92
				35.250	35.25	35.25	0	0
		30	"	1.890	1.890	1.890	0	0
				3.688	4.250	4.980	-0.56	-1.29
				7.730	8.610	10.34	-0.88	-2.61
				13.615	14.14	16.52	-0.53	-2.91
				17.055	17.31	19.75	-0.26	-2.70
				24.680	24.68	26.55	0	-1.97
				34.400	34.40	34.40	0	0

№	物 系	温度 (°C)	x_1	ε	$\varepsilon_{(3)}$	ε_a	$\Delta\varepsilon_{(3)}$	$\Delta\varepsilon_a$
		35	"	1.890	1.890	1.890	0	0
				3.642	4.170	4.890	-0.53	-1.25
				7.590	8.420	10.10	-0.83	-2.51
				13.325	13.80	16.11	-0.48	-2.79
				16.620	16.89	19.27	-0.27	-2.65
				24.000	24.00	25.87	0	-1.87
				33.500	33.50	33.50	0	0
		40	"	1.890	1.890	1.890	0	0
				3.598	4.110	4.810	-0.51	-1.21
				7.460	8.230	9.880	-0.77	-2.42
				13.035	13.46	15.74	-0.43	-2.71
				16.190	16.45	18.81	-0.26	-2.62
				23.350	23.35	25.25	0	-1.90
				32.650	32.65	32.65	0	0

X_1 ——第一个组分的体积分数; ε —介电常数的实验值; ε_a —介电常数的加和值;

$\varepsilon_{(3)}$ —介电常数的式(3)计算值; $\Delta\varepsilon_{(3)} = \varepsilon - \varepsilon_{(3)}$
 $\Delta\varepsilon_a = \varepsilon - \varepsilon_a$

表(二) 介电常数的式(3)计算值与实验值比较

№	物 系	温度 °C	x_1	ε	$\varepsilon_{(3)}$	$\Delta\varepsilon_{(3)}$
1 [15]	硝基苯—苯	25	0	2.252	2.252	0
			0.0312	2.98 ^[16]	3.012	-0.032
			0.0704	3.86 ^[16]	3.982	-0.12
			0.0728	3.91 ^[16]	4.042	-0.13
			0.1028	4.64 ^[16]	4.792	-0.15
			0.225	7.482	7.998	-0.16
			0.466	14.928	15.015	-0.09
			0.724	23.833	23.833	0
			1.	34.907	34.907	0

№	物 系	温度℃	x_1	ε	$\varepsilon_{(3)}$	$\Delta\varepsilon_{(3)}$
2 ^[17]	氯苯—正己烷	20	0.	1.89	1.89	0
			0.243	2.63	2.63	0
			0.461	3.40	3.38	0.02
			0.658	4.15	4.15	0
			0.837	4.92	4.91	0.01
			1.	5.70	5.70	0
3 ^[17]	溴苯—正己烷	20	0.	1.89	1.89	0
			0.238	2.60	2.62	—0.02
			0.455	3.33	3.34	—0.01
			0.652	4.05	4.05	0
			0.834	4.75	4.75	0
			1.	5.44	5.44	0
4 ^[17]	碘苯—正己烷	20	0.	1.89	1.89	0
			0.227	2.40	2.40	0
			0.439	2.95	2.93	0.02
			0.637	3.49	3.48	0.01
			0.824	4.04	4.04	0
			1.	4.64	4.64	0
5 ^[18]	丙醇—乙醚	20	0.	4.35	4.35	0
			0.057	4.68	4.69	—0.01
			0.096	4.93	4.95	—0.02
			0.114	5.07	5.07	0
			0.137	5.22	5.23	—0.01
			0.297	6.50	6.53	—0.03
			0.433	7.96	7.96	0
			0.500	8.79	8.79	0
			1.	20.00	20.00	0
6 ^[18]	戊醇—乙醚	20	0	4.35	4.35	0
			0.051	4.62	4.62	0
			0.198	5.54	5.47	0.07
			0.268	6.03	5.98	0.05
			0.473	7.94	7.69	0.25
			1.	15.40	15.40	0

续表 (二)

No	物 系	温度℃	x_1	ε	$\varepsilon(3)$	$\Delta\varepsilon(3)$
7[18]	异丁醇—苯	20	0	2.270	2.270	0
			0.0521	2.494	2.579	-0.08
			0.1064	2.742	2.932	-0.19
			0.2001	3.410	3.620	-0.21
			0.3542	5.083	5.083	0
			1.	20.200	20.200	0
8[18]	C_2H_5SH —苯	15	0.	2.292	2.292	0
			0.01620	2.309	2.335	-0.026
			0.03045	2.369	2.375	-0.006
			0.04693	2.427	2.421	0.006
			0.09074	2.569	2.546	0.023
			0.12388	2.676	2.644	0.032
			0.14287	2.742	2.702	0.040
			0.16136	2.801	2.759	0.042
			0.24580	3.086	3.032	0.054
			0.73257	5.244	5.157	0.087
			0.92474	6.348	6.348	0
			1.	6.910	6.910	0
9[18]	苯甲醇—苯	70	0.	2.193	2.193	0
			0.1974	3.039	3.158	-0.121
			0.3766	4.163	4.183	-0.020
			0.4950	4.961	4.961	0
			0.6524	6.277	6.123	0.154
			0.7720	7.327	7.133	0.194
			1.	9.467	9.467	0
10[18]	间甲酚—苯	16	0.	2.28	2.28	0
			0.200	3.28	3.68	-0.40
			0.400	4.82	5.36	-0.54
			0.600	6.95	7.37	-0.42
			0.800	9.86	9.86	0
			1.	12.95	12.95	0

续表 (二)

№	物 系	温度℃	x_1	ε	$\varepsilon_{(3)}$	$\Delta\varepsilon_{(3)}$
11 ^[18]	酚—苯	70	0.	2.193	2.193	0
			0.1074	2.540	2.619	-0.069
			0.1346	2.639	2.731	-0.092
			0.2017	2.934	3.031	-0.097
			0.2033	2.943	3.038	-0.095
			0.3246	3.567	3.638	-0.071
			0.4072	4.063	4.093	-0.030
			0.4545	4.375	4.375	0
			0.5996	5.458	5.343	0.115
			0.7257	6.517	6.343	0.174
			1.	9.161	9.161	0

 x_1 —第一组分的摩尔分数表 (三) 正丁醇—正己烷物系^[20] 的式 (3) 计算值比较

x_1	ε	$\varepsilon_{(3)}$	ε_a	$\Delta\varepsilon_{(3)}$	$\Delta\varepsilon_a$	$\delta_{(3)}$	δ_a
0.	1.83	1.83	1.83	0	0	0	0
0.0163	1.90	1.94	2.08	-0.04	-0.18	2.1	9.5
0.0576	2.02	2.20	2.72	-0.18	-0.70	8.9	34.6
0.0932	2.10	2.45	3.24	-0.35	-1.14	16.7	54.3
0.1044	2.16	2.56	3.45	-0.40	-1.29	18.5	59.7
0.1090	2.19	2.59	3.52	-0.40	-1.33	18.3	60.7
0.1690	2.51	3.06	4.44	-0.55	-1.93	21.9	76.8
0.2130	2.85	3.44	5.12	-0.59	-2.27	20.7	79.6
0.2330	3.10	3.62	5.43	-0.52	-2.33	16.8	75.2
0.3510	4.77	4.77	7.25	0	-2.48	0	52.0
0.6530	10.10	8.98	11.94	1.12	-1.84	11.1	18.2
0.8100	13.7	12.2	14.35	1.50	-0.65	11.0	4.8
1.	17.3	17.3	17.3	0	0	0	0

 x_1 —体积分数, $\delta_{(3)} = (|\Delta\varepsilon_{(3)}|/\varepsilon) \times 100\%$; $\delta_a = (|\Delta\varepsilon_a|/\varepsilon) \times 100\%$

表(四) 某些有最大正偏差溶液的式(8) 计算与实验值比较

№	物 系	温度℃	x_1	ε	$\varepsilon_{(8)}$	$\Delta\varepsilon_{(8)}$
1[18]	乙醇—正庚烷	20	0.	1.930	1.930	0
			0.0256	1.968	2.010	-0.04
			0.4252	4.590	4.590	0
			0.6142	8.400	7.460	0.94
			0.8300	15.50	14.01	1.49
			0.9260	19.80	18.90	0.90
			1.	23.80	23.80	0
		30	"	1.920	1.920	0
				1.956	1.990	-0.03
				4.360	4.360	0
				7.870	7.200	0.67
				14.50	13.70	0.08
				18.60	18.80	-0.20
				22.40	22.40	0
2[18]	甲醇—苯 •Rigikova的实验 值,其余为La Ro- chelle的实值验	25	0	2.27	2.27	0
			0.1033	2.875*	3.242	-0.37
			0.140	3.67	3.67	0
			0.2054	3.861*	4.452	-0.59
			0.3082	5.438*	5.932	-0.49
			0.353	6.41	6.70	-0.29
			0.362	6.70	6.84	-0.14
			0.4049	7.370*	7.625	-0.26
			0.4964	10.10*	9.65	0.45
			0.497	9.20	9.67	-0.47
			0.508	9.54	9.93	-0.39
			0.6003	13.12*	11.94	1.18
			0.601	12.24	12.47	-0.23
			0.613	12.83	12.84	-0.01
			0.700	16.33	15.82	0.05
			0.775	19.69	19.00	0.69
			0.840	22.95	22.19	0.76
			0.895	26.30	25.32	-0.98
			0.955	29.51	29.17	0.34
			1.	32.65	32.65	0

续表 (四)

No	物 系	温度℃	x_1	ε	$\varepsilon(3)$	$\Delta\varepsilon(3)$
3 ^[18]	乙醇—苯	56.7	0.	2.230	2.230	0
			0.1445	2.882	3.260	-0.34
			0.3374	4.660	5.100	-0.44
			0.5042	7.300	7.300	0
			0.6502	10.39	9.890	0.50
			0.8966	17.08	16.43	0.65
			1.	20.27	20.27	0
4 ^[18]	丙醇—苯	25	0.	2.271	2.271	0
			0.1012	2.823	3.160	-0.34
			0.1949	3.602	4.086	-0.48
			0.2993	4.800	5.270	-0.47
			0.3970	6.000	6.550	-0.55
			0.4977	8.080	8.080	0
			0.5983	10.30	9.870	0.43
			0.6982	12.76	11.970	0.79
			0.7984	15.64	14.40	0.12
			0.8978	18.08	17.30	0.78
			1.	20.74	20.74	0

表 (五) 对加和法有正偏差溶液的式 (4) 计算结果比较

№	物 系	温度℃	x_1	ε	$\varepsilon_{(4)}$	$\Delta\varepsilon_{(4)}$
1 ^[17]	氯苯—苯	20 ^[17]	0.	2.28	2.28	0
			0.179	3.07	3.16	-0.09
			0.368	3.84	3.93	-0.09
			0.567	4.60	4.60	0
			0.778	5.20	5.20	0
			1.	5.70	5.70	0
2 ^[16]	氯苯—苯	25	0	2.270	2.270	0
			0.0786	2.610	2.540	0.081
			0.1998	2.994	2.860	0.134
			0.4007	3.659	3.710	-0.051
			0.6020	4.332	4.332	0
			1.	5.630	5.630	0
		50	"	2.220	2.22	0
				2.518	2.44	0.078
				2.853	2.88	-0.029
				3.443	3.45	-0.007
				4.050	4.05	0
				5.230	5.23	0
3 ^[17]	溴苯—苯	20	0.	2.28	2.28	0
			0.175	3.00	3.02	-0.02
			0.361	3.70	3.70	0
			0.560	4.36	4.34	0.02
			0.772	4.94	4.92	0.02
			1.	5.44	5.44	0
4 ^[17]	碘苯—苯	20	0.	2.28	2.28	0
			0.167	2.77	2.79	-0.02
			0.347	3.31	3.28	0.03
			0.545	3.78	3.77	0.01
			0.762	4.23	4.22	0.01
			1.	4.64	4.64	0

表（六）对Raoult定律有最大负偏差而对加和法有正偏差物系的式（4）计算结果

物 系	温度℃	x_1	ε	$\varepsilon_{(4)}$	$\Delta\varepsilon_{(4)}$
丙酮—氯仿 ^[19]	40	0	4.50	4.50	0
		0.1	6.56	6.13	0.43
		0.3	10.30	9.27	1.03
		0.5	13.20	12.30	0.90
		0.7	15.60	15.10	0.50
		0.9	17.80	17.80	0
		1	19.10	19.10	0

表（七）对Raoult定律有最大负偏差而对加和法有负偏差物系的式（3）计算结果

物 系	温度℃	x_1	ε	$\varepsilon_{(3)}$	$\Delta\varepsilon_{(3)}$
丙酮—乙醇 ^[18]	25	0	20.87	20.87	0
		0.1225	20.70	20.95	-0.25
		0.2390	20.68	21.06	-0.38
		0.3500	20.75	21.22	-0.47
		0.4558	20.98	21.41	-0.43
		0.5568	21.38	21.67	-0.29
		0.6533	21.75	22.02	-0.27
		0.7456	22.57	22.46	0.11
		0.8342	23.08	23.04	0.04
		0.9279	23.85	23.85	0
		1	24.69	24.69	0

参 考 文 献

1. М. И. Шахпаронов «Методы Исследования Теплового Движения Молекул И Строения Жидкостей» Изд. Мгу. М. , 1963.
2. Ю. Я. Фиалков, Ю. Я. Боровиков Ж. Ф. Х. , 40, № 2, 371 (1966)
3. Ю. Я. Фиалков, В. Л. Чумак Ж. Ф. Х, 53, № 4, 885 (1979)
4. Constantino Grosse等 Journal de Chim Phys, 72 №11—12 (1975)
5. Liszi Janos, «Magy. Kem folyoirat» 81, № 1, 11—15 (1975)
6. Liszi Janos Acta chim. Acad. Sci hung. 92, № 4, 409 (1977)
7. Ratkovics Ferenc «Magy Kem. folyoirat» 82, № 3, 103—112 (1976)
8. В. В. Якушев, Ж. Ф. Х. 53, № 4 919 (1979)
9. Efron V Annu. Rept, 1975 Res. lab Tel-Aviv s. a. 135—137
10. L. Onsager, J. Am. Chem. Soc 58, 1486 (1936)
11. Ю. Я. Фиалков... Укр. Хим. Ж. 32, № 6, 590—594 (1966)
12. Liszi Janos Acta Chim Acad Sci hung 90, № 1, 21—31 (1976)
13. Liszi Janos «Magy. Kem. folyoirat» 82, № 8, 393 (1976)
14. РЖХим, 1977. 2Б, 1382 1976 21г 256 1977 11Б 1126
15. 中埜邦夫 日本化学杂志 84 №11, 902 (1963)
16. 周振华译 《物理化学数据简明手册》
17. Л. М. Иманов Ж. Ф. Х №10, 2437 (1964)
18. Jean Timmermans, «The Physica-chemical Constant of binari sist-em» New. York V. 2 (1959)
19. М. И. Шахпаронов, И. А. Ваколов. Ж. Ф. Х. 38, № 8, 1978 (1964)
20. А. М. Суходин Ж. Ф. Х № 4 762—769 (1960)