

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)	灭 火 剂	在空 气中 燃 烧的 极限 体积 %	闪 点 ℃	着火点 ℃	沸 点 (熔 点 m.p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相 对 密 度	在 水 中 的 溶 解 度
205	不溶性钼化合物	(0.25)	中毒	慢性中毒						d 1750		3.357 ¹⁸	δ
206	五氟化二钒 V ₂ O ₅												
207	钒的粉尘 V ₂ O ₅	C(0.5)	刺激										
208	钒的烟雾 V ₂ O ₅	(0.1)	刺激										
209	氙 Xe												
210	钇 Y	(1)	中毒	可使人窒息								气 5.897 g/L 4.34	d
211	锌 Zn					5	粉末可在空气中燃烧	有爆炸危险		m.p. 824 907 m.p. 419		7.14	i
212	氯化锌 ZnCl ₂				1					732		2.91 ²⁵	V
213	氧化锌烟尘	(1)T (5)	刺激 发热		2								
214	硬脂酸锌 Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂					1,3	276 OC	429			m.p. 130		i
215	锆 Zr											6.49	i
216	锆化合物 Zr	(5)	中毒										

二、有机化合物

1	三溴甲烷 CHBr ₃	5 ST (50)ST	中毒	低毒,容许浓度 1 000ppm			不燃			149.5	5.6 ²⁵	2.8899	δ
2	(一)氯二氟甲烷 CHClF ₂									-40.8		1.118	i
3	二氯一氟甲烷 CHCl ₂ F	1000 (4200)	麻醉		4				552	9		1.426	i
4	三氯甲烷 CHCl ₃	C50 C(240)	中毒	慢性中毒						61.2	200 ²⁵	1.4916	δ
5	三氯代甲硫醇 Cl ₃ CSH	0.1(0.8)	刺激										
6	溴氯甲烷 CH ₂ BrCl	200(1050)	麻醉							69	155~160 ²⁵	1.991	δ
7	二氯甲烷 CH ₂ Cl ₂	500(1700)	麻醉	皮肤接触发痛	2		(15.5~66 在 O ₂ 中)		662	40	440 ²⁵	1.335	δ

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			在空气中燃 烧的极限值体积 %		闪点 ℃	着火点 ℃	沸点 (熔点 m.p.) ℃	蒸气压 mmHg	密度 或 相对密度	在水 中的 溶解度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性	下 限	上 限						
8	重氮甲烷 CH ₂ N ₂	0.2T(0.4)T	中毒	剧毒,过敏,有 生命危险,致癌物 质				爆炸		气	极危险	-23			d
9	甲醛 CH ₂ O	2(3)	刺激	对皮肤、呼吸道 过敏				7.0	73	气	430	-21			
10	甲酸 CH ₂ O ₂	5T(9)	刺激				0			69	601	100.7	43 ²⁵	1.220 ²⁰	∞
11	溴甲烷 CH ₃ Br	C 20S	中毒	慢性中毒	3	2	0		16		537	3.59	1.732		δ
12	氯甲烷 CH ₃ Cl	C(80)S C 100 C(210)	中毒	慢性中毒	2	4	0	8.1	17.4		652	-23.76	0.92		S
13	碘甲烷 CH ₃ I	55T(78)ST	中毒									42.5	2.28		δ
14	硝基甲烷 CH ₃ NO ₂	100(250)	刺激中毒		1	3	4	7.3		35	379	108	27.8 ²⁰	1.1354	S
15	甲烷 CH ₄	(5)	中毒	单纯窒息				5.0	15.0		537	-161.49	0.415		δ
16	秋兰姆 CH ₄ N ₂ S					4							1.17		i
17	甲醇 CH ₄ O	200(260)	麻醉中毒	永久性伤害	1	3	0	6.0	36	11	446	64.96	160 ³⁰	0.7914	∞
18	甲磺酸 CH ₃ O ₃ S			刺激皮肤,但不 吸入								167 ¹⁰	1.4812		V
19	甲磺酸 CH ₃ S	10(20)	中毒	浓度高会引起 麻醉	2	4	0	3.9	21.8	<-18		6	760 ^{0.3}	0.8665 ²	δ ^h
20	甲胺 CH ₃ N	10T(12)T	刺激	皮肤、呼吸道过 敏	3	4	0	4.9	20.7	气	430	41 ⁴⁵⁰⁰	2大气压 ²⁵	0.699 ¹¹	V
21	甲胍 CH ₆ N ₂	C0.2S C(0.35)S	中毒									87 ⁷⁴⁵	0.9		δ
22	一溴二氯甲烷 CBrCl ₂	1000	麻醉					不燃				-59			δ
23	二溴二氯甲烷 CBr ₂ F ₂	100(860)	中毒	毒性较低								24.5	2.28		S
24	四溴化碳 CBr ₄			很毒	3	0	1					189.5	3.42		δ

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)	灭 火 剂	在空气中燃 烧的极限值体积 %	闪 点 ℃	着火点 ℃	沸点 (熔点 m.p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在水 中 的 溶 解 度
25	一氟三氯甲烷 CCl ₃ F			毒性较低			不燃			-84.1		7.01g/L	i
26	二氯二氟甲烷 CCl ₂ F ₂		麻醉	实际无毒			不燃			-29	10 ²³	1.292	S
27	光气 CCl ₂ O	0.1(0.4)	中毒	剧毒				气		8.02	568 ⁰	1.392	d
28	三氯氟甲烷 CCl ₃ F	1000 (5600)	麻醉							23.77		液 1.464	δ
29	氟化砷 AsCl ₃ ·NO ₂	0.1(0.7)	中毒刺激	刺激眼、鼻、喉						112 ³⁵⁷	16.9 ²⁰	1.6558	δ ^h
30	碳酰氟 CF ₂ O	I		对器官强烈刺 激						-83.1		1.139	d
31	四氯化碳 CCl ₄			毒性低,有麻醉 作用			不燃气体			-129	760 ⁻¹²⁸	3.42 ⁰	δ
32	四氯化碳 CCl ₄	10S (65)S	中毒				不燃烧,热分解产物很毒			120.8	113 ²⁵	1.6311	δ
33	四硝基甲烷 C(NO ₂) ₄	1(8)	中毒							126	13 ²⁵	1.6372 ²⁴	i
34	三氯乙烯 C ₂ HCl	100(530)	麻醉刺激	慢性中毒			12.5 90	32		87	77 ²⁵	1.462 ¹⁵	δ
35	三氯乙醛 C ₂ HCl ₃ O			吸入可能引起 致命的肝脏伤害						99.7 m.p. 57.5		1.505	
36	二氯乙硫醚 C ₂ HCl ₂ S				3 2 1			66		107~108		1.5315	d
37	三氯醋酸 C ₂ HCl ₃ O ₂			刺激						197.5 m.p. 57.5		1.6298	
38	三氟醋酸 C ₂ HF ₃ O ₂			刺激						72.4	191 ³⁷	1.5351 ⁰	
39	乙炔 C ₂ H ₂			单纯窒息	1 4 2 1 4 3	(溶解在丙酮中,贮存在钢瓶内)	299			-83.6 升华		0.6181 ⁴⁻⁸²	δ
40	1,1,2,2-四溴乙 烷 C ₂ H ₂ Br ₄	1(14)	中毒	分解释放出剧 毒蒸气	3 0 1					d 239-242		2.967 2	i
41	氯乙腈 C ₂ H ₂ CIN			刺激眼、鼻、喉						123~124		1.193 ²⁰	V

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(英)			火 火 剂	在空气中燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着火点 ℃	沸点 (熔点 m. p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在水 中的 溶解度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性		下 限	上 限						
42	1,1-二氯乙烷 <chem>CCl2H3</chem>			慢性中毒	2	4	2		5.6	11.4	-15	458	37		1.3	
43	顺式1,2-二氯 乙烷 <chem>C2H2Cl2</chem>	200(700)	麻醉	慢性中毒	2	3	2	2,3	9.7	12.8	4		60.3	208 ²⁵	1.2837	δ
44	反式1,2-二氯 乙烷 <chem>C2H2Cl2</chem>			慢性中毒	2	3	2	2,3	9.7	12.8	2		47.5	324 ²⁵		
45	氯乙酰氯 <chem>CCl2H3O</chem>			刺激眼、鼻、喉									108~764		1.4177 ²⁰	d
46	二氯乙酸 <chem>C2H2Cl2O</chem>												192~193	1 ⁴⁴	1.5634	∞
47	1,1,2,2-四氯乙 烷 <chem>C2HCl4</chem>	55(35)S	中毒									146		6 ²⁵	1.5984	δ
48	1,1-二氯乙烷 <chem>C2H3F2</chem>								5.5	21.3			-85.7		0.585 ²⁵ g/L	δ
49	乙烯醇 <chem>C2H2O</chem>	0.5(0.9)	刺激中毒	皮肤呼吸道过 敏								-56				d
50	乙二醛 <chem>C2H2O2</chem>			皮肤染色;皮 肤、呼吸道过敏							220		50.4		1.14 ²⁰	V
51	草酸 <chem>C2H2O4</chem>	(1)T											157 升华		1.90	S
52	溴乙烷 <chem>C2H3Br</chem>												15.8		1.4933	
53	溴乙酸 <chem>C2H3BrO2</chem>			有毒					可燃				208		1.934	V
54	乙醛溴 <chem>C2H3BrO</chem>			刺激眼睛,内吸 危险									76.7		1.663	d
55	氯乙烷 <chem>C2H3Cl</chem>	C 500 C(1300)	麻醉中毒		2	4	2	3	4	22	13	472	84	87 ²⁵	1.256	δ
56	1-氯-1,1-二氯 乙烷 <chem>C2H3ClF2</chem>			毒性较低				4	9.0	14.8	可燃	632	-9.2		1.118	δ
57	氯乙酸 <chem>C2H3O2</chem>												189	1 ⁴³	1.4043	V
58	乙氧氯 <chem>C2H3ClO</chem>				3	3W	2	3			4	390	51.2		1.1039	d

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			在空气中燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着火点 ℃	沸点 (熔点 m.p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在水中的 溶解度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性	下 限	上 限						
59	氯甲酸酯 <chem>C2H3ClO2</chem>			有毒、刺激、避 免任何接触				可燃		12	504	71~72		1.236	d
60	1,1,1-三氯乙烷 <chem>C2H3Cl3</chem>	350(1900)	麻醉									74	127	1.3492	i
61	1,1,1-三氯乙烷 <chem>C2H3Cl3</chem>	10ST (45)ST	麻醉中毒	慢性中毒								113.7	16.7 ²⁰	1.4432	δ
62	氯乙醚 <chem>C2H5ClO</chem>	Cl C(3)	刺激									85 ⁷⁴⁸		1.190	v
63	氯乙醚 <chem>C2H5F</chem>			低毒 可能引起皮肤 病	2	4	1	2.6±0.5	21.7+10			-72			S ^b
64	氯乙醚 <chem>C2H5IO2</chem>											d			
65	乙腈 <chem>C2H3N</chem>	40(70)	中毒		2	3	1	4.4	16.0	8	524	80.06	73 ²⁰	0.7856	S
66	异氰酸甲酯 <chem>C2H3NO</chem>	0.02ST (0.05)ST	刺激中毒									59.6		0.7557	δ
67	异硫氰酸甲酯 <chem>C2H3NS</chem>				1	4	2	3.1	32		119	-104	26℃, 大气压	1.6691	δ
68	乙烯 <chem>C2H4</chem>	5500		用作麻醉剂							450		0.00126℃, 大气压		i
69	1,2-二溴乙烷 <chem>C2H4Br2</chem>	C 2SS C(190)S	中毒	慢性中毒								131	12 ²⁵	2.180 ²⁰	δ
70	氯乙酰胺 <chem>C2H4ClNO</chem>			很毒								224~225 ⁷⁴³			S
71	1,2-二氯乙烷 <chem>C2H4Cl2</chem>	50(200)	中毒	刺激呼吸道和 粘膜,引起麻醉	2	3	0	6.2	16	13	413	84	87.25	1.256	δ
72	1,1-二氯乙烷 <chem>C2H4Cl2</chem>	100(400)	中毒	慢性中毒	2	3	0			6		57	234 ²⁵	1.1776	δ
73	1,1-二氯乙烷 <chem>C2H4F2</chem>			低毒,但在使 用时要适当通风,以 防缺氧而窒息				3.7	18.0			-24.7		0.895 ²⁵ g/L	i
74	乙二胺二硝酸酯 <chem>C2H6N2O6</chem>	C 0.2S C(1.9)S	中毒		2	4	2					179±3	0.049 ²⁰	1.4918	i
75	乙醚 <chem>C2H6O</chem>	200(300)	刺激	皮肤、呼吸过 敏	2	4	2	4.1	55	-38	185	20.8	740 ²⁰	0.780~ 0.790 ²⁰	∞ ^h

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			灭 火 剂	在空气中燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着 火 点 ℃	沸 点 (熔 点 m.p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在水 中 的 溶 解 度
					危 害 健康	可 燃 性	化 学 稳 定 性		下 限	上 限						
76	环氧乙烷 C ₂ H ₄ O	50(90)	刺激中毒		2	4	3	1,3,4	3	180	<-18	429	13~14 ¹¹	625 ^{5,6}	0.822 ¹⁶	S
77	乙酸 C ₂ H ₄ O ₂	10(25)	刺激		2	2	1	1,3	4.0	16.0	43	524	118.5	15 ²⁵	1.048~ 1.053 ²⁰	∞
78	甲酸甲酯 C ₂ H ₄ O ₂	100(750)	刺激		2	4	0	3,4	5.9	20	-19	456	31.50	600 ²⁶	0.9867 ¹⁵	S
79	过乙酸 C ₂ H ₄ O ₃	10(建议)		刺激	3	2	4		可燃液体,对热 和震动敏感		41		105110 爆炸	1.226		V
80	溴乙烷 C ₂ H ₅ Br	200(800)	刺激中毒		2	3	0		6.7	11.3		511.11	38.4	475 ²⁵	1.4604	δ
81	氯乙烷 C ₂ H ₅ Cl	1000	麻醉中毒		2	4	1	3,4	3.8	15.4	-50	519	131	538 ²⁵	0.9028	δ
82	2-氯乙醇 C ₂ H ₅ ClO	5S(16)S	中毒	慢性中毒	3	2	0		4.9	15.9	60	425	128	4.9 ²⁰	1.204	∞
83	氯甲烷 C ₂ H ₅ ClO			对眼、鼻强刺激										1.07		
84	碘乙烷 C ₂ H ₅ I												72	1.950		δ ^d
85	乙撑亚胺 C ₂ H ₅ N	0.5ST (1)ST	中毒	皮肤、呼吸道过 敏	3	3	3	1,3	3.6	46	-11	322	56	160 ²⁰	0.831	∞
86	亚硝酸乙酯 C ₂ H ₅ NO ₂			分解形成有毒 的氮的氧化物	2	4	4		4.1	50	-35	d 90	17.2			
87	硝基乙烷 C ₂ H ₅ NO ₂	100(310)	刺激麻醉		1	3	3	3	3.4		38	360	115 爆炸	15.6 ²⁰	1.0448	S
88	硫代乙酰胺 C ₂ H ₅ NS			动物致癌									d			δ
89	乙烷 C ₂ H ₆			高浓度时单纯 窒息	1	4	0	4	3.0	12.5		515	88.63	0.572		i
90	亚硝基二甲胺 C ₂ H ₆ NO			由于这一化合 物剧毒和可能致 癌,不应有任何接 触												
91	甲醚 C ₂ H ₆ O				4	6		3,4	3.4	18	℃	350	-23.6	2128 ⁶	0.661	δ
92	乙醇 C ₂ H ₆ O	1000 (1900)	中毒刺激		0	3	0	1,3	3.3	19	13	423	78.5	50	0.7893	∞

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			灭 火 剂	在 空 气 中 燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着火点 ℃	沸 点 (熔点 m.p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在 水 中 的 溶 解 度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性		下 限	上 限						
93	2-硫基乙醇 C ₂ H ₆ OS				2	2		1,3			74		157~158 ²⁴²		1.1143	S
94	碳酸二甲酯 C ₂ H ₆ O					3	1				19		90		0.62924 ²⁰	i
95	碳酸二甲酯 C ₂ H ₆ O ₃ S	1S(5)S	刺激	可能致癌	4	2	0	1,2,3			83		185.5		1.3322	S
96	乙醇 C ₂ H ₆ S	(1)	中毒		2	4	0		2.8	18.0	<27	299	37		0.8391	δ
97	二甲硫 C ₂ H ₆ S				4	4	0	3	2.2	19.7	<-18	206	37.3		0.8458	i
98	二甲胺 C ₂ H ₇ N	10(18)	中毒	皮肤、呼吸通过 敏	3	4	0	3,4	2.8	14.4	<-18	430	7.4	2 大气压 ¹⁰	0.6804 ⁹	V
99	乙胺 C ₂ H ₇ N	10T(18)T	刺激					1,3,4	3.5	14.0			16.6 ⁷⁶⁶	400 ²	0.6892 ¹⁵	∞
100	乙胺 (70% 水溶 液) C ₂ H ₇ N	10T(18)T	刺激		3	4	0	1,3	3.5	14.0	-18	384	17		0.8	∞
101	氨基乙醇 C ₂ H ₇ NO	3(6)	中毒		2	2	0	1,3			85		170	0.4 ²⁰	1.0180	∞
102	1,1-二甲基胍 C ₂ H ₈ N ₂	0.5S(1)S	中毒						2	95	-15	249	63 ⁷³²	156.8 ²⁵	0.7914 ²²	V
103	乙二胺 C ₂ H ₈ N ₂	10(25)	刺激	皮肤、呼吸通过 敏	3	2	0	1,3			43		116.5	10 ^{21.5}	0.8995 ²⁰	V
104	溴三氯乙烷 C ₂ BrF ₃			有窒息和麻醉 作用					不燃				-2~-0			
105	一氯五氟乙烷 CClF ₅			基本无毒,提出 容许浓度 1000ppm					正常温度不燃				-38.7		1.26	i
106	一氯二氟乙烷 C ₂ ClF ₃	20	中毒		3	4	2	4	8.4	38.7					1.305	
107	草酰氯 C ₂ Cl ₂ O ₂			剧烈烧伤吸入 危险									63~64		1.488 ¹³	d
108	1,1,2-三氯-1, 2,2-三氟乙烷 C ₂ Cl ₃ F ₃	1000 (7600)	麻醉										47.7		1.5635	i
109	三氯乙腈 C ₂ Cl ₃ N			有毒									84.6 ⁷⁴¹		1.4403	

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)	灭 火 剂	在 空 气 中 燃 烧的极限值 %	闪 点 ℃	着火点 ℃	沸 点 (熔点 m.p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在水 中 的 溶解度
129	3-溴丙烯 C ₃ H ₃ Br												i
130	3-氯丙烯 C ₃ H ₃ Cl	1(3)	刺激 中毒	慢性中毒	危害健康 3 可燃性 3 化学 稳定性 1		4.4 7.3	-1	295	70	1.398	1.398	i
131	1-氯-2,3-环氧 丙烷 C ₃ H ₃ ClO	S			3 3 2		3.3 11.1	-32	392	45	365 ²⁵	0.9397	i
132	1-氯-2-丙酮 C ₃ H ₅ ClO			强刺激	3 3 0			41		116.5	13 ²⁰	1.180	δ, d ^h
133	丙酸氯 C ₃ H ₅ ClO									179		1.15 ²⁰	S
134	氯乙酸 C ₃ H ₅ ClO ₂				3 3 1	3		12		80		1.0646 ²⁰	d
135	1,2,3-三氯丙烷 C ₃ H ₃ Cl ₃	50(300)	刺激	慢性中毒	3 2 0			16		95		1.3577 ²⁰	d
136	3-碘丙烯 C ₃ H ₃ I							82		156		1.394 ¹⁵	δ
137	乳腈(丙腈) C ₃ H ₃ NO									102~103		1.8454	i
138	丙烯腈 C ₃ H ₃ NO	(0.3)ST	中毒	刺激眼、鼻、喉 剧毒				77		103 ²⁰	10 ⁷⁴	0.992	∞
139	硝化甘油 C ₃ H ₅ (NO ₃) ₃	0.2(2)	中毒	皮肤呼吸通过 敏				138	424	d		1.122	V
140	环丙烷 C ₃ H ₆	400											δ
141	丙烯 C ₃ H ₆	400		吸入窒息 单纯窒息,麻醉 剂	1 4 4	4	2.4 10.4 2.4 10.3		498	33	786 ⁻³²	0.7204 ⁻⁷⁹	δ
142	1-氯-1-硝基丙 烷 C ₃ H ₆ ClNO ₂	20(100)	刺激		2 3 3	1,3		62		141~143		液 0.5139	V
143	丙酮 C ₃ H ₆ O	1000 (2400)	麻醉		1 3 0	1,3	2.6 12.8	-20	538	56.2	5.8 ²⁵	1.209	δ
144	丙烯醇 C ₃ H ₆ O	25(5)S			3 3 2	1,3	2.5 18	21	378	97	23.8 ²⁵	0.845 ²⁰	δ
145	甲氧基乙 烯 C ₃ H ₆ O				2 4 2			气		8		0.7725	δ
146	丙醛 C ₃ H ₆ O			皮肤呼吸道过敏	2 3 1		2.9 17	-9~-7	207	48.8	300 ²⁵	0.807 ²⁰	S
147	氯化丙烯 C ₃ H ₃ O	100(240)	中毒	皮肤呼吸道过敏	2 4 2	3,4	2.1 21.5	-37		33.9	445 ²⁰	0.8304 ²⁰	S
148	甲酸乙酯 C ₃ H ₆ O	100(300)			2 3 0	2,3	2.7 13.5	-20	455	54.3	200 ²¹	0.9117	S

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			灭 火 剂	在 空 气 中 燃 烧 的 极 限 值 体 积 %		闪 点 ℃	着火点 ℃	沸 点 (熔点 m. p.) ℃	蒸 气 压 mmHg	密 度 或 相对密度	在 水 中 的 溶 解 度
					危 害 健康	可 燃 性	化 学 稳 定 性		下 限	上 限						
149	醋酸甲酯 $C_3H_6O_2$	200(640)	麻醉中毒					3	3.1	16	-10	502	57	235 ²⁵	0.9723	V
150	丙酸 $C_3H_6O_2$				2	2	0				54	513	141	10 ⁴⁰	0.994 ²⁰	∞
151	缩水甘油 $C_3H_6O_2$	50(100)	中毒											0.9 ²⁵	1.117 ²⁰	∞
152	二噁烷 $C_3H_6O_3$				2	2	0	2,3	3.6	29	45	414	114.5 ²⁹		1.17	V
153	1-氯丙烷 C_3H_7Cl			慢性中毒	2	3	0		2.6	11.1	<-18		46.60	350 ²⁵	0.8923	δ
154	丙烯腈 C_3H_3N			刺激性	3	3	1	1,3	2.2	22	-29	374	58		0.7613	∞
155	丙烯酰胺 C_3H_5N	2ST(5)ST	中毒	皮肤呼吸道过敏									63.64			S
156	二甲基甲酰胺 C_3H_7NO	10S(30)S	中毒		1	2	0	1,2,3		15.2	58	445	15.3 ⁷⁸	3.7 ²⁵	0.9445 ²⁵	∞
157	1-硝基丙烷 $C_3H_7NO_2$	25(90)	中毒		1	2	3	3	2.6		49	421	130.5~131.5	7.5 ³⁰	1.0221	δ
158	2-硝基丙烷 $C_3H_7NO_2$	25(90)	中毒		1	2	3	3	2.6		39	428	加热至120℃ 可能爆炸	12.9 ²⁰	1.024	δ
159	硝酸丙酯 $C_3H_7NO_2$	25(110)	中毒		2	3	3	1,2,3	2	100	20	117	110.5	16 ²⁵	1.0580	δ
160	丙烷 C_3H_8	1000 (1800)	麻醉	单纯窒息	1	4	0	4	2.2	9.5	气	466	-44.5	8.8 ²⁰	0.5834 ²⁵	S
161	异丙醇 C_3H_8O	400(980)	麻醉刺激		1	3	0	1,3	2.3	12.7	12	399	82.4	44 ²⁵	0.7851 ²⁰	∞
162	甲基乙基醚 C_3H_8O			麻醉剂	2	4	1		2	10.1	-37	190	11			
163	正丙醇 C_3H_8O	200(500)	麻醉		1	3	0		2.5	13.5	22	404	97.1	20.8 ²⁵	0.7796	V
164	甲基缩二甲醇 $C_3H_8O_2$	1000 (3000)	中毒		2	3	2	3			-18	237	43.9	400 ²⁵	0.856	V
165	2-甲氧基乙醇 $C_3H_8O_2$	25S(80)S	中毒	慢性中毒				1,3	2.3	24.5	39	288	125 ⁸⁸	9.7 ²⁵	0.9647	∞
166	硼酸三甲酯 $C_3H_9BO_3$				2	3	1				<27		67.8		0.915 ²⁰	d
167	异丙胺 C_3H_9N				3	4	0	1,3,4	2.0	10.4	-37	402	33.0	460 ²⁰	0.691	∞
168	丙胺 C_3H_9N	5(12)	刺激		3	3	0		2.0	10.4	-37	318	49	400 ^{31.5}	0.719 ²⁰	S

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			灭 火 剂	在空气中燃 烧的极限值 %		闪 点 ℃	着 火 点 ℃	沸 点 (熔点 m. p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在 水 中 的 溶 解 度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性		下 限	上 限						
169	二甲胺 C ₂ H ₇ N				3	4	0	4	2.0	11.6	气	190	3.5	760 ^{2,9}	0.6079	V
170	马来酐 C ₄ H ₂ O ₃	2.25(1)	中毒	皮肤呼吸道过敏	3	1	1	1,3	1.4	7.1	102	477	196	0.16 ²⁰		i
171	呋喃 C ₄ H ₄ O				1	4	1				<0		32 ^{7,8}	0.9366 ²⁰		i
172	马来酸 C ₄ H ₄ O ₄												m. p. 130			V
173	噻吩 C ₄ H ₄ S										-1.1		84.12	1.0583 ²⁰		i
174	2-氯-1,3-丁二 烯 C ₄ H ₅ Cl	25S(90)S	中毒	慢性中毒				4	4.0	20.0	-20		59.4	0.9583 ²⁰		δ
175	1-氯-2-烯 C ₂ H ₃ Cl				3	4	2	4	4.5	16	<-6.1		32.8	0.9		
176	丁烯基氯 C ₄ H ₇ Cl			刺激眼和呼吸道									124~125	1.0905		d
177	1,2-丙二醇碳酸 酯 C ₄ H ₅ O ₃				1	1	0	1,3			135		168	0.9435 ²⁰		δ
178	1,3-丁二烯 C ₄ H ₆	1000 (2000)	麻醉		2	4	2	4	2.0	11.5	42.9		4.4			i
179	1-丁炔 C ₄ H ₆			单纯窒息					可燃				8.1	0.669		
180	1,3-二氯-2-丁烯 C ₄ H ₆ Cl ₂				2	3	0				27		125~130			
181	丁烯醇 C ₄ H ₈ O				2	3	2	2,3			-2		79~80 ^{7,55}	0.8636 ²⁰		V
182	丁烯醛 C ₄ H ₆ O				2	3	2				7	207	104	0.869 ²⁰		形成过 氧化物
183	乙基乙炔基醚 C ₄ H ₆ O	2T(6)T	中毒	皮肤呼吸道过敏	3	3	2	3	2.1	15.5	<-7		50	0.7929		S
184	乙烯基醚 C ₄ H ₈ O				2	3	2				-47	60	39	0.769		∞
185	丁丙醚 C ₄ H ₈ O ₂			皮肤刺激	3	2	2		1.8	36.5	79		206	1.049 ²⁰		
186	异丁烯酸 C ₄ H ₆ O ₂				3	2	2				77		162.3 ⁷⁵⁷	0.9504		
187	丙烯酸甲酯 C ₄ H ₆ O ₂	10S(35)S	刺激	呼吸道皮肤过敏	2	3	2		2.8	25	-3		70 ⁶⁹³	0.9561		S
188	乙酸酐 C ₄ H ₆ O ₃	5(20)	刺激		2	2	2	3	2.9	10.3	54	380	140	1.083 ¹⁰		V
189	溴乙酸乙酯 C ₄ H ₇ BrO ₂				2	2	2				48		159	1.5059 ²⁰		i

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			灭 火 剂	在空气中燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着火点 ℃	沸点 (熔点 m.p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在水 中的 溶解度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性		下	上						
190	3-氯-2-甲基丙 烯 C ₄ H ₇ Cl			刺激眼和呼吸道									71.5~72.5		0.925	
191	氯乙酸乙酯 C ₄ H ₇ ClO ₂			刺激眼、鼻、喉	2	2	0				66		147 ²⁰		1.2570 ⁴	i
192	DDVP C ₈ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	(1)S	中毒	剧毒									84	0.01 ³⁰	1.415	δ
193	氯乙酸乙酯 C ₄ H ₇ FO ₂															
194	2-甲基乳糖 C ₄ H ₇ NO	10		剧毒	4	1	2				74	688	82	0.8 ²⁰	0.932	S
195	丁烯-2 C ₄ H ₈			单纯窒息				4	1.7	9.0		230	3.7	760	0.6213	i
196	丁烯-1 C ₄ H ₈			单纯窒息	1	4	0	4	1.6	9.3	-80	384	-6.3	760 ⁻⁶³	0.5946	i
197	异丁烯 C ₄ H ₈			单纯窒息	1	4	0	4	1.8	8.8	℃	465	-6.6		0.5992	i
198	二氯乙醚 C ₄ H ₈ Cl ₂ O	5(30)	刺激中毒	慢性中毒	2	2	0	1,2,3			55	369	178	0.13 ²⁰	1.2199	i, o ^h
199	1,4-二亚硝基咪 唑 C ₄ H ₆ N ₄ O ₂			动物致癌												
200	2-丁酮 C ₄ H ₈ O	200(590)	刺激	皮肤呼吸道过敏	1	3	0		1.7	11.4	7	474	79.6		0.8054	V
201	丁醚 CH ₃ O ₂				2	3	1	3	1.9		-22	218	75.7 m.p. -99	90 ²⁰	0.8170 ²⁰	S
202	乙氧基乙基醚 C ₄ H ₈ O										<-46		36	4.28	0.754	S
203	异丁醚 C ₄ H ₈ O				2	3			1.6	10.6	-16	210	62	115 ²⁰	0.787~ 0.791 ²⁰	S
204	1,2-丙二醇 C ₃ H ₈ O				0	1	0	1,3	2.6	12.5	99	421	189	0.19 ²⁵	1.0361	∞
205	四氢呋喃 C ₄ H ₈ O	200(590)	刺激中毒		2	3	1	1,3	2	11.8	-14	321	64~65		0.888	V
206	乙酸乙酯 C ₄ H ₈ O ₂	400(1400)	刺激		1	3	0	3	2.2	11.5	4	524	77.06	100 ³⁵	0.9005	S
207	正丁酸 C ₄ H ₈ O ₂				2	2	0	1,3	2.0	10.0	66	452	163.5	0.84 ²⁵	0.957	∞
208	二噁烷 C ₄ H ₈ O ₂	100S(360)S	中毒	慢性中毒(肺癌)	2	3	1	1	2.0	22	12	360	101	37 ²⁵	1.0336 ²¹	∞

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志			在空气中燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着火点 ℃	沸点 (熔点 m.p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在水 中的 溶解度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性	下 限	上 限						
209	甲酸内酯 C ₄ H ₆ O ₂				2	3				-3	455	81.3	85 ²⁵	0.9006	δ
210	八氟环丁烷 C ₄ F ₈			有一定毒性								1.2	液 1.5297		
211	1-溴丁烷 C ₄ H ₉ Br				2	3	0			18	265	101.3	1.2764 ²⁰		i
212	氯丁烷 C ₄ H ₉ Cl			慢性中毒	2	3	0	1.8	10.1	7	460	78.4	0.8865		i
213	氯乙醇 C ₂ H ₄ ClO				2	2	0			44	232	124.5-126.5			
214	四氢吡咯烷 C ₄ H ₉ N				2	3	1			3		88.5-89.0	128 ¹³⁰	0.8520	∞
215	N,N-二甲基乙 胺 C ₄ H ₁₁ N	10S(35)S	中毒	皮肤、呼吸通过 敏	3	4	0	2.8	14.4	<-18	430	7.4	2 大气压 ¹⁰	0.6804	V
216	吗啉 C ₄ H ₉ NO	20S(70)S	刺激中毒	皮肤接触腐蚀 性烧伤	2	3	0			38		128	δ ²⁰	0.9994	∞
217	正丁基锂 C ₄ H ₉ Li							若浓度大会自燃,往往溶解在非可燃溶剂之中							
218	丁烷 C ₄ H ₁₀			单纯窒息	1	4	0	1.9	8.5	气	405	-0.5	1823 ²⁵	0.6012	V
219	异丁烷 C ₄ H ₁₀				1	4	0	1.8	3.4	气	462	-12		0.563	S
220	氯化二乙基铝 C ₂ H ₅ AlCl ₂			腐蚀性很强,燃 烧产物有毒	3	3	0	与空气接触要燃烧			208				d
221	三氯化硼乙醚络 合物 C ₄ H ₁₀ BF ₂ O				3	2	0			64		101 m.p. 126.8		1.1	
222	正丁醇 C ₄ H ₁₀ O	100(300)	麻醉		1	3	0	1.7	18	29	365	117.5	6.5 ²⁵	0.8098	S
223	异丁醇 C ₄ H ₁₀ O	150(450)	麻醉		1	3	0	1.7212	9.8212	24	406	99.5	23.9 ³⁰	0.8080	S
224	特丁醇 C ₄ H ₁₀ O	100(300)	刺激麻醉		1	3	0	2.4	8.0	11	478	82.2-83	42.0 ²⁵	0.7856 ²⁶	∞
225	乙醚 C ₄ H ₁₀ O	400(1200)	麻醉		2	4	1	1.9	4.8	-45	180	34.6	438.9	0.714	S
226	异丁醇 C ₄ H ₁₀ O	100(300)	刺激		1	3	0	1.7	10.9	28	441	107	12.2 ²⁵	0.805	S
227	1,2-二甲基乙烷 C ₄ H ₁₀ O ₂						0			40		85		0.8665 ²⁰	S
228	2-乙氧基乙醇 C ₄ H ₁₀ O ₂	200S (740)S	中毒					1.7	15.6	43	238	135	5.3 ²⁵	0.9297	∞

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓度的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			灭 火 剂	在空气中燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着火点 ℃	沸点 (熔点 m. p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在水 中 的 溶 解 度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性		下 限	上 限						
229	叔丁基氢过氧化 物 C ₄ H ₁₀ O ₂				1	4	4	3	可燃, 对热和震 动敏感	38	爆炸	d	0.860	δ		
230	硫酸二乙酯 C ₄ H ₁₀ O ₄ S			可能使动物致 癌	3	1	1	3		104	436	208	1.1774	i, d ^h		
231	正丁醇 C ₄ H ₁₀ O	10(35)	中毒		2	3	0		可燃	2		97.8	δ			
232	叔丁醇 C ₄ H ₁₀ O				0	3			与空气接触着火, 与水反 应激烈	< -29		64.22	0.7947	i		
233	二乙基锌 C ₄ H ₁₀ Zn			燃烧生成 ZnO 烟尘, 容许浓度 5mg/m ³	0	3	3					118 m. p. 28	1.207	d		
234	正丁胺 C ₄ H ₁₁ N	CSS C(15)S	刺激	皮肤、呼吸道过 敏	3	3	0	1, 3	1.7	9.8	-12	312	77.8	0.764	∞	
235	特丁胺 C ₄ H ₁₁ N				3	4	0		1.7212	8.9212	45.2		0.696 ²⁰	∞		
236	二乙胺 C ₄ H ₁₁ N	25(75)	刺激		3	3	0	3	1.8	10.1	< -26	312	195 ²⁰	0.7108	v	
237	异丁胺 C ₄ H ₁₁ N				3	3	0		-9		373		100	0.733		
238	醋酸铅 C ₄ H ₈ O ₂ Pb			慢性中毒							m. p. 280		305	S		
239	四甲基铅 C ₄ H ₁₂ Pb	(0.075)ST	中毒		3	3	3		38			110	1.995	i		
240	二乙三胺 C ₄ H ₁₃ N ₃								102		399	207.1	0.37 ²⁰	∞d		
241	糠醛 C ₅ H ₄ O ₂	5S(20)S	刺激	刺激、腐蚀可以 引起过敏	1	2	1	1, 2, 3	2.1	60	316	161.7	1 ¹⁹	1.1598	S, v ^b	
242	柠康酐 C ₅ H ₄ O ₃											213~214	1.2469	d		
243	吡啶 C ₅ H ₅ N	5(15)	中毒		2	3	0	1, 3	1.8	8	543	115.5	20 ²⁵	0.9819 ²⁰	∞	
244	环戊二烯 C ₅ H ₆	75(200)	中毒						12.4			40.83 ⁷²	0.8021	i		
245	1,3-二氯-5,5-二 甲基海因 C ₅ H ₆ Cl ₂ N ₂ O ₂	(0.2)	中毒													
246	2-氨基吡啶 C ₅ H ₆ N ₂	0.5T(2)T	中毒		3	1					204			S		
247	2-甲咪唑 C ₅ H ₆ O											63~63.5	0.9159 ²⁰	δ		

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	急性短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			在空气中燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着火点 ℃	沸点 (熔点 m.p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在水 中 的 溶 解 度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性	下 限	上 限						
248	糠醇 C ₅ H ₈ O ₂	5(20)	中毒		1	2	1	1.8	16.3	75	491	171 ⁷⁵⁰	1.1296 ²⁰		∞ ^d
249	1-甲基吡咯 C ₅ H ₇ N				3	3				16		115~116 ³⁴⁶	0.9145		δ
250	甲基丁二烯-1,3 C ₅ H ₈				4	1	1			-54	220	34	0.6810 ²⁰		i
251	环戊酮 C ₅ H ₈ O				2	3	0			26		130.65	0.9509 ^{18.2}		i
252	二氢吡喃 C ₅ H ₈ O				0	3	3			18		86~87	0.9221 ¹⁵		S
253	丙烯酸乙酯 C ₅ H ₈ O ₂	25S(100)S	刺激	皮肤、呼吸道过 敏	2	3P	2	1.8	饱和	8.9	385	99.1~99.5	0.924 ²⁰		S
254	乙酸异丙烯酯 C ₅ H ₈ O ₂				2	3				16		92~94 ⁷³²	0.9090		δ
255	异丁烯酸甲酯 C ₅ H ₈ O ₂	100(410)	刺激		2	3P	2	2.1	12.5	10	421	100	0.936		δ
256	乙酐丙酮 C ₅ H ₈ O ₂			皮肤、呼吸道过 敏	2	2	0			41		139 ³⁴⁶	0.9721		V
257	环丙烷 C ₃ H ₆				1	3	0			<7	49.3		0.7510 ²⁰		i
258	己烯-1 C ₅ H ₁₀				1	3	0			<-7		63.3	0.70 ¹⁵		i
259	2-甲基丁烯-1 C ₅ H ₁₀				4	0	0			<-7		38.6	0.6623		i
260	2-甲基丁烯-2 C ₅ H ₁₀				3	0	0			<-7		38~42	0.6670 ¹⁵		δ
261	N-甲基丁胺 C ₅ H ₁₀											20.06	434 ⁵	0.6272	
262	2-戊酮 C ₅ H ₁₀ O	200(700)	刺激	毒性大有刺激				1.55	8.15	7.2		102	16 ²⁵	0.8124 ¹⁵	δ
263	3-戊酮 C ₅ H ₁₀ O				1	3	0			13	425	102.7	0.8519		V
264	甲基正丁酯 C ₅ H ₁₀ O ₂				3	2	0	1.7	8.0	18	222	107	0.911		δ
265	乙酸异丙酯 C ₅ H ₁₀ O ₂	250T (950)T	刺激		1	3	0	1.8	7.8	2	460	93	0.8732		S
266	丁酸甲酯 C ₅ H ₁₀ O ₂					3	0			14		102.3	0.8982		δ

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)		灭 火 剂	在空气中燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着火点 ℃	沸点 (熔点 m.p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在水 中的 溶解度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性	下 限	上 限						
267	乙酸丙酯 $C_5H_{10}O_2$	200(840)	麻醉		1	3	0	2.0	8	12	450	101.6	35 ²⁵	0.8884 ²⁰ 0.884 ²⁰	δ
268	碳酸二乙酯 $C_4H_{10}O_3$	25(77)				3	1	2,3				126		0.9752	i
269	乳酸乙酯 $C_5H_{10}O_3$				2	2	0	1,3	1.5(a) 212	46	400	60~70 ³⁶	5 ³⁰	1.0415	S
270	甲基乙基乙酯 $C_5H_{10}O_3$	25S (120)S	中毒	慢性中毒				1,3	1.5	45	394	144.5	2.0~3.7 ²⁰	1.0090	S
271	溴戊烷 $C_5H_{11}Br$				1	3	0			32		129.6		1.2177	i
272	1-氯戊烷 $C_5H_{11}Cl$				1	3	0		1.6	13	232	108.2		0.8828	i
273	哌啶 $C_5H_{11}N$				2	3	3			16		106.0	40 ^{20,2}	0.8606 ²⁰	∞
274	新戊烷 C_5H_{12}			单纯窒息和麻 醉性		4	0	4	1.4	气	450	9.45	606 ³¹	0.6135	i
275	戊烷 C_5H_{12}	500(1500)	麻醉		1	4	0	2,3,4	1.4	-49	309	36 ²⁷³	500 ²⁴	0.6262 ²⁰	V
276	2-戊醇 $C_5H_{12}O$	100(360)	麻醉		1	2	0	2,3	1.2	39	347	118~119.5		0.8103	V
277	3-戊醇 $C_5H_{12}O$	100(360)	麻醉		1	2	0		1.2	41		115.5 ²⁵⁴	2 ²⁰	0.8154	δ
278	特戊醇 $C_5H_{12}O$	100(360)	麻醉						1.2	19	437			0.809	S
279	2,2-二甲氧基丙 烷 $C_5H_{12}O_2$			引起窒息						-7		80	180 ^{26,1}	0.850 ²⁰ 0.850 ²⁰	S
280	1-戊醇 $C_5H_{12}O$	100(360)	麻醉		1	3	0		1.2	33	300	137.3 ²⁴⁸		0.8110	i
281	1,5-戊二醇 $C_5H_{12}O_3$	100(360)	麻醉		1	1	0			129		260		0.9939 ²⁵	S
282	戊胺 $C_5H_{13}N$				3	3	0			7.2		103		0.7164	δ
283	五氯酚 C_6HCl_5O	(0.5)S		刺痛发疹,慢性 中毒								309~310 ²⁵⁴	0.00011 ²⁰	1.978	δ
284	二硝基氯苯 $C_6H_3ClN_2O$			皮肤、呼吸通过敏	3	1	4	1,3	2.0	194	432	315		1.4982	i, S ^b
285	1,2,4-三氯代苯 $C_6H_3Cl_3$				2	1	0	1,2,3		99		213.5		1.4542	i
286	三硝基苯 $C_6H_3(NO_2)_3$			刺激呼吸道	2	4	4		强爆炸	61					δ

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			灭 火 剂	在 空 气 中 燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着火点 ℃	沸 点 (熔点 m. p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在 水 中 的 溶 解 度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性		下 限	上 限						
287	苦味酸 C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	(0.1)S	中毒	刺激	2	4	4	1	易爆炸		127	<300	m. p. 122.3		1.9279 ²²	δ, S ^h i
288	1-氯-2-硝基苯 C ₆ H ₄ ClNO ₂				3	1	1	1,3					242			
289	1-氯-3-硝基苯 C ₆ H ₃ ClNO ₂				3	1	1				127		246		1.368	i
290	1-氯-4-硝基苯 C ₆ H ₄ ClNO ₂	(1)S									127		179	1.56 ³⁵	1.3048	i
291	邻二氯联苯 C ₆ H ₄ Cl ₂	C50C(300)	中毒	慢性中毒	2	2	0	1,2,3	2.2	9.2	66	648	174		1.533	i
292	对二氯联苯 C ₆ H ₄ Cl ₂	75(450)	中毒		2	2	0	1,2,3			66		291 ⁷⁶		1.575 ³	i
293	间二硝基苯 C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	(1)S		蒸气很毒					震动和火焰有 爆炸危险		150		319 ⁷³		1.3119	δ
294	邻二硝基苯 C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	(1)S		蒸气很毒	3	1	4	1,3			150		299 ⁷⁷		1.625	i
295	对二硝基苯 C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	(1)S		蒸气很毒							150		m. p. 114		1.681	S
296	2,4-二硝基苯酚 C ₆ H ₃ N ₂ O ₅			被皮肤很快吸收,致使肝肾受到慢性毒害,超过0.2mg/m ³ 有危险					干燥时有着火 危险							
297	对苯醌 C ₆ H ₄ O ₂	0.1(0.4)	中毒刺激										升华	高	1.318	δ
298	溴代苯 C ₆ H ₅ Br			皮肤刺激	2	2	0	1,2,3			51.1	566	155~156		1.5219 ⁹	i
299	氯代苯 C ₆ H ₅ Cl	70(350)	麻醉	慢性中毒	2	3	0	2,3	1.3	7.1	29	638	132	12 ³⁵	1.1064	i
300	2,4-二硝基苯胺 C ₆ H ₃ N ₂ O ₄			刺激皮肤粘膜,吸入很毒	3	1	3	1,3			244		m. p. 188		1.615	i
301	硝基苯 C ₆ H ₅ NO ₂	1S(5)S	中毒		3	2	0	1,2,3	1.8		88	482	210.8		1.2037	δ
302	苯 C ₆ H ₆	C25S C(80)S	中毒	慢性中毒	2	3	0	2,3	1.4	8.0	-17	562	80.1	100 ²⁶	0.8787	δ
303	高丙体六六六 C ₆ H ₆ Cl ₆	(0.5)S	中毒	慢性中毒									288	0.3 ²⁰	1.87 ²⁰	i

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			灭 火 剂	在空气中燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着火点 ℃	沸点 (熔点 m. p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在水 中 的 溶解度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性		下 限	上 限						
304	间硝基苯胺 C ₆ H ₆ N ₂ O ₂			有毒,毒性比对 硝基苯胺低	3	1	1						284		1.442 ⁴⁰	δ
305	邻硝基苯胺 C ₆ H ₆ N ₂ O ₂			有毒	3	1	1				168	521	305~307		1.1747 ¹⁰	δ
306	对硝基苯胺 C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	1S(6)S	中毒	易由皮肤快速 吸收	3	1	1	1,3	燃烧形成有毒 蒸气粉末爆炸		199		210 ¹⁰		1.437 ⁴⁰	1, δ ^h
307	苯酚 C ₆ H ₆ O	5(19)	中毒		3	2	0	1,3			79	715	182	0.3513	1.0722	S, ∞ ^h
308	氢醌 C ₆ H ₆ O ₂	(2)	中毒					1,3			165	516	285	4 ¹⁰⁰	1.328	S, V ^b
309	乙酸乙酯 C ₆ H ₁₀ O ₂				2	3P	2	2,3	2.6	13.4	8	427	71~72 ⁷²⁸	115 ^{25.3}	1.3941	i
310	焦铂酸 C ₆ H ₆ O ₃			有毒,过敏									309d ²⁹³		1.453	
311	2-甲基吡啶 C ₆ H ₇ N				2	2	0	3			39	538	128.8		0.9497	V
312	苯胺 C ₆ H ₇ N	5S(19)S	中毒	慢性中毒 过敏	3	2	0	1,2,3	1.3		70	617	184.3 升华	15 ⁷⁷	1.0216	S, ∞ ^h δ
313	邻氨基酚 C ₆ H ₇ NO												276			S ^b
314	对苯二胺 C ₆ H ₈ N ₂	(0.1)S	刺激													S ^b
315	苯胍 C ₆ H ₈ N ₂	5S(22)S	中毒	眼灼伤,皮肤、 呼吸道过敏	3	2	0	1,3			89		174	243	1.099 ²⁰	S ^b
316	富马酸二甲酯 C ₆ H ₈ O ₄			眼接触危险									m. p. 241			δ, S ^b
317	环己烷 C ₆ H ₁₀	300(1050)	麻醉		1	3	0				<7		83		0.8110 ²⁰	i
318	环己醇 C ₆ H ₁₀ O	50(200)	麻醉		1	2	0	1,3	1.1212	8.1212	44	420	156	4.5 ²⁵	0.9987 ²⁰	δ
319	异丙叉丙酮 C ₆ H ₁₀ O	25(100)	麻醉		3	3	0	3	可燃		31	344	130~131	9.5 ²⁵	0.8578	S
320	1-丙烯氧基-2, 3-环氧丙烷 C ₆ H ₁₀ O ₂	C10C(45)	刺激	对眼睛有猛烈 刺激							57		154	4.7(25)	0.9698	
321	巴豆酸乙酯 C ₈ H ₁₀ O ₂				2	3	0				2		143~147		0.9183 ²⁰	i

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 人的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			在空气中燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着火点 ℃	沸点 (熔点 m. p.) ℃	蒸汽压 mmHg	密 度 或 相对密度	在水 中的 溶解度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性	下 限	上 限						
322	二环氧甘油醚 C ₆ H ₁₀ O ₃	0.5 C(2.8)	中毒	皮肤、呼吸道过 敏	2	2	0			84		260	0.09 ²⁵	1.262	S
323	乙酰乙酸乙酯 C ₆ H ₁₀ O ₃				2	2	1			59	316	168.1~ 168.4 ⁷¹²	0.8 ²⁰	1.03	d
324	丙酸酐 C ₆ H ₁₀ O ₃				1	3	0	1.8	8	-20	260	81 ⁷⁵⁵	1.010~ 1.015 ²⁰	0.7791 ²⁰	i
325	环丙基丁基醚	300T (1050)T	麻醉		2	3	2			-9		93.8	42 ²⁰	0.7742	i
326	乙氧基丁基醚 C ₆ H ₁₂ O				1	2	0			68	300	161.1	3.5 ³⁴	0.9624 ²⁰	S
327	环己基丁基醚 C ₆ H ₁₂ O	50(200)	麻醉		1	3	0	1.4	7.6	27	399	127	15 ²⁵	0.883	δ
328	乙酸丁酯 C ₆ H ₁₂ O ₂	150T(710T)	刺激麻醉		1	3	0	1.7		31		112	24	0.8758	i
329	乙酸异丁酯 C ₆ H ₁₂ O ₂	200T(950)T	刺激麻醉		1	3	0					95		0.8620	
330	乙酸特丁酯 C ₆ H ₁₂ O ₂	200T(950)T	刺激麻醉									117.2	20 ²⁵	0.8747	δ
331	乙酸异丁酯 C ₆ H ₁₂ O ₂	150T(700)T	刺激		1	3	0	1.3	7.5	18	423				
332	己酸 C ₆ H ₁₂ O ₂				2	1	0			102		205	1 ⁷²	0.9262 ²⁰	δ
333	己酸-2-己基 C ₆ H ₁₂ O ₂	100(410)	刺激		2	3	0	1.2	8	35	533	126	3.8 ²⁵	0.8162	δ
334	双丙酮醇 C ₆ H ₁₂ O ₂	50(240)	刺激中毒		1	2	0	1.8	6.9	64	603	164~166 ¹¹	0.97 ²⁰	0.9306	∞
335	缩水甘油异丙醚 C ₆ H ₁₂ O ₂	50(240)	中毒									137	9.4 ²³	0.9186	S
336	乙酸-2-乙氧基 乙酯 C ₆ H ₁₂ O ₃	100S(540)S	中毒		2	3	1	1.2	12.7	55	382	156.4		0.9749	V
337	三聚乙醚 C ₆ H ₁₂ O ₃				2	3	0			36	238	128.0		0.9923	V, S ^h
338	环己胺 C ₆ H ₁₁ N				2	3	0			5	293	134.5		0.8668 ²⁰	S
339	N-乙基吗啉 C ₆ H ₁₃ NO	20ST (94)ST	中毒刺激		2	3	0			32		6.1 ²⁰		0.9	δ

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)		灭 火 剂	在空气中燃 烧的极限值 %		闪 点 ℃	着火点 ℃	沸点 (熔点 m. p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在水 中的 溶解度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性	下 限	上 限						
340	三乙氧基铝 <chem>C6H15AlO3</chem>				1	3	0	3		-48	425	49.7	0.6742 ²⁰		i
341	2,2,2-三甲基丁烷 <chem>C6H14</chem>	500(1800)			1	3	0	2,3		-30	261	68	150 ^{24.8}	0.6595 ²⁰	i
342	己烷 <chem>C6H14</chem>				2	3	0			4		92		0.7490	
343	乙醚 <chem>C6H14O</chem>				2	3	1	2,3		-28	443	69 ^{76.1}	119.4 ²⁰	0.70241	δ
344	异丙醚 <chem>C6H14O</chem>	250(1050)	麻醉		2	3	0			41		130	352 ²⁰	0.8025	δ
345	4-甲基-2-戊醇 <chem>C6H14O</chem>	25S(100)S	麻醉中毒		2	3	0			23	460	116.85	7.5 ²⁵	0.801 ²⁰	δ
346	4-甲基-2-戊酮 <chem>C6H12O</chem>				2	3	0			-20	230	102	20 ^{19.6}	0.821	δ
347	乙缩醛 <chem>C6H14O2</chem>	50S(240)S	中毒	慢性中毒	2	3	0	1,3		61	238	171	0.88 ²⁵	0.9027	∞
348	2-丁氧基乙醇 <chem>C6H14O2</chem>				3	3	0	1,3		1			70 ²⁰	0.722 ²²	δ
349	二异丙胺 <chem>C6H15N</chem>	5S(20)S	刺激		2	3	0			29		129 ^{72.1}	6.5 ²⁰	0.763 ²⁵	δ
350	己胺 <chem>C6H15N</chem>				2	3	0			-6.7		89~90	400 ^{31.5}	0.7255 ²⁰	S, δ ^h
351	三乙胺 <chem>C6H15N</chem>	25(100)	刺激		2	3	0	2,3		60		163		0.884	∞
352	二乙氧基乙醇 <chem>C6H15NO</chem>	10ST(50)ST	刺激		3	2	0	1,3				204			V
353	1,6-己二胺 <chem>C6H16N2</chem>				在正常贮存下可能由变质而发 生危险							165		1.095	d
354	异氰酸苯酯 <chem>C7H5NO</chem>			皮肤过敏	在正常贮存下可能由变质而发 生危险										
355	三硝基甲苯 <chem>C7H5N3O6</chem>	1.5S	中毒		2	4	4					240 爆炸	0.046 ⁸²	1.654	i
356	N-甲基-N, 2, 4, 6-四硝基苯胺 <chem>C7H5N5O8</chem>	(1.5)S	中毒									187 爆炸		1.57	i

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危 害	化学危险品的标志 符号(美)			灭 火 剂	在 空 气 中 燃 烧 的 限 值 体 积 %		闪 点 ℃	着 火 点 ℃	沸 点 (熔点 m.p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在 水 中 的 溶 解 度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性		下 限	上 限						
357	苯酚氯 C_6H_5OCl			慢性中毒	2	2	1	1,2,3			72		197.2		1.2105	d
358	二氯甲苯 $C_7H_6Cl_2$												205.2		1.2557	i
359	2,4-二硝基甲苯 $C_7H_6N_2O_4$	1.5(S)	中毒		3	1	3	1,3					m.p.60		1.321 ²⁰	i
360	2,6-二硝基甲苯 $C_7H_6N_2O_4$	(1.5)S	中毒		3	1	3						m.p.60		1.2833	
361	4,6-二硝基邻甲 苯酚 $C_7H_6N_2O_5$	(0.2)S	中毒	很毒									m.p.85			i
362	苯甲醛 C_7H_6O				2	2	0	1,2,3			64	192	178.1	1 ²⁶	1.0415	δ
363	樟脑 $C_{15}H_{10}O$			皮肤刺激									m.p.253d		1.694 ₃	δ, V ^b
364	2-氯甲苯 C_7H_7Cl	1(S)	中毒	刺激	2	2	0		1.1		67	585	179.3		1.100	i, d ^b
365	同硝基甲苯 $C_7H_7NO_2$	5S(30)S	中毒										232.6	1.0 ⁶⁰	1.1571 ²⁰	i
366	邻硝基甲苯 $C_7H_7NO_2$	5S(30)S	中毒										m.p.15	1.6 ⁶⁰	1.1629	i
367	对硝基甲苯 $C_7H_7NO_2$	5S(30)S	中毒			1	3	1,3			106		238.3	1.3 ⁶⁵	1.299	i
368	甲苯 C_7H_8	100(200)	刺激		2	3	0	2,3	1.2	7.1	4	536	110.6	30 ^{26, 04}	0.8669 ²⁰	i
369	苯醇 C_7H_8O				2	1	0				101	436	205.35	0.15 ²⁵	1.0419	S
370	间甲苯酚 C_7H_6O	5S(22)S	中毒		2	1	0	1,3	1.1302 ⁶		94	559	202.89	3.72 ²⁵	1.0336 ²⁰	δ, S ^b
371	邻甲苯酚 C_7H_6O	5S(22)S	中毒		2	2	0	1,2,3	1.4300 ⁶		81	599	191.2	3.72 ²⁵	1.0465 ²⁰	S
372	对甲苯酚 C_7H_6O	5S(22)S	中毒		2	1	0	1,3	1.1302 ⁶		94	559	202	3.72 ²⁵	1.0347 ²⁰	δ, S ^b
373	2-甲苯硫酚 C_7H_6S	1(S)	刺激		2								9.4~9.5		1.058	i
374	N-甲苯胺 C_7H_9N	2S(9)S	中毒	慢性中毒									196.25		0.989 ¹²	i
375	间甲苯胺 C_7H_9N										86	482	203.2	1 ⁴⁴	0.9916 ²⁰	i
376	邻甲苯胺 C_7H_9N	5S(22)S	中毒		3	2	0	1,2,3			85	482	199.7	1 ⁴⁴	1.008 ²⁰	i
377	对甲苯胺 C_7H_9N				3	2	0	1,2,3			87	482	200.4	1 ⁴²	1.046 ²⁰	i
378	邻茴香胺 C_7H_9NO	(0.5)S	中毒	慢性中毒									224		1.0923	δ

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			灭 火 剂	在空 气中 燃 烧的 限 值 % 下 限 上 限		闪 点 ℃	着 火 点 ℃	沸 点 (熔 点 m.p.) ℃	蒸 气 压 mmHg	密 度 或 相 对 密 度	在 水 中 的 溶 解 度
					危 害 性	可 燃 性	化 学 稳 定 性									
379	对茴香醚 C ₇ H ₆ NO	(0.5)S	中毒										243		1.0605	S
380	环庚酮 C ₇ H ₁₂ O			中等毒性,抑制 神经系统中枢									178.5~179.5		0.9508 ²⁰	δ
381	2-甲基环己醇 C ₇ H ₁₄ O	100S(160)S	麻醉		2	0	1,2,3				48		165 ⁷⁶⁷		0.9240	i
382	丙酸二乙酯 C ₇ H ₁₄ O ₄				0	1	0	1,3			93		199	10 ⁸¹	1.0550	δ
383	磷剂(Phosdrin) C ₇ H ₁₃ O ₆ P	(0.1)S	中毒								79		210	0.0029 ²¹	1.23	∞
384	甲基环己烷 C ₇ H ₁₄	500(2000)	麻醉		3	0	2,3	1,2			-4	285	100.4	43 ²⁵	0.7695	i
385	庚酮-2 C ₇ H ₁₄ O	100T(465)T	刺激		1	2	0				49	533	151	1.6 ²⁵	0.8111 ²⁰	V
386	庚酮-3 C ₇ H ₁₄ O	50T(230)T	刺激		1	2	0				46		156	1.4 ²⁵	0.8183 ²⁰	i
387	2-甲基环己醇 C ₇ H ₁₄ O	50(235)	刺激		2	0	1,2,3				296		167.2~167.6	1.5 ²⁰	0.9241 ²⁰	δ
388	缩甘油正丁基醚 C ₇ H ₁₄ O ₂	50(270)	刺激	皮肤、呼吸道过 敏									164	3.2 ²⁵	0.9087	δ
389	乙酸异戊酯 C ₇ H ₁₄ O ₂	100(525)	刺激					2,3	1.0 212°F	7.5	25	379	142	6 ²⁵	0.8670	δ
390	乙醇(正)戊酯 C ₇ H ₁₄ O ₂	100(525)	刺激		1	3	0		1.1	7.5	25	379	148.8	5 ²⁵	0.8756	δ
391	庚烷 C ₇ H ₁₆	500(2000)	麻醉		1	3	0	2,3	1.2	6.7	-4	223	98.42	150 ²⁵	0.6837	i
392	二丙基乙二醇甲 醚 C ₇ H ₁₆ O ₃	100S(600)S	中毒								85		189	0.36	0.951	∞
393	正庚胺 C ₇ H ₁₇ N		刺激	皮肤、呼吸道过 敏	2	2	0				54		158.3		0.777 ²⁰	δ
394	苯二甲酸酐 C ₈ H ₄ O ₃	2(12)	刺激		2	1	0	1,3	1.7	10.5	152	584	284.5 升华		1.527	δ
395	2,4,5-三氯苯氧 基醇酸 C ₆ H ₃ Cl ₃ O ₄	10(25)	刺激	眼睛刺激									m.p. 157~158			δ

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(英)			灭 火 剂	在 空 气 中 燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着火点 ℃	沸 点 (熔点 m. p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在 水 中 的 溶 解 度
					健康	可燃 性	氧化 稳定性		下 限	上 限						
396	二四滴(2,4-D) <chem>C8H6Cl2O3</chem>	(10)	中毒		2	2	0	1,2,3	0.7212 ⁰	5.6	47	436	177		0.8569	i
397	2-氯乙苯酐 <chem>C8H7ClO</chem>	0.05(0.3)	刺激	刺激眼、鼻、喉									273		1.1922	i
398	苯乙烯 <chem>C8H6</chem>	C100 C(420)	刺激麻醉		2	3P	2	2,3	1.1	6.1	32	490	145~146	4.3 ¹⁵	0.9090 ²⁰	i
399	2,4-滴硫钠 (Cragl) <chem>C8H7Cl2NaO3S</chem>	(15)	中毒													S
400	皮姆磷 <chem>C8H8Cl3O2PS</chem>	10	中毒													
401	茴香醛 <chem>C8H8O2</chem>				2	1	0				118		249.5	1 ²³	1.1192	i
402	苯酚甲酯 <chem>C8H8O2</chem>				0	2	0				83		199.6		1.0937	i
403	酚酸苯酯 <chem>C8H8O2</chem>				1	2	0	1,3			80		195.7		1.0927 ²³	δ
404	乙硫苯胺 <chem>C8H9NO</chem>			急性毒性很低				1,3			169	529	304		1.2105	δ ^h
405	4-乙硫胺基联苯 <chem>C8H9NO2</chem>			有致癌可能									m. p. 168		1.293	S
406	己苯 <chem>C8H10</chem>	100T(435)T	中毒		2	3	0	2,3	1.0		15	432	136		0.8672	i
407	间二甲苯 <chem>C8H10</chem>	100(435)	刺激		2	3	0	2,3	1.1	7.0	29	528	139	10 ^{28.2}	0.8684 ⁰	i
408	邻二甲苯 <chem>C8H10</chem>	100T(435)T	刺激		2	3	0	2,3	1.1	6.0	32	464	144	10 ^{32.1}	0.8968 ²⁰	i
409	对二甲苯 <chem>C8H10</chem>	100T(435)T	刺激		2	3	0	2,3	1.1	7.0	27	529	13.8	10 ^{27.3}	0.8566 ²⁸	i
410	异丁酸甲酯 <chem>C8H10O3</chem>			皮肤过敏									m. p. 27~28		1.230	
411	N,N-二甲苯胺 <chem>C8H11N</chem>	5S(25)S	中毒	分解形成有毒 烟雾	3	2	0	1,2,3			63	371	194.15		0.9563	δ
412	N-乙替苯胺 <chem>C8H11N</chem>				3	2	0	1,2,3			85		204.72		0.9625 ²⁰	i
413	3,5-二甲代苯胺 <chem>C8H11N</chem>	5S(25)S	中毒	慢性中毒	3	1	0	1,2,3			97		224 ²⁸		1.076	δ

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)		灭 火 剂	在空 气 中 燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着 火 点 ℃	沸 点 (熔点 m.p.) ℃	蒸 气 压 mmHg	密 度 或 相对密度	在水中的 溶解度
					健康 危害	可燃 性		化学 稳定性	下 限						
431	硫普特 (C ₃ H ₇ O) ₄ P ₂ OS ₂	(0.2)S	中毒									138~139 ²		1.196	i
432	焦磷酸四乙酯 C ₈ H ₂₀ P ₂ O ₅	0.004 (0.05)	中毒									155 ³	挥发	1.1847	i
433	四乙基铅 C ₈ H ₂₀ Pb	0.100	中毒		3	2	3			93		d200		1.659	i
434	四乙(撑)五胺 C ₈ H ₂₃ N ₅			皮肤、呼吸通过 敏	2	1	0	1,3		163		151~152 ¹	<0.01 ²⁰	0.998	∞
435	2,4-二异氰酸甲 苯酯 C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	C(0.02) C(0.14)	中毒	刺激,引起过敏	2	1	2			135		250	180	1.21	i
436	8-羟基喹啉 C ₈ H ₇ NO			可能致癌								276 m.p. 76			
437	肉桂醇 C ₉ H ₈ O			有毒				246	10					1.048 ²⁰	δ
438	2-甲基苯乙烯 C ₉ H ₁₀	C100 C(480)	刺激		1	2	1	1.9	6.1	54	574	167~170		0.9139 ^{17,4}	i
439	同对甲基苯乙烯 C ₉ H ₁₀	100(480)	刺激	该化合物系甲 基苯乙烯的同位、 对位异构体						60		170~171		0.890	δ
440	乙酸苯酯 C ₉ H ₁₀ O ₂				1	1	0			102	461	213.5	1.960	1.057 ¹⁶	δ
441	1,4-二噁烷 C ₉ H ₁₀ O ₂	10(62)	中毒									245	0.01 ²⁰	1.1092	δ
442	异丙基 C ₉ H ₁₂	50ST (245)ST	麻醉 中毒		0	2	0	2,3	0.88	44	424	152~153	10 ^{30,3}	0.0864 ²⁰	i
443	丙基 C ₉ H ₁₂				3	0	0			30		159.2		0.8620 ²⁰	i
444	2,2-二甲氧基过 氧化物 C ₉ H ₁₂ O ₂			有毒,皮肤过敏	1	2	4	蒸气与空气形 成爆炸混合物		79	221	153		1.048	
445	异佛尔酮 C ₉ H ₁₄ O	25(140)	刺激 中毒	慢性中毒	2	1	0	0.8	3.8	96	462	215.2	0.44 ²⁵	0.9229	δ
446	二甲氨基二硫代 甲酸铁 C ₃ H ₁₀ FeN ₂ S ₂	(15)	中毒					1,3							

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			灭 火 剂	在空 气中 燃 烧的 限 值 %		闪 点 ℃	着 火 点 ℃	沸 点 (熔 点 m.p.) ℃	蒸 气 压 mmHg	密 度 或 相 对 密 度	在 水 中 的 溶 解 度
					危 害 健 康	可 燃 性	化 学 稳 定 性		下 限	上 限						
447	六氯苯 C ₆ H ₂ Cl ₆	(0.2)S	中毒	慢性中毒												
448	五氯苯 C ₆ HCl ₅	(0.5)S	中毒	刺痛发疹												
449	三氯苯 C ₆ H ₃ Cl ₃	(5)S	中毒													
450	七氯 C ₆ HCl ₇	(0.5)S	中毒													
451	氯丹 C ₁₀ H ₆ Cl ₈	(0.5)S	中毒	慢性中毒												
452	氯代苯 C ₆ H ₅ Cl ₃	(0.5)S	中毒													
453	2-硝基苯 C ₆ H ₅ NO ₂															
454	苯 C ₆ H ₆	10(50)	中毒		1	1	0	1,3			164		304		1.332	i
455	八氯苯 C ₆ HCl ₈	(0.1)S	中毒		2	2	0	1,3	0.9	5.9	79	526	210.8 ²⁰ m.p. 185	0.082	1.1452 ²⁵ 2.00	i
456	1-苯胺 C ₆ H ₅ N		中毒		2	1	0	1,3			157	300.8 升华		1.123 ²⁵		8
457	2-苯胺 C ₆ H ₅ N															
458	酞酸二甲酯 C ₁₀ H ₁₀ O ₄	(5)	麻醉	刺激眼和粘膜							157	518	282~285		1.1905	8
459	乙酰乙酰胺苯胺 C ₁₀ H ₁₁ NO ₂				2	1	0				185		85			
460	双苯 C ₁₀ H ₁₂				1	3	1				32		170	10 ^{47.6}	0.9302	i
461	四氢化萘 C ₁₀ H ₁₂				1	2	0	1,2,3	0.8212 ⁰	5.0302 ⁰	71	384	207.3		0.9729	i
462	谷硫磷 C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₃ PS	(0.2)ST	中毒													
463	乙替乙酰胺苯胺 C ₁₀ H ₁₁ NO				0	2	0	1,2,3			52		258 ⁷³¹		0.942	i
464	对异丙基苯甲烷 C ₁₀ H ₁₄				2	2	0	1,2,3	0.7212 ⁰	5.6	47	436	177		0.8569 ²⁰	i
465	双硫磷 C ₁₀ H ₁₄ NO ₃ PS	(0.1)S	中毒		4	1	0						357	0.00003 ²⁴	1.26	i

由于人工处理这种化合物引起严重的
恶性肿瘤和难以控制暴露,美国已
禁止制造和使用这种化合物

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			灭 火 剂	在 空 气 中 燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着 火 点 ℃	沸 点 (熔点 m.p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在 水 中 的 溶 解 度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性		下 限	上 限						
466	烟碱 C ₁₀ H ₁₄ N ₂	(0.5)S	中毒		4	1	0	3	0.7	4.0		244	247.3	1 ⁶¹ 8	1.010 ²⁰	S
467	乙酸异戊酯 C ₁₀ H ₁₈ O ₂	125T (650)T	刺激		1	3	0	2,3	1.12	7.5	25		121	9 ²⁵	0.862	δ
468	二乙苯胺 C ₁₀ H ₁₅ N				3	2	0	1,3			85	332	216.27		0.93507	δ
469	樟脑 C ₁₀ H ₁₆ O	(2)	中毒		2	2	0	1,2,3			66	466	209		0.999 ²⁰	δ
470	萘二烯-1,8 C ₁₀ H ₁₀				2	2	0		0.7302*	6.1302*	45	237	170.3 ⁶⁹⁵		3.8402	i
471	2-萘烯 C ₁₀ H ₁₀			刺激眼鼻喉,可 引起皮肤斑疹	1	3	0	2,3			39		156.2		0.8582	δ
472	十氢化萘 C ₁₀ H ₁₈				2	2	0	1,2,3	0.7	4.9	58	250	185.5	10 ^{47.2}	0.8700 ²⁰	i
473	萘醇-2 C ₁₀ H ₁₈ O				2	2	0	1,3			66		m.p.210 升华		1.011 ²⁰	i
474	马拉硫磷 C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	(15)S	中毒										156~157 ^{0.7}	4×10 ⁵ (30)	1.23 ²⁵	δ
475	正癸烷 C ₁₀ H ₂₂				0	2	0	2,3	0.8	5.4	46	208	174.1		0.7300 ²⁰	i
476	正戊醛 C ₁₀ H ₂₀ O				1	2	0	1,3			57	171	190		0.744	i
477	异硫氰酸 α-萘酯 C ₁₁ H ₇ NS			通过皮肤吸收 可引起皮炎、寒 栗、发热、肾脏损 害												
478	1-甲基萘 C ₁₁ H ₁₀				2	2	0	3	对光敏感			528	240~243 ⁷⁵⁸		1.0287 ¹⁹	i
479	α-萘磺胺(安妥) C ₁₁ H ₁₀ N ₂ S	(0.3)	中毒										m.p.198			
480	过苯甲酸叔丁酯 C ₁₁ H ₁₈ O ₃										88	113	113		1.035	d
481	对特丁基甲苯 C ₁₁ H ₁₆	10(60)	中毒		1	3	4	3	可燃,对热敏感			113 自己促 进分解	193		0.8534	i
482	三氯联苯 (42%Cl) C ₁₂ H ₇ Cl ₃	(1)S	中毒	慢性中毒,间痛 发疹							176~180				1.378~1.388	i

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			灭 火 剂	在空气中燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着火点 ℃	沸点 (熔点 m.p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在水 中的 溶解度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性		下 限	上 限						
483	五氯联苯 (54%Cl) C ₁₂ H ₅ Cl ₅	(0.5)S	中毒	慢性中毒,刺痛 发痒										9 ²⁰⁰	1.538~1.548	i
484	艾氏剂 C ₁₂ H ₆ Cl ₆	(0.25)S	中毒										m.p. 104			i
485	狄氏剂 C ₁₂ H ₆ Cl ₆ O	(0.25)S	中毒										m.p. 175~176	1.75		i
486	异狄氏剂 C ₁₂ H ₆ Cl ₆ O	(0.1)S	中毒										m.p. 200			i
487	对溴联苯 C ₁₂ H ₆ Br				2	1	0				144		310	0.9327		i
488	联苯 C ₁₂ H ₁₀	0.2(1)	刺激		2	1	0	1,2,3	0.6	5.8	113	540	255.9	1.9869		i
489	苯醚 C ₁₂ H ₁₀ O	1T(7)T	刺激		2	1	0				96	646	258.9	1.0863		i
490	2-联苯胺 C ₁₂ H ₁₁ N				2	1	0						299			i
491	二苯胺 C ₁₂ H ₁₁ N	(5)	中毒		3	1	0	1,3			153	634	302	1.160		i
492	西维因(Sevin) C ₁₂ H ₁₁ NO ₂															
493	联苯胺 C ₁₂ H ₁₂ N ₂			对人的膀胱肿 瘤有影响,任何暴 露包括皮肤都极 危险												
494	邻苯二酸二乙酯 C ₁₂ H ₁₄ O ₄				0	1	0	1,2,3			117		296	0.05(70)	1.2321 ¹⁴	i
495	环己基苯 C ₁₂ H ₁₆				2	1	0				99		238.9	0.9502		i
496	三丁胺 C ₁₂ H ₂₇ N				2	2	0	1,2,3			86		216~217	20 ¹⁰⁰	0.7782 ²⁰	8
497	磷酸三丁酯 C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	(5)T	刺激		2	1	0	1,2,3			146		289	0.9727		S
498	吡啶 C ₅ H ₁₁ N			刺激眼、鼻、喉									345~346	1.005		8 ^h
499	二苯基甲烷 C ₁₃ H ₁₂				1	1	0	1,2,3			130	486	265.6	1.006		i
500	DDT C ₁₄ H ₉ Cl ₅	0.1S	中毒	可能使人致癌									m.p. 108.5	1.55		i

续表

顺 序 号	化学名称和 分子式	容许浓度 mg/m ³	超过容许 浓度吸 入的主 要影响	浓的短期暴露 对健康的相对 危害	化学危险品的标志 符号(美)			灭 火 剂	在 空 气 中 燃 烧的极限值体积 %		闪 点 ℃	着 火 点 ℃	沸 点 (熔点 m. p.) ℃	蒸气压 mmHg	密 度 或 相对密度	在 水 中 的 溶 解 度
					危害 健康	可燃 性	化学 稳定性		下 限	上 限						
501	非 C ₁₄ H ₁₀			纯品不致癌				1,2,3					340		1.182	1
502	过氧化苯醌 C ₁₄ H ₁₀ O ₄	(5)T	中毒	刺激眼、鼻、喉	1	4	4	1,2,3					m. p. 103.5			8
503	2-特戊酰肼满二 酮-1,3 C ₁₄ H ₁₃ O ₅	(0.1)T	中毒													
504	伊皮恩 C ₁₄ H ₁₄ O ₆ NPS	(0.5)S	中毒										m. p. 36	3 × 10 ⁻⁴ ¹⁰⁰	1.5978	8
505	亚甲基-二-对苯 异氰酸酯 C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	0.02 C(0.2)	中毒										335 ²⁶⁰			
506	苯基苯胺 C ₁₆ H ₁₃ N			皮肤、呼吸道过 敏									m. p. 94			1
507	甲氧氯 C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂	10	中毒													5
508	邻苯二甲酸二丁 酯 C ₁₆ H ₂₂ O ₄	(5)T	刺激		0	1	0	1,2,3			157	403	340	2 ¹⁵⁰	1.043	1
509	间联三苯 C ₁₈ H ₁₄	1(9.4)	刺激					1,3			135		365			1
510	邻联三苯 C ₁₈ H ₁₄	1(9.4)	刺激		1	1	0	1,3			163		32			1
511	对联三苯 C ₁₈ H ₁₄	1(9.4)	刺激								200		245 ¹¹		1.2055	1
512	磷酸三苯酯 C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	(3)	中毒		2	1	0	1,3					m. p. 161			1
513	杀鼠灵 C ₁₉ H ₁₆ O ₄	(0.1)	中毒										275 ⁵		1.36	8
514	马钱子碱 C ₂₁ H ₃₂ N ₂ O ₂	(0.15)	中毒													
515	磷酸三邻甲苯酯 C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	(0.1)	中毒	能引起麻痹	2	1	0	1,2,3			225	385	244 ^{3,5}	10 ²⁰⁰	1.247	8
516	香木鳖碱 C ₂₃ H ₃₆ N ₂ O ₄												m. p. 178			8
517	鱼藤酮 C ₂₃ H ₂₂ O ₄	(5)	中毒										210 ~ 220 ⁵			1
518	邻苯二甲酸第二 辛酯 C ₂₆ H ₃₀ O ₄	(5)	中毒		0	1	0	1,3			218	410	358	0.01 ²⁰	0.986	1

12.13 致癌物质

(1) 使人体致癌的物质

4-乙酰氨基联苯

2-氨基二苯醚

苯并芘

联苯胺

N,N-二甲基-4-联苯胺

4-亚硝基二乙醇胺

1-亚硝基哌嗪

(2) 在动物体上试验致癌的物质

3,4-苯并菲

胆蒽

4-(*O*-甲苯偶氮)-*O*-甲苯胺

巴豆油

二偶氮甲烷

1,2,7,8-二苯吡啶

1,2,5,6-二苯咪唑

3,4,5,6-二苯咪唑

二苯并芘

3,3-二氯苯胺

3,3-二甲氨基苯胺

2,3-二甲偶氮苯

5,6-二甲基苗

2,7-二硝基苄

硫酸二甲酯

N-乙基-*N*-亚硝基-*N*-正丁胺*N*-乙基-*N*-亚硝基乙烯胺

4-氯-4'-联苯胺

2'-氮-4'-苯替乙酰胺

6-甲基-1,2-苯并蒽

3-甲基氯胆蒽

甲基乙基亚硝基氨基甲酸酯

N-甲基-*N*-亚硝基乙酰胺*N*-甲基-*N*-亚硝基苯胺

1-甲基-1-亚硝基脲

硝基二乙醇胺

4-硝基喹啉-*N*-氧*N*-亚硝基派啶

乙二烯二氧化物

对二甲氨基偶氮苯

煤焦沥青挥发物(溶于苯的部分)

2,2'-二氟基-1,1'-二萘酚

1,2,5,6-二苯吡啶

1,2,5,6-二苯并蒽

1,2,5,6-二苯并苊

1,2,3,4-二苯并菲二甲氨基偶氮苯-1-萘

二甲氨基偶氮苯-2-萘二甲氨基苊

N-乙酰基-2-胺基苊

2-蒽胺

N-4-联苯基乙酰羟肟酸

1-氯-2-萘胺

4-硝基联苯胺

4-亚硝基-*N*-甲基苯胺

9,10-二甲基-1,2-苯并蒽

N,N-二甲基-对-苯偶氮邻茴香胺

1,4-二硝基派啶

N,N'-苊-2,7-双乙酰胺

2'-氟-4-苯替乙酰胺

4-氟-4'-苯替乙酰胺

10-甲基-1,2-苯并蒽

3-甲基-4-二甲氨基偶氮苯

3-甲基-2-萘胺

N-甲基-*N*-亚硝基烯丙胺*N*-甲基-*N*-亚硝基苄胺*N*-甲基-*N*-亚硝基乙烯胺

2-硝基苊

4-亚硝基吗啉

8-羟基喹啉

3-苊乙酰胺

二硫酸丙烯酯

2-苊乙酰胺

1-苯基偶氮-2-萘酚

4-苊胺

对联三苯-4-胺

1-邻甲苯偶氮-2-萘酚

6,9,10-三甲基-1,2-苯并蒽

4-乙酰胺基苊

2-氨基苊

1-氨基-2-萘酚

3-氨基三唑

2,2'-偶氮萘

硫代乙酰胺

5,9,10-三甲基-1,2-苯并蒽

锥虫蓝

烷基芳基亚硝胺

4-氨基苊

2-氨基-1-萘酚

金胺

1,2-苯并蒽

参 考 文 献

- 1 冯肇瑞, 杨有启. 化工安全技术手册. 北京: 化学工业出版社, 1993
- 2 国家医药管理局上海医药设计院. 化工工艺设计手册. 北京: 化学工业出版社, 1996
- 3 [日] 难波桂方. 化工厂安全工程. 李崇理译. 北京: 化学工业出版社, 1986
- 4 防火防爆及安全设计的国家标准 (GB 50160—92)
- 5 建筑设计防火规范国家标准 (GBJ 16—87)
- 6 Lioton Lynch, Health Hazard in the Chemical Process Industry, 1987
- 7 杭州大学分析化学教研室. 分析化学手册 (第一分册). 北京: 化学工业出版社, 1979
- 8 职业性接触毒物危害程度分级 (GB 5044—85). 劳动人事部
- 9 建筑防雷设计规范 (GBJ 57—83). 机械工业部
- 10 化工企业静电接地设计规定 (HGJ 28—90). 化学工业部
- 11 郑学志. 工业企业常用灭火剂的选择与计算. 北京: 群众出版社, 1983
- 12 姚守拙. 现代实验室安全与劳动保护手册 (上). 北京: 化学工业出版社, 1989

第 13 章 化工技术经济

13.1 概述

13.1.1 技术经济评价的原则与评价指标体系

13.1.1.1 技术经济评价的原则

对工程项目进行技术经济评价,必须遵循以下几个主要原则。

(1) 要正确处理政治、经济、技术、社会等各方面的关系

对一个技术方案进行评价,不只是单纯的技术问题,往往同时涉及社会、环境、资源等方面的问题,甚至有时还涉及政治、国防、生态等问题。所以考察和评价一个技术方案,在政治上,必须符合国家经济建设的方针、政策和有关法规等;在经济上,应以较少的投入获得较多较好的产出;在技术上,应尽可能采用先进、安全、可靠的技术;在社会上,应当符合社会发展规划,有利于社会、文化发展和就业的要求;在环境保护方面,应当符合环境保护法和维持生态平衡的要求。对一个技术方案的取舍,决定于上述几个方面综合评价的结果。

(2) 要正确处理好宏观经济效果与微观经济效果之间的关系

对技术方案进行经济评价,由于出发点不同,可以分为国民经济评价和财务评价。所谓国民经济评价,就是从国民经济综合平衡的角度,分析、计算此方案对于国民经济所产生的效益,也就是宏观经济效果。所谓财务评价,主要指在国家现行的财务税收制度和价格条件下,分析技术方案经济上的可行性,也就是微观经济效果。显然,技术方案的经济评价应以国民经济评价为主,特别是当两者发生矛盾时,就应当以国民经济评价作为评价的依据。实际上,这是局部利益服从整体利益的问题,任何时候都要兼顾国家、地方、企业三者的利益,这是技术经济评价中的一项重要原则。

(3) 在技术方案比较中必须坚持可比原则

为了完成某项任务,实现某一项目标,常常需要拟定几个不同的技术方案进行分析、比较,从中比选出最优方案。但在进行比较时,必须使它们具有共同的比较基础,即使方案与方案之间具有可比性。可比原则主要反映在以下四个方面。

① 满足需要方面的可比 任何技术方案的主要目标是为了满足一定的需要,例如筹建某一新厂,制定了两个方案,如果甲方案和乙方案要进行比较,从技术经济观点来看,两个方案都必须满足相同的社会需要,如在产品数量、品种、质量等方面均能达到目标规定的标准,两个方案能够相互替代,否则对这两个方案进行比较就失去意义,就没有可比性。

② 消耗费用方面的可比 由于各个技术方案都有各自的技术特点,为了达到目标的要求,所消耗的各项费用和费用的结构也有所不同,在分析、计算投资等消耗费用时,不能只考虑技术方案本身各个部门的消耗,还应考虑为了实现本技术方案所引起的其他相关部门(如原材料、燃料、动力、生产及运输等部门)的投资和费用。

③ 价格方面的可比 在评价经济效益时,各项消耗的支出和产出的收入都应按其价值来计算,但是由于社会产品的价值量(社会必要劳动时间)很难计算,因此实际上都是按照它们的货币形态即价格来计算的。一般来说,在财务评价中采用现行价格,在国民经济评价中采用影子价格。

④ 时间方面的可比 即对于不同技术方案的经济比较,应该采用相等的计算期作为比较的基础。国家一般都有规定。对于化工部门,由于化工产品种类繁多,情况各异,具体计算期都由主管部门分类规定,一般为 10~20 年。

另外,不同的技术方案在进行经济比较时,还要考虑资金投入的时间和资金发挥效益的时间,为了使得方案在时间上可比,应当采用共同的基准时间点为基础,然后把不同时间上的资金投入或所得的效益都折算到基准点进行比较。显然,早占用、早消耗意味着对国家的资金耗费比迟占用、迟消耗的大,而早生产比晚生产能早发挥效益,为社会早创造财富、多创造财富。

13.1.1.2 技术经济评价的指标体系

在评价工程项目的技术方案时,必须用一组能够描述方案基本特征的指标体系,对技术方案进行综合评价,才能分清优劣,作出正确选择。这套相互联系的技术经济指标可用多因素的目标函数来描述:

$$U = \sum_{i=1}^n f(X_i) \quad (i=1,2,\dots,n)$$

式中 U 为目标函数； X_i 为影响目标函数的诸因素（即各项技术经济指标）。

技术经济指标主要包括以下几类指标：反应投入的指标；反应产出的指标；反应工程项目进度的指标；反应经济效益的指标；其他指标。

(1) 反映投入的指标

投入指标可分为基建投入和生产投入两种投入指标，前者为一次性投入，即投资；后者为经常性投入，即成本。

① 建设过程中的一次性投入指标：

- a. 基建投资；
- b. 总投资（包括基建投资和流动资金）；
- c. 相关投资。

② 生产过程的投入指标：

- a. 产品生产成本；
- b. 加工费。

③ 销售过程中的投入指标：

- a. 销售费；
- b. 销售税。

(2) 反映产出的指标

- ① 总产量；
- ② 销售收入或产值指标；
- ③ 年净收入（利润）；
- ④ 利税指标（或积累指标）。

(3) 反映项目进度指标

- ① 建设期；
- ② 达到生产期。

(4) 反映经济效益的指标

反映经济效益的指标，有静态指标和动态指标两种。

① 静态评价指标

a. 投资利润率

$$R_P = \frac{I}{P + F + I_P} \quad (13.1)$$

式中 R_P 为投资利润率； I 为年利润总额（或年平均利润总额）； P 为工程建设中的一次性投资； F 为流动资金占用额； I_P 为建设期利息。

b. 投资收益率

$$B_P = \frac{I + D}{P + F + I_P} \quad (13.2)$$

式中 B_P 为投资收益率； D 为基本折旧费。

c. 投资利税率

$$T_P = \frac{I + T}{P + F + I_P} \quad (13.3)$$

式中 T_P 为投资利税率； T 为税金； $I + T$ 为年利税总额（或年平均利税总额）。

d. 投资静产值率

$$N_P = \frac{I + T + W}{P + F + I_P} \quad (13.4)$$

式中 N_P 为投资净产值率； W 为工资及其他个人劳动收入。

e. 投资回收期

$$T' = \frac{P + F + I_P}{I + D} \quad (13.5)$$

$$= N_0 - 1 + \frac{F_s}{N_t}$$

式中 T' 为静态投资回收期 (年); N_0 为累计现金流量开始出现正值的年份数; F_s 为上年累计净现金流量的绝对值; N_t 为当年净现金流量。

f. 产值能耗率

$$E_g = \frac{E}{G} \quad (13.6)$$

式中 E_g 为产值能耗率; E 为年能源消耗量; G 为年总产值。

g. 单位生产能力投资

$$P_g = \frac{P}{Q} \quad (13.7)$$

式中 P_g 为单位生产能力投资; Q 为年生产能力。

上述指标中前四项指标的计算分母中也可以不包括建设期利息, 分子中的年利润总额和年税总额最好采用整个经济寿命期内的年平均值。

除上述指标外, 还要根据投资筹措的具体情况增加自有资金和国内资金的相应指标。也可增算投资产值率、成本利润率和劳动生产率指标。

② 动态评价指标

a. 全部投资内部收益率 (IRR) 按全部投资现金流量表计算, 其数学表达式为:

$$NPV(i) = \sum_{t=1}^n NCF_t (1+i)^{-t} = 0 \quad (13.8)$$

式中 NCF_t 为第 t 年的净现金流量; i 为内部收益率。

$NPV(i) = 0$ 时的 i 值, 即为 IRR。

b. 自有资金和国内资金内部收益率 按自有资金和国内资金现金流量表计算, 其数学表达式同上。

c. 净现值 (NPV) 净现值也可分别按全部投资、自有资金和国内资金现金流量表计算, 其数学表达式为:

$$NPV = \sum_{t=1}^n (CI - CO)_t (1+i_n)^{-t} \quad (13.9)$$

式中 i_n 为基准投资收益率; CI 为各年现金流入; CO 为各年现金流出; $(CI - CO)_t$ 为第 t 年的净现金流量; t 为自项目投资年初至经济寿命期末的年份, $t = 1, 2, \dots, n$ 。

d. 净现值比率 (NPVR)

$$NPVR = \frac{NPV}{PVI} \quad (13.10)$$

式中 PVI 为投资现值。

e. 投资回收期 自建设开始年算起, 其数学表达式为:

$$T = N_0^d - 1 + \frac{|NPV|}{NPV} \quad (13.11)$$

式中 T 为动态投资回收期; N_0^d 为净现值开始出现正值的年份; $|NPV|$ 为上年净现值的绝对值; NPV 为当年的净现值。

f. 贷款偿还期 偿还贷款指偿还建设投资贷款。一般自建设年初算起, 如由投产期初计算须加说明, 可由贷款偿还平衡表或财务平衡表计算, 其数学表达式为:

$$\text{贷款偿还期} = \left(\frac{\text{贷款偿还后开始}}{\text{出现盈余年份数}} \right) - 1 + \left(\frac{\text{当年应偿还的借款额}}{\text{当年可用于还款的收益额}} \right) \quad (13.12)$$

$$\text{当年可用于还款的收益额} = R_p + D' + R_o - R_t$$

式中 R_p 为年利润总额; D' 为年可用作偿还借款的折旧; R_o 为年可用作偿还借款的其他收益; R_t 为还款期间的企业留利。

g. 贷款偿还比

$$R_p^d = \frac{P_d + F_t}{P_d} \quad (13.13)$$

式中 R_p^d 为贷款偿还比; P_d 为建设投资贷款额, F_t 为财务费用。

h. 外汇净现值 (NDV_F) 用以衡量项目对国家外汇的净贡献 (创汇) 或净消耗 (用汇), 涉及产品出口创汇

或替代进口节汇的项目。外汇净现值的数学表达式为:

$$NPV_F = \sum_{t=1}^n (FI - FO)_t (1+i)^{-t} \quad (13.14)$$

式中 FI 为外汇流入量; FO 为外汇流出量; $(FI - FO)_t$ 为第 t 年的净外汇流量; i 为折现率, 一般可取外汇贷款利率; n 为计算期。

外汇净现值可通过财务外汇流量表直接计算。

i. 换汇成本及节汇成本

$$\text{换汇成本} = \frac{\sum_{t=1}^n DR_t (1+i)^{-t}}{\sum_{t=1}^n (FI - FO)_t (1+i)^{-t}} \quad (13.15)$$

式中 DR_t 为项目在第 t 年生产出口产品投入的国内资源 (包括投资、原材料、工资及其他投入)。

节汇或本的表达式同于换汇成本。节汇成本是指节约 1 美元外汇所需要的人民币金额, 它等于项目计算期内生产替代进口产品所投入的国内资源的现值与生产替代进口产品的外汇净现值之比。

换汇成本及节汇或本可根据外汇流量表计算。求得的换汇成本及节汇成本等于或小于官方汇率的项目, 即可以考虑接受。

(5) 其他指标

是指产品质量、劳动条件改善 (劳动保护)、环境保护、生态平衡等定性指标。

必须指出, 动态评价指标的计算要考虑资金的时间因素, 需要借用一组复利计算公式。现将复利计算公式汇总于附录 13-1。

13.1.2 技术经济工作的方法和步骤

13.1.2.1 技术经济工作的基本方法

在实际工作中, 大量的技术经济工作都属于对某个技术经济课题或工程项目进行定性与定量的分析研究, 为制定规划、计划、方针政策或为投资决策提供科学依据。完成上述任务的最基本方法, 就是调查研究、计算分析、综合评价。

(1) 调查研究

① 明确目的, 理清思路 调查研究的目的是, 摸清其有关情况和条件, 掌握进行技术经济分析评价所必须的资料、数据和信息。调查研究工作质量的好坏, 将直接影响研究的成败。

要想搞好调查研究, 首先必须理清思路, 明确以下问题:

- a. 要研究的问题究竟是什么, 其根本目的何在, 要达到什么目标?
- b. 为达到上述目的, 实现上述目标有哪些具体要求 (定性、定量)?
- c. 为实现上述目标, 完成特定任务需要摸清哪些情况, 收集哪些必要的资料、数据和信息?
- d. 上述资料、数据和信息将要如何具体使用, 须满足哪些要求, 达到何等深度和精度?
- e. 根据上述具体用途和具体要求, 确定调查研究的范围、对象、途径和方式。
- f. 摸清采取不同途径和不同方式进行调查研究所需的费用和时间。

② 拟定调研计划并予以实施 通常可采用下述作法。

a. 先收集整理第二手资料, 进行初步研究分析, 对课题或项目作概括的了解, 检查已掌握的情况、资料, 明确尚需补做哪些调查研究, 补充哪些资料、数据和信息, 并拟定出调研提纲、资料清单及调查表。

b. 根据调查提纲、资料清单和调查表, 详细划分具体调查对象及调查顺序、调查时间的安排。

c. 根据调查途径、方式的费用及时间排序, 先作最节约的调查, 凡能满足需要的, 原则上不作进一步调查, 以便节约费用和时间。除非对调查结果还需进行验证。

d. 在调研实施过程中, 要根据现场具体情况和条件, 及时调整和修正调查提纲、资料清单和调查表的内容、格式, 调整调研行动计划。

e. 根据调查结果, 对所得资料、数据和信息进行鉴别、筛选, 去伪存真, 并选用适宜的方法, 进行加工整理和提炼, 以便获取所需要的资料、数据, 并检查有何遗漏、不足和不实之处, 拟定补救措施, 进行补充调查和整理工作。

(2) 分析与计算、估算

① 分析与计算 技术经济分析是一种定性与定量相结合的分析, 它处处离不开计算。所以, 掌握必要

② 综合评价的基本方法 面对若干个建设方案的一系列不同的、互有短长的技术经济定性和定量指标来对方案进行比选和评价,是个十分复杂的问题,也是迄今为止学术界努力探讨的重大课题。比较可行的方法步骤如下。

a. 在定性分析与定量分析的基础上,正确区分经济性因素和非经济性因素、能定量的因素及非定量因素。首先研究经济性的可定量因素,然后再研究非经济性和非定量的因素。

b. 在经济性的可定量的因素中,首先抓住综合性最强的技术经济指标,如成本和投资就是综合性最强的两个指标。在这两个指标的基础上计算投资的利润率或收益率指标,把它作为主要判据,再附加其他经济性指标作参考,得出对项目评价的初步结论。主要要回答两个问题,其一是方案本身的绝对经济效益是否令人满意,其二是方案的比较效益是否令人满意,即在相比较的诸方案中谁为最佳。

c. 把上述经济比较、评价的结果与非经济因素分析结果综合到一起进行研究、分析,权衡其利弊得失。这里可设法把非经济因素上的利弊得失,转化为经济上的能定量的利弊得失,以便于进行方案的取舍。如果两个方案在经济评价上的结果大体相仿,则以非经济因素的优劣来取舍方案。如果两个方案的经济评价结果相差悬殊,则应在经济因素的得失和非经济因素的得失之间加以权衡。但不管怎样,经济账的明确结论是决定方案取舍的重要依据,也是研究非经济因素取舍的基础、前提和出发点。至于非经济因素中,一系列因素在不同方案中互有短长的问题,可按其重要性排序,依次进行综合分析,将分析结果作为附件一并上报决策部门参考。

13.1.2.2 技术经济工作的基本步骤(程序)

① 我国现行的技术经济研究程序如图 13.1 所示。

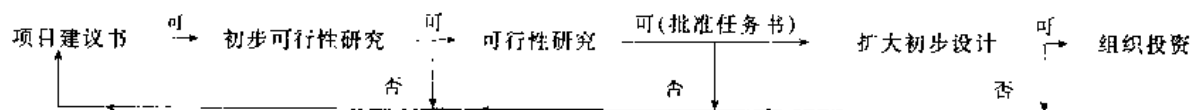


图 13.1 我国现行技术经济研究程序示意图

② 技术经济工作的程序大致可分为五个步骤,如图 13.2 所示。

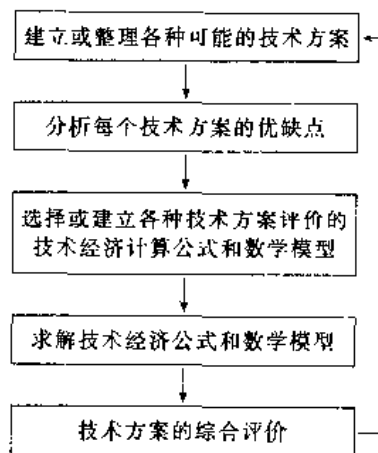


图 13.2 技术经济工作程序

上述工作程序是一个动态进程,有时要根据最后综合评价的结果,对最初建立的一些方案进行修改和补充,然后再重新进行技术经济分析评价工作;当某些重要指标随着技术和经济的发展而发生较大变化时,也要再进行技术经济工作,确保经济效益目标的实现。

13.2 项目经济要素的估算

经济要素的估算包括投资估算、成本估算、年收入税金等的估算等,它是投资项目经济评价工作的基础,是投资项目可行性研究的一个重要的基础环节(尤其是新建工程)。只有做好经济要素估算工作,才能正确反映建设项目的客观实际情况,为投资决策提供正确的依据。

13.2.1 投资估算

13.2.1.1 总投资及其构成

建设项目总投资是指为保证项目建设和生产经营活动正常进行而发生的资金总投入量,它包括项目的固定资产投资及伴随着固定资产投资面发生的流动资产方面的投资,详见图 13.3。

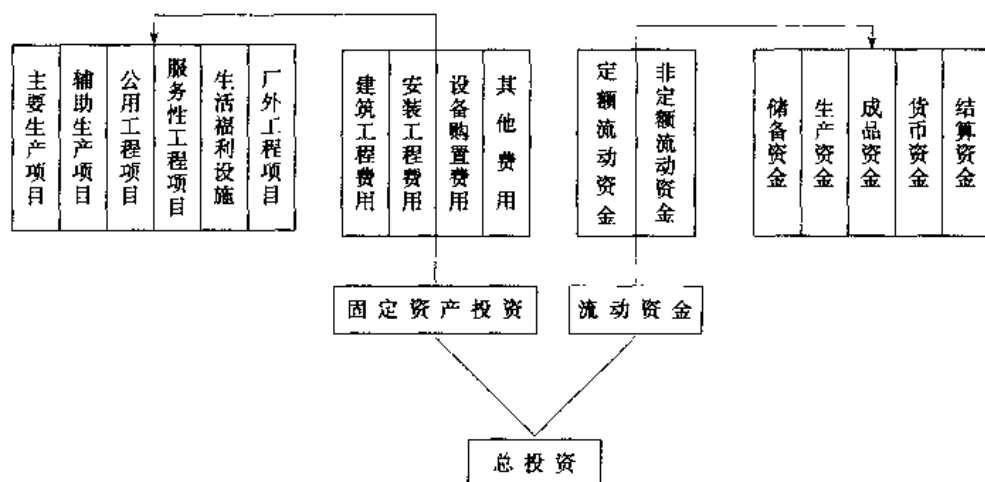


图 13.3 建设项目投资构成图

固定资产投资一般包括建筑工程费、设备购置费（含工器具及生产用具购置费）、安装工程费及其他费用四大类。

流动资产投资包括定额流动资金和非定额流动资金两部分。定额流动资金包括储备资金、生产资金和成品资金，这三部分资金是企业流动资金的主要组成部分，其占用量最多，且具有一定的规律性，可以实行严格的定额管理，故称为定额流动资金；非定额流动资金包括货币资金和结算资金，这两部分资金由于影响变化的因素较多，需用量变化无常，很难事先确定一个确切的数额，故称为非定额流动资金。尽管项目总投资中固定资产投资所占比重较大，但是流动资金同固定资产投资一样，也是维持项目生产和经营所必不可少的。

建设项目总投资的计算公式如下。

① 不包括建设期投资贷款利息的总投资：

$$\text{总投资} = \text{固定资产投资} + \text{流动资金}$$

② 包括建设期投资贷款利息的总投资：

$$\text{总投资} = \text{固定资产投资} + \text{固定资产投资贷款建设期利息} + \text{流动资金}$$

这两种计算各有其用途，前者主要用于经济评价中的静态分析，后者则用于动态分析。

由上可知，建设项目总投资，通常由基本建设投资和生产经营所需要的流动资金以及建设期贷款利息三部分构成。

13.2.1.2 投资估算方法

(1) 固定资产投资估算方法

固定资产投资估算对不同的要求可以有不同的精确度。例如，有的项目刚开始设想，要求的精度不高，只需要有一个粗略的数据，这时就不必花很大的精力去搜集、计算许多数据，一般可参考历史统计资料，利用简捷的方法或经验公式，粗略地估算投资额。但当项目进入到最后投资决策阶段，就不能以这种粗略估算得出的数据作为依据，要求有比较精确的估算数据，这时就需要像做设计概算那样，把各种费用分门别类地逐项进行估算。因此，固定资产投资估算有一般估算法和较精确的估算法。

一般估算法

① 单位生产能力投资估算法 单位生产能力投资估算法是根据同行业、同类型已建成项目的单位能力投资乘以拟建项目的设计能力来估算项目投资额的方法。计算公式如下：

$$I = PAR \quad (13.16)$$

式中 I 为拟建项目固定资产投资额； P 为单位能力所需固定资产投资； A 为拟建项目设计能力； R 为价差调整系数。

【例 13.1】一个生产能力为年产 10 万吨的丁二烯装置，总投资为 750 万美元（1968 年），亦即每吨年生产能力建设投资为 75 美元。如果设想要建设一个年产能力为 15 万吨的丁二烯装置（暂不考虑价格变化因素），就可以在上述数据基础上，很简便地估算出所需总投资为：

$$I = 150000 \times 75 = 1125 \text{ 万美元（以 1968 年计）}$$

如果考虑价格的变化，可以利用价格指数、通货膨胀率等数据进行修正。

这种估算方法适用的范围较小，只适用于同类型、条件相近的建设项目投资估算，在大于 2 倍或小于

1/2 倍的情况下,就会出现较大的误差。即便如此,由于建设地点、建设时间等条件的不同及价格等因素的变动,单位生产能力投资也会有很大差别。因此,用此法估算投资时,需充分考虑到这些影响因素带来的可能误差,并通过调整系数予以调整。

② 生产规模指数法 生产规模指数法亦称装置能力指数法。此法是根据已建成项目的投资数据和装置能力指数,粗略地估算同类型而不同规模的(工厂或设备)投资额的方法。其原理是:生产规模不同的两个类似项目的投资与这两个项目规模之比的指数幂成正比。计算公式如下:

$$I_2 = I_1 \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^n R \quad (13.17)$$

式中 I_2 为拟建项目固定资产投资额; I_1 为同类项目固定资产投资额; A_2 为拟建项目的设计能力; A_1 为同类项目的生产能力; n 为生产规模指数,即不同规模的生产能力与其投资之间的指数,具体数值视项目的不同情况而定。通常 n 的平均值在 0.6 左右;在无生产规模指数数据可查的情况下,如果规模的扩大是依靠增加装置设备的尺寸而达到的,则生产规模指数可取 0.6~0.7;若规模的扩大是靠增加相同尺寸的装置设备数量而达到的,则生产规模指数可取 0.8~1.0。 R 为费用上涨校正系数, R 可由下式求得:

$$R = \frac{\sum P_1 Q_1}{\sum P_2 Q_1}$$

式中 P_1 为建设期价格; P_2 为测算期价格; Q_1 为建设期实物耗用量。

【例 13.2】例 13.1 中建设 15 万吨丁二烯装置显然是依靠增加装置设备的尺寸而达到的,若取生产能力指数为 0.63,估算该项目总投资是多少?

根据式 (13.17) 即可得到(暂不考虑费用上涨因素):

$$I_2 = I_1 \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^n = 7500000 \times \left(\frac{150000}{100000} \right)^{0.63} = 9.68 \times 10^6 \text{ 美元}$$

若确有费用上涨因素存在,还需用费用上涨系数 R 来修正。

③ 比例估算法 比例估算法是通过调查同类项目的历史资料,先找出项目主要设备投资或者主要生产车间投资占项目总投资的比例,只要知道(或估出)拟建项目主要设备投资或主要生产车间投资,即可按比例估算出拟建项目的总投资。计算公式如下:

$$I = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^n Q_i P_i \quad (13.18)$$

式中 I 为拟建项目固定资产投资额; K 为过去同类建设项目中主要设备投资或主要生产车间投资占项目总投资的比例; n 为设备种类数; Q_i 为第 i 种设备的重量 ($i=1, 2, \dots, n$); P_i 为第 i 种设备的单价 ($i=1, 2, \dots, n$)。

【例 13.3】根据历史统计资料,某化工厂主要设备投资占全厂固定资产总投资的 55.5%,现拟建同类型化工厂的主要设备为 850t,每吨设备平均单价为 6500 元,试估算全厂总投资。即:

$$I = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^n Q_i P_i = \frac{1}{0.555} \times 850 \times 6500 = 995.5 \text{ 万元}$$

④ 经验系数法 亦称系数法。这是我国化工设计部门在长期实践中,积累了许多关于投资估算的经验,总结得出一套系数而建立的经验公式,故称为经验系数法。这种方法是采用各种系数,在计算工艺设备投资的基础上,对界区内建设投资进行估算。估算公式如下:

$$I = (1.3 \sim 1.5) \left(\frac{A}{K} \times B \right) \quad (13.19)$$

式中 I 为拟建项目固定资产(工艺设备)投资;1.3~1.5 为装置系数,对新产品开发项目取 1.5,老产品改造项目取 1.3; A 为工艺设备(项目)投资,可以根据已建项目设备一览表计算出全部工艺设备投资,并在现行价格基础上进行修正,即

$$A = (1.15 \sim 1.2) \times (1.1 \sim 1.2) a$$

式中 1.15~1.2 为价格调整系数;1.1~1.2 为安装费、运杂费系数; a 为设备按国家规定统一价格标准计算的价格; K 为设备因子,包括电器仪表、管道、保温等,取 0.5~0.7; B 为土建费用系数,一般取 1.1~1.2,最高可达 1.4。

较精确的估算方法

比较精确的估算方法有两种。一种是设计概算法,这是国内应用最广泛的一种方法。这种方法与在工程设计过程中的概算方法相似,估算的数据比较精确,但估算工作量较大。另一种方法是统计分析估算法,这

种方法是利用大量的历史统计数据进行分析,得到各种估算的经验公式,进行估算。这里重点介绍设计概算法。

设计概算法亦称概算指标估算法。建设项目总投资是指拟建项目从筹建起到建筑、安装工程完成及试车投产的全部建设费用,是由工程项目费用、其他投资项目费用和预备费三部分组成的。应用编制概算的方法,具体做法是依据概算指标、取费标准等分别估算上述三类费用,然后将其汇总,估算出项目的固定资产投资额。

① 计算工程费用 工程费用是指直接构成固定资产的项目费用,包括主要生产工程项目、辅助生产工程项目、公用工程项目、服务性工程项目、生活福利设施及厂外工程等项目的费用。而工程费用计算通常是由建筑工程费用、设备购置费用和安装工程费用所组成。按这三类费用科目分别对上述各个工程项目进行计算,然后汇总即构成工程费用项目,也就是形成固定资产的项目。

a. 建筑工程费用一般包括直接费、间接费、计划利润和税金四部分。其中直接费包括材料费、人工费、施工机械使用费和其他直接费,可按建筑工程量和当地建筑工程综合概算指标计算。间接费用包括施工管理费和其他间接费,一般以直接费为基础,按间接费取费率计算。计划利润以建筑工程的直接费和间接费之和为基数,按照规定的费率计取。税金包括营业税、城市维护建设税和教育费附加。

b. 设备购置费用包括需要安装和不需要安装的全部设备,以及拟建项目为保证初期正常生产所必须购置的第一套不够固定资产标准的工器具的购置费用。计算公式如下:

$$\text{国内设备购置费} = \text{设备原价} \times (1 + \text{运杂费率}) \quad (13.20)$$

$$\text{国内工器具购置费} = \text{设备购置费} \times \text{费率} \quad (13.21)$$

$$\text{引进设备购置费} = \text{设备费} \times (1 + \text{国内运杂费率}) \quad (13.22)$$

式中 设备费 = 货价 + 海运费 + 国外运输保险费 + 外贸公司代理进口手续费 + 银行手续费 + 关税 + 增值税

$$\text{货价} = \text{设备外币金额} \times \text{人民币外汇牌价}$$

$$\text{海运费} = \text{设备总重量} \times \text{运费率 (或} = \text{设备货价} \times \text{运费率)}$$

$$\text{国外运输保险费} = \text{离岸价} \times \text{运保费率} \times \text{保险费率}$$

$$\text{外贸公司代理进口手续费} = (\text{离岸价} + \text{运输费} + \text{保险费}) \times \text{代理进口手续费率}$$

$$\text{银行手续费} = \text{设备货价} \times \text{银行手续费率}$$

$$\text{关税} = \text{到岸价} \times \text{关税税率}$$

$$\text{增值税} = \frac{\text{到岸价} + \text{关税额}}{1 - \text{增值税率}} \times \text{增值税率}$$

c. 安装工程费用包括所有设备、仪表、室内外各种管线安装费用,以及设备内部填充(如催化剂、填料、内衬)、管道防腐、保温(冷)等费用,也是由直接费、间接费、计划利润和税金四部分组成。直接费按每吨设备或每台设备占设备原价的百分比进行估算。间接费按照间接费率计算。计划利润以安装工程的直接费与间接费之和为基数,按一定费率计取。税金包括营业税、城市维护建设税和教育费附加。

② 计算其他投资费用 其他投资费用是指根据有关规定应列固定资产投资的除建筑安装工程费用和工器具购置费用以外的一些费用,包括待摊费、转出投资和核销投资。例如土地购置及租赁费、迁移及赔偿费、建设单位管理费、交通工具购置费、临时工程设施费等等,均属于其他投资费用。但这部分费用投资不一定形成固定资产。其他投资费用内容复杂,开支分散,大部分属于费用性支出。这些费用通常是按主管部、省、市、自治区规定的取费标准计算,或按前述工程费用的一定百分比计算。

③ 预备费 预备费是指难以预料的工程和费用。如在进行初步设计、技术设计、施工图设计及施工过程中,在批准的建设投资范围内所增加的工程费用;由于一般自然灾害所造成的损失和预防自然灾害所采取的措施费用;以及工程质量检验单位为鉴定工程质量必须开挖和修复隐蔽工程的费用等。这部分费用一般在民用建设工程中占总概算造价的3%左右,在工业建设工程中占5%左右。在中国投资银行的项目评估中,外汇部分预备费按进口设备原价的10%估算,人民币部分按建筑安装工程投资和国内设备原价的5%估算。

以上各项费用估算都非常具体、细致,都要逐项进行估算。最后,将工程费用、其他投资费用、预备费用各个项目分别汇总列入建设投资总估算表,即可得到项目投资的总估算值。

(2) 流动资金估算方法

流动资金一般参照现有类似生产企业的指标估算。根据项目特点和资料掌握情况,可以采用扩大指标进行粗略估算,如产值资金率法、固定资金比例法等,也可以按照流动资金的主要项目分别详细估算,加定额估算法。

① 产值资金率法 即按照每百元产值占用的流动资金数额乘以拟建项目的年产值来估算流动资金。一般加工工业项目多采用此法进行流动资金估算。计算公式如下:

$$\text{流动资金额} = \text{拟建项目产值} \times \text{类似企业产值资金率} \quad (13.23)$$

② 固定资金比例法 即按照流动资金与固定资金的比例来估算流动资金额, 亦即按固定资产投资的一定百分比来估算。计算公式如下:

$$\text{流动资金额} = \text{拟建项目固定资产价值总额} \times \text{类似企业固定资产价值资金率} \quad (13.24)$$

式中 类似企业固定资产价值资金率是指流动资金占固定资产价值总额的百分比。

③ 定额估算法 即根据流动资金的具体内容, 按照正常的占用水平分别估算其资金需要量, 加总后即项目的流动资金。这种估算方法比较准确, 但计算繁琐, 需要具备较多的数据资料, 且一般需估算产品成本。在经济评价和可行性研究中, 常把流动资金分为储备资金、生产资金、成品资金及其他流动资金, 分别加以计算、汇总。

a. 储备资金的计算。储备资金是指从支付贷款采购材料 (包括原料及主要材料、辅助材料、燃料和备品备件) 开始, 直到材料投入生产为止所占用流动资金的最低需要量。计算公式如下:

$$\text{储备(材料)资金定额} = \frac{\text{年耗用量} \times \text{单价}}{360} \times \text{储备天数} \quad (13.25)$$

式中 储备天数 = 在途天数 + (平均供应间隔天数 × 供应间隔系数) + 验收天数 + 整理准备天数 + 保险天数

$$\text{供应间隔系数} = \frac{\text{库存材料资金平均占用额}}{\text{库存材料资金最高占用额}} \times 100\%, \text{一般取 } 50\% \sim 60\%。$$

b. 生产资金的估算。生产资金是指从原材料投入生产开始, 到产品制造完成、验收入库为止所占用的流动资金最低额。计算公式如下:

$$\text{生产资金定额} = \frac{\text{年产量} \times \text{单位产品成本}}{360} \times \text{定额天数} \quad (13.26)$$

式中

$$\text{定额天数} = \text{生产周期} \times \text{在制品成本系数}$$

$$\text{在制品成本系数} = \frac{\text{在制品平均单位成本}}{\text{产(成)品单位成本}}$$

在制品成本系数的大小, 视生产费用发生的具体情况而定。如果生产费用在整个生产过程中均衡地发生, 在制品成本系数可按 0.5 计算。化工企业还包括工艺过程中所需触媒所占用的资金。触媒所占资金以整个项目所需的各种触媒一次充填量的 50% 计算。

c. 成品资金的估算。成品资金是指从产品完工入库开始到产品销售成立止需占用的流动资金最低额。计算公式如下:

$$\text{成品资金定额} = \frac{\text{年产量} \times \text{单位产品成本}}{360} \times \text{库存天数} \quad (13.27)$$

式中

$$\text{库存天数} = \text{在库天数} + \text{发运天数}$$

在缺乏足够数据时, 流动资金也可按固定资金的 12% ~ 20% 估计。

汇总基本建设投资 and 流动资金及建设贷款利息之和即为工程项目建设的总投资。

(3) 投资规划

投资规划是投资估算的一个很重要的内容。资金筹措不恰当或资金运用不合理都会影响投资估算的正确性, 从而影响拟建项目施工工期和项目的经济效益。因此, 在投资估算过程中, 应进一步对拟建项目建设资金的来源及用款计划、还款计划等进行研究, 以期资金供应与拟建项目现金流量相适应。

① 利率与汇率 建设资金的主要来源是投资贷款。既是贷款就要按规定的利率支付利息。贷款有国内、国外之分, 其利率也各不相同。贷款利率的高低主要取决于贷款性质和贷款期限。

a. 国内贷款。根据国家规定, 建设期间所用投资贷款, 都要按照国家公布的不同行业现行贷款利率进行复利计息。

b. 国外贷款。目前我国可以利用的国外贷款有国际货币基金组织贷款、国际复兴开发 (即世界银行) 贷款、国际开发协会贷款、国际金融市场及自由外汇贷款等。国内贷款一般由中国银行根据国外不同贷款机构的不同利率统一归口计算解决。

汇率, 又称外汇牌价, 是指外国货币与人民币之间的兑换率。它是由中国银行根据国际商业行情, 结合本国政策挂牌公告的。汇率是经常变化的, 投资估算时应以各个不同时间中国银行的公告为准。

② 用款计划 用款计划就是按照拟建项目所选用的工艺技术方案及客观建设进程, 研究如何运用最少的投资在最短的时间内完成建设任务。

固定资产分年度安排投资计划, 一般是在工程建设进度安排的基础上进行。流动资金则规定在投产第一年开始按生产负荷进行安排, 并按全年计算利息, 项目计算期末回收全部流动资金。

一般来说, 在其他条件均等的前提下, 项目贷款应付的利息与该项目贷款总额是成正比的, 贷款额越

多,则应付利息额就越大,反之亦然。而在项目贷款额也一定的条件下,所付利息额还会因各年度用款计划安排的不同而大不一样。如表 13.1 和表 13.2 两种用款方案,尽管贷款总额和利率都相同,但第二方案的利息支出要比第一方案增加 93% (560.07 万元)。

表 13.1 第一用款方案

项 目	第一年	第二年	第三年	第四年	第五年	合 计
贷款金额,万元	200	400	600	800	1000	3000
利 息,万元	10	41	95.1	174.61	282.07	602.78

表 13.2 第二用款方案

项 目	第一年	第二年	第三年	第四年	第五年	合 计
贷款金额,万元	1000	800	600	400	200	3000
利 息,万元	100	150	235	308.5	369.35	1162.85

注: 1. 年利率均为 10%。

$$2. \text{各年利息} = \left(\text{年初贷款累计} + \frac{\text{本年投资贷款}}{2} \right) \times \text{年利率}。$$

由上述两方案可见,合理安排用款计划对拟建项目的投资效果有着非常重要的意义。

对用款方案的比选应遵循以下原则:

- 既定目标原则,即各用款方案都是为了完成同一任务,达到同一目的,否则就没有可比性。
- 可靠性原则,即建设资金来源的切实保证性。如果建设资金供应与建设进度相脱节,没有及时供应的保证,那么最佳的用款方案也是不可取的。
- 合理性原则,即各年用款计划应与工程建设进度的安排相适应,同时工程建设进度的安排应该是科学的、合理的,符合基本建设程序的。
- 经济性原则,即为达到同一目的而支付的利息最少。

综上所述,经济性原则是用款方案比选的核心,但它是以可靠性原则和合理性原则为基础的,并且,它们又都以既定目标原则为前提。

③ 贷款的偿还 还本付息是投资信贷的基本原则和要求。

根据有关规定,国内贷款的偿还期一般不得超过 15 年。还款时间从签订贷款合同之日起到全部还清本息止。偿还时先付息后还本。到期不能还清本息的,则会受到相应的处罚。

国外贷款的偿还也有严格的规定,贷款偿还方式也与国内不同,通常有以下三种情况。

- 等额或不等额分期偿还本金,同时利息照付,但逐年减少。
- 等额分期偿还本金和利息,即将加入了建设期利息的本息总额再用复利率计算,然后分年等额偿还。计算公式如下:

$$A = P \div \frac{(1+i)^n - 1}{i(1+i)^n} \quad (13.28)$$

式中 A 为每次还款额; P 为贷款总额; i 为年利率; n 为还款年限; $\frac{(1+i)^n - 1}{i(1+i)^n}$ 为年金现值系数(可查现值系数表求得)。

- 补偿贸易贷款,用投产后产品分年按议定数量以市场价格折算偿还。

不同的贷款偿还方式,对拟建项目的财务状况有很大影响。如表 13.3 所示,贷款 1000 万元,年利率 10%,10 年偿还本息,分别采用两种还款方式,结果第二种方式较第一种方式多还 80 万元。

表 13.3 两种还款方式比较表

万元

年 份	第一种方式			第二种方式		
	本 金	利 息	还款额	本 金	利 息	还款额
第 1 年	100	100	200	100	63	163
第 2 年	100	90	190	100	63	163
第 3 年	100	80	180	100	63	163
第 4 年	100	70	170	100	63	163
第 5 年	100	60	160	100	63	163
第 6 年	100	50	150	100	63	163
第 7 年	100	40	140	100	63	163

续表

年 份	第一种方式			第二种方式		
	本 金	利 息	还款额	本 金	利 息	还款额
第 8 年	100	30	130	100	63	163
第 9 年	100	20	120	100	63	163
第 10 年	100	10	110	100	63	163
总 计	1000	550	1550	1000	630	1630

当然,对于不同的还款方式,不能据利息额负担多少来论优劣,如对于新建企业来说,由于初期偿还能力小,就拟采用第二种还款方式为宜。

还款资金的来源,根据国家有关规定可以有如下渠道:

- 缴纳所得税前的新增利润;
- 新增固定资产的折旧基金;
- 基本建设收入;
- 投资包干节余分成;
- 经税务部门批准减免的税金;

f. 贷款项目投产后,不能单独计算经济效益的改、扩建项目,可按新增固定资产价值占全部固定资产价值的比例确定新增利润和折旧基金,作为偿还贷款的资金来源;

g. 其他自有资金;

h. 偿还国外贷款要以产品出口换汇为资金来源。

总之,使用贷款投资,一方面要看到贷款在建设期对项目建设起的积极作用,另一方面,也要看到贷款利息在建设期和生产期所构成的沉重负担。如果建设进度安排不当,不能及早形成生产能力,不能如期投产,将会加剧这种负担。使用国外贷款,更应认真研究外汇的使用、偿还和平衡问题。

13.2.2 成本估算

产品成本指标在投资项目的经济评价中具有十分重要的地位和作用:可用以计算利润额;计算流动资金需要量;财务分析和评价;国民经济评价;不确定性分析等。

13.2.2.1 产品成本的构成及其分类

(1) 产品成本的构成

产品成本是指工业企业用于生产和经营销售产品所消耗的全部费用,包括耗用的原料及主要材料、辅助材料费,燃料、动力费,工资及福利费,固定资产折旧费,低值易耗品摊销及销售费用等。通常把生产总成本划分为制造成本、行政管理费、销售与分销费用、财务费用和折旧费四大类,前三类成本的总和称为经营成本,其关系见图 13.4。

从图中可以看出,经营成本是指生产总成本减去折旧费和财务费用(利息)。经营成本的概念在编制项目计算期内的现金流量表和方案比较中是十分重要的。

(2) 产品成本的分类

产品成本根据不同的需要,具有多种不同的分类和特定的含义。

国内在计划和核算成本中,通常将全部生产费用按费用要素和成本计算项目两种方法分类,前者称为要素成本,后者称为项目成本。为了便于分析和控制各个生产环节上的生产耗费,产品成本通常计算项目成本。项目成本是按生产费用的经济用途和发生地点来归集的,见图 13.5。

在投资项目的经济评价中,还要求将产品成本划分为可变成本与固定成本。可变成本是指在产品总成本中随着产量增减而增减的费用,如生产中的原材料费用,人工工资(计件)等。固定成本是指在产品的总成本中,在一定的生产能力范围内,不随产量的增

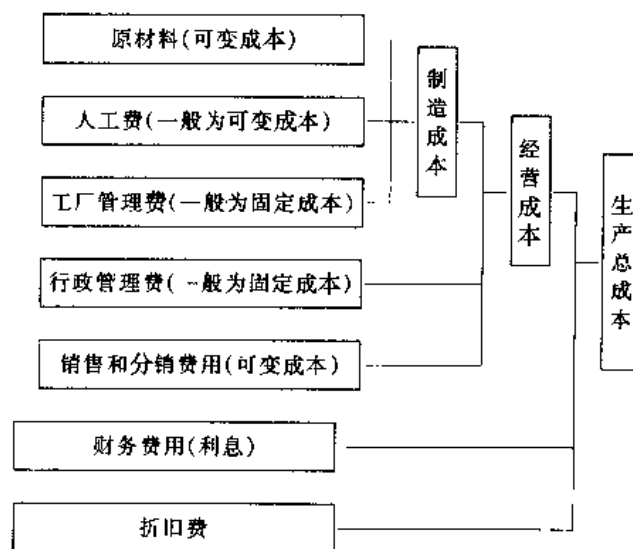


图 13.4 生产总成本构成

减而变动的费用,如固定资产折旧费、行政管理费及人工工资(计时工资)等。项目经济评价中可变成本与固定成本的划分通常是参照类似企业两种成本占总成本的比例来确定。可变成本与固定成本的模式见图13.6。

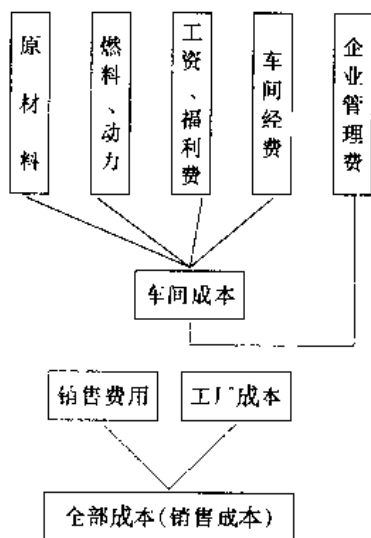


图 13.5 项目成本构成图

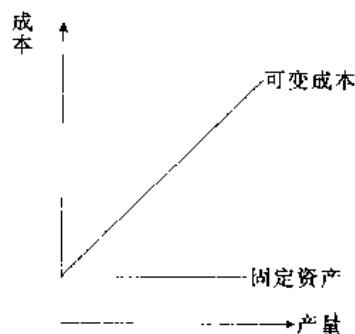


图 13.6 可变成本与固定成本示意图

在技术经济分析和项目经济评价中,还会遇到以下几个不同名称的成本概念。

① 设计成本 指根据设计规定和标准计算所得的成本。它反映企业的经济合理性,对技术方案实施中企业的生产经营活动起一定的指导和检验作用。

② 机会成本 由于资源的稀缺和有限,人们在生产某种产品的时候,往往不得不放弃另一种产品的生产。也就是人们生产某一种产品的真正成本就是不能生产另一种产品的代价,亦即选中方案的机会成本就是被放弃方案所牺牲的效益。可见机会成本并不是一项实际支出,而是在经营决策中以未被选择方案所丧失的利益为尺度,来评价被选择方案的一种假定性成本。如果投资者对拟建项目投资所取得的效益,低于这个机会成本(放弃的效益),投资者便认为他的投资没有得到补偿,而不愿对其进行投资。机会成本是从国民经济角度分析资源合理分配和利用的更为广泛的概念,它有助于致力寻求最有效的资源配置,把有限的资源用到最有利的投资机会上。

③ 边际成本 指凡增加一个单位产品时使可变成本或总成本增加的数值,称为边际成本。从大规模生产的经济效果看,边际成本开始随产量的增大而递减,但是,产品增加到一定限度时,会使之逐渐递增。计算边际成本是用边际分析的方法来判断增减产量在经济上是否合算。

④ 沉没成本 是指设备会计账面值与残值之间的差额,是过去发生的成本费用,与当前考虑的可比方案(投资决策)无关。例如,某--设备的原值为10万元,而当前它的会计账面价值是4万元,残值为0.8万元,但这台设备已使用多年,如果现在准备考虑添置一台新设备需要15万元,此时就可以不考虑旧设备的投资成本,因为这3.2万元(4-0.8)属可沉没成本,亦称账面损失或资本亏损,与新的投资决策无关,故在决策中不予考虑。

13.2.2.2 产品成本估算

产品成本估算是以成本核算原理为指导,在掌握有关定额、费率及同类企业成本水平等资料的基础上,按产品成本的基本构成,分别估算产品总成本及单位成本。为此,先要估算以下费用。

① 原材料 指构成产品主要实体的原料及主要材料和有助于产品形成的辅助材料。单位产品原材料成本=单位产品原材料消耗定额×原材料价格。

② 工资及福利费 指直接参加生产的工人工资和按规定提取的福利基金。工资部分按设计直接生产工人定员人数和同行业实际平均工资水平计算;福利基金按工资总额的一定百分比计算。

③ 燃料和动力 指直接用于工艺过程的燃料和直接供给生产产品所用的水、电、蒸气、压缩空气等费用(亦称公用工程费用),分别根据单位产品消耗定额乘单价计算。

④ 车间经费 指为管理和组织车间生产而发生的各种费用。一种方法是根据车间经费的主要构成内容分别计算折旧费、维修费和管理费;另一种方法则是按照车间成本的前三项(见图13.5)之和的一定百分比计算。无论采用哪种方法,估算时都应分析同类型企业的开支水平,再结合本项实际考虑一个改进系数。

以上①~④之和构成车间成本。

⑤ 企业管理费 指为管理和组织全厂生产而发生的各项费用。企业管理费的估算与车间经费估算的做法相类似。一种方法是分别计算厂部的折旧费、维修费和管理费；另一种方法是按车间成本成直接费用的一定百分比计算。企业管理费的估算也应在对现有同类企业的费用情况分析后求得。

企业管理费与车间成本之和构成工厂成本。

⑥ 销售费用 指在产品销售过程中发生的运输、包装、广告、展览等费用。销售费用与工厂成本两者之和构成销售成本，即总成本成全部成本。销售费用的估算一般在分析同类企业费用情况的基础上，考虑适当的改进系数，按照直接费用或工厂成本的一定比例求得。

上述计算在多品种生产企业中较为复杂、繁琐，因为某些生产耗费即间接费用需要在若干相关的成本计算对象之间进行分摊。

⑦ 经营成本 经营成本的估算在上述总成本估算的基础上进行。计算公式如下：

$$\text{经营成本} = \text{总成本} - \text{折旧} - \text{流动资金利息} \quad (13.29)$$

投产期各年的经营成本按下式估算：

$$\text{经营成本} = \text{单位可变经营成本} \times \text{当年产量} + \text{固定总经营成本} \quad (13.30)$$

在化工生产过程中，往往在生产某一产品的同时，还生产一定数量的副产品。这部分副产品应按规定的价格计算其产值，并从上述工厂成本中扣除。

此外，有时还有营业外的损益，即非生产性的费用支出和收入，如停工损失、三废污染、超期赔偿、科技服务收入、产品价格补贴等等，都应计入成本（或从成本中扣除）。

13.2.2.3 折旧费的计算方法

折旧是固定资产折旧的简称。所谓折旧就是将固定资产的机械磨损和精神磨损的价值转移到产品的成本中去，折旧费就是这部分转移价值的货币表现，折旧基金也就是对上述两种磨损的补偿。

折旧费的计算是产品成本、经营成本估算的一个重要内容。常用的折旧费计算方法有如下几种。

(1) 直线折旧法

亦称平均年限法。是指按一定的标准将固定资产的价值平均转移为各期费用，即在固定资产折旧年限内，平均地分摊其磨损的价值，其特点是在固定资产服务年限内各年的折旧费相等。年折旧率为折旧年限的倒数，也是相等的。折旧费分摊的标准有使用年限、工作时间、生产产量等。计算公式如下：

$$\text{固定资产年折旧费} = \frac{\text{固定资产原始价值} - \text{预计残值} + \text{预计清理费}}{\text{预计使用年限}} \quad (13.31)$$

(2) 曲线折旧法

曲线折旧法是在固定资产使用前后期不等额分摊折旧费的方法。它特别考虑了固定资产的无形损耗和时间价值因素。曲线折旧法可分为前期多提折旧的加速折旧法和后期多提折旧的减速折旧法。

① 余额递减折旧法 即以某期固定资产价值减去该期折旧额后的余额，依次作为下期计算折旧的基数，然后乘以某个固定的折旧率。因此又称为定率递减法。计算公式如下：

$$\text{年折旧费} = \text{年初折余价值} \times \text{折旧率} \quad (13.32)$$

式中

$$\text{年初折余价值} = \text{固定资产原始价值} - \text{累计折旧费}$$

$$\text{折旧率} = 1 - \sqrt[n]{\frac{\text{固定资产净残值}}{\text{固定资产原始价值}}}$$

n 为使用年限。

② 双倍余额递减法 先按直线法折旧率的双倍，不考虑残值，按固定资产原始价值计算第一年的折旧费，然后按第一年的折余价值为基数，以同样的折旧率依次计算下一年的折旧费。由于双倍余额递减法折旧，不可能把折旧费总额分摊完（即固定资产的账面价值永远不会等于零），因此到一定年度后，要改用直线法折旧，这是西方国家的税法所允许的。双倍余额递减法的计算公式如下：

$$\text{年折旧费} = \text{年折余价值} \times \text{折旧率} \quad (13.33)$$

式中

$$\text{年折余价值} = \text{固定资产原始价值} - \text{累计折旧费}$$

年折旧率为直线法折旧率的2倍，用使用年限法时

$$\text{折旧率} = 2 \times \frac{1}{\text{预计使用年限}}$$

③ 年数合计折旧法 又称变率递减法，即通过折旧率变动而折旧基数不变的办法来确定各年的折旧费。折旧率的计算方法是：将固定资产的使用年限加总体为分母，分子是相反次序的使用年限，两者的比率即依次为每年的折旧率。如果使用年限为5年，则第一年至第五年的折旧率依次为5/15、4/15、3/15、2/15、

1/15。年数合计折旧法的计算公式如下：

$$\text{年折旧费} = (\text{固定资产原始价值} - \text{净残值}) \times \text{年折旧率} \quad (13.34)$$

④ 偿债基金折旧法 把各年应计提的折旧费按复利计算本利和。其特点是考虑了利息因素，后期分摊的折旧费大于前期。计算公式如下：

$$\text{年折旧费} = (\text{固定资产原始价值} - \text{净残值}) \times \frac{i}{(1+i)^n - 1} \quad (13.35)$$

式中 i 为年利率； n 为使用年限。

上述不同的折旧费计算方法对项目财务的影响见表 13.4。

表 13.4 不同折旧费计算方法对项目财务的影响

年份	折现系数 ($i = 10\%$)	使用年限法		余额递减法		双倍余额递减法		年数合计法		偿债基金法	
		年折旧费	现值	年折旧费	现值	年折旧费	现值	年折旧费	现值	年折旧费	现值
1	0.909	3689	3354	8000	7272	8000	7272	6148	5589	3021.29	2746
2	0.826	3689	3047	4800	3965	4800	3965	4919	4063	3323.42	2745
3	0.751	3689	2770	2880	2163	2880	2163	3689	2770	3655.76	2745
4	0.683	3689	2521	1728	1180	1728	1180	2459	1679	4021.34	2747
5	0.621	3689	2291	1037	644	1037	644	1230	764	4423.19	2747
合 计		18445	13983	18445	15224	18445	15224	18445	14865	18445	13730

注：固定资产原始价值为 20000 元，预计使用年限为 5 年，预计净残值为 1555 元，银行年利率为 10%。

从表 13.4 可以看出，运用不同的折旧费计算方法，五年的折旧费总额都是一样（18445 元）。但加速折旧法前几年分摊折旧费多，后几年分摊折旧费少，因而前几年抵消应税收益多，少交税金；后几年抵消应税收益少，多交税金。实质上是将前几年少交的税金推迟到后几年补足。而偿还基金法的情况正好与加速折旧法相反。直线法折旧则对税款计算没有影响。因此，尽管不同的折旧费计算方法所得五年的折旧费总额都是一样的，但考虑到利息因素，加速折旧法对项目财务有利。表 13.4 中余额递减折旧法和双倍余额递减法较为可取。

在项目经济要素的估算过程中，折旧费的具体计算应根据拟建项目的实际情况，按照有关部门的规定进行。我国绝大部分固定资产是按直线法计提折旧，折旧率采用国家根据行业实际情况统一规定的综合折旧率。根据国家有关建设期利息计入固定资产价值的规定，项目综合折旧费的计算公式如下：

$$\text{年折旧费} = \frac{\text{固定资产投资} \times \text{固定资产形成率} + \text{建设期利息} - \text{净残值}}{\text{折旧年限}} \quad (13.36)$$

化工企业固定资产折旧年限参见附录 13-II。

13.2.3 销售收入和销售税金估算

13.2.3.1 销售收入的估算

建设项目投产后的年销售收入一般应根据拟建项目的设计能力、生产负荷程度及产品销售价格进行估算。计算公式如下：

$$\text{年销售收入} = \text{产品设计生产能力} \times \text{生产负荷程度} \times \text{产品销售价格} \quad (13.37)$$

拟建项目的设计能力及生产负荷状况，可根据技术可行性研究的结论确定，一般不考虑年初年末产品结存情况。产品销售价格应按出厂价格计算。没有现成价格可参照的，应通过对同类产品市场价格的调查研究，在产品成本估算的基础上，对照国家的产业政策、价格政策进行估计确定。估价公式如下：

$$\text{产品出厂价格} = \text{产品计划成本} + \text{产品计划利润} + \text{产品计划税金} \quad (13.38)$$

式中

$$\text{产品计划利润} = \text{产品计划成本} \times \text{产品成本利润率}$$

$$\text{产品计划税金} = \frac{\text{产品计划成本} + \text{产品计划利润}}{1 - \text{产品税率}} \times \text{产品税率}$$

如果项目投产后产品有一部分或全部销往国外，则应计算外汇销售收入。并根据中国银行提供的外汇牌价折算成人民币计入销售收入总额中。

13.2.3.2 销售税金的估算

销售税金包括应交的产品税、增值税、营业税、资源税、城市维护建设税及教育费附加。销售税金根据国家税法规定的各税种的应税所得额和相应的税率进行估算。上述各税种年税金的计算方法如下。

(1) 产品税

产品税是对从事生产、经营和进口应税产品的单位和个人征收的一个税种。其税金根据产品销售收入的

金额和规定的税率或者根据产品的销售数量和规定的税额计算。计算公式如下：

$$\begin{aligned} \text{年税金} &= \text{产品年销售收入} \times \text{产品税税率} \\ \text{或} \quad \text{年税金} &= \text{产品年销售数量} \times \text{单位产品税额} \end{aligned} \quad (13.39)$$

进口的应税产品，年税金按组成计税价格依税率计算。组成计税价格的计算公式为：

$$\text{组成计税价格} = (\text{到岸价格} + \text{关税}) \div (1 - \text{产品税税率}) \quad (13.40)$$

(2) 增值税

增值税是以产品加工增值的价值为征税对象的一个税种。计算方法如下。

① 扣额法

$$\text{年税金} = (\text{产品年销售收入额} - \text{扣除金额}) \times \text{税率} \quad (13.41)$$

式中 扣除金额是指规定扣除项目中为生产应税产品外购部分的金额。

② 扣税法

$$\text{年税金} = \text{产品年销售收入额} \times \text{税率} - \text{扣除税额} \quad (13.42)$$

式中 扣除税额是指规定扣除项目中为生产应税产品外购部分的已纳税额。

进口的应纳增值税的产品，年税金按组成计税价格依税率直接计算，不扣除任何项目的金额或已纳税额。应纳增值税产品的组成计税价格的计算公式如下：

$$\text{组成计税价格} = (\text{到岸价格} + \text{关税}) \div (1 - \text{增值税税率}) \quad (13.43)$$

(3) 营业税

营业税是对从事商业、物资供销、交通运输、建筑安装、金融保险、邮政电讯、公用事业、出版业、娱乐业、加工修理业和其他各种服务业的单位和个人征收的一个税种。年税金的计算依据如下：

- ① 零售商品以销售收入额为计税依据；
- ② 批发、调拨商品以商品销售额减去销售商品收入原价后的差额为计税依据；
- ③ 商业以外的其他行业以营业收入额为计税依据。

营业税的计算公式为：

$$\text{年税金} = \text{年经营业务的营业收入} \times \text{税率} \quad (13.44)$$

(4) 资源税

资源税是对从事原油、天然气、煤炭、金属矿产品和非金属矿资源开发的单位和个人征收的一个税种。资源税税金的计算方法是以产品实际销售利润率按规定的办法计算出适用税率，再以产品销售收入额乘适用税率得出应缴税金。销售利润率在12%及以下的，不缴纳资源税；销售利润率在12%以上的，按规定幅度累进计算。资源税的计算公式为：

$$\text{年税金} = \text{年资源产品销售收入} \times \text{适用税率} \quad (13.45)$$

(5) 城市维护建设税

城市维护建设税是对所有缴纳产品税、增值税和营业税的单位和个人计征的一个税种。其税金的计算，以实际缴纳的产品税、增值税、营业税税额为计税依据，税率依纳税人所在地的不同而不同，市区税率为7%，县城和镇一级税率为5%，纳税人所在地不在市区、县城或镇的，税率为1%。城市维护建设税的计算公式为：

$$\text{年税金} = \text{实际缴纳的年产品税、增值税、营业税税额} \times \text{适用税率} \quad (13.46)$$

(6) 教育费附加

教育费附加以纳税人实际缴纳的产品税、增值税、营业税税额为计征依据，费率为1%，与产品税、增值税、营业税同时缴纳。由于教育费附加在销售（营业）收入中支付，因此，在项目经济评价中视同销售税金处理。其计算公式如下：

$$\text{年税金} = \text{实际缴纳的年产品税、增值税、营业税税额} \times \text{费率}(1\%) \quad (13.47)$$

13.2.4 利润估算

13.2.4.1 经济评价中利润的概念

利润一般是指收入抵减相应的成本、费用后的余额。它是综合反映某项经济活动最终成果的重要指标。但是利润在不同的情况下有着不同的概念。现行财务工作中经常使用的是产品销售利润、企业利润总额及税后利润这几个概念。产品销售利润是从产品销售收入中得到的利润。企业利润总额是指包括产品销售利润及其他净收益在内的一切利润再减去资源税后的余额。税后利润是指企业利润总额按规定缴纳了所得税和调节税以后的余额。

从经济评价的要求来看，对利润的测算可以有不同的选择。如果要考察项目给投资者带来的盈利，那么就应当测算税后利润；如果要考察的是项目本身的盈利能力，那么只需要测算产品销售利润和企业利润总额

就可以了。

13.2.4.2 利润估算

根据现行有关利润计算和税收法规的规定直接从销售收入中扣除的税种是产品税、增值税、营业税、城市维护建设税及教育费附加。由于资源税是根据销售利润率计算的，所以从产品销售利润中支付。从利润总额中扣除所得税和调节税，即是税后利润。利润估算公式如下：

$$\text{产品销售利润} = \text{产品销售收入} - \text{销售税金} - \text{工厂成本} - \text{销售费用} - \text{技术转让费} \quad (13.48)$$

$$\text{企业利润总额} = \text{产品销售利润} + \text{其他销售利润} - \text{资源税} - \text{营业外净支出} \quad (13.49)$$

$$\text{税后利润} = \text{企业利润总额} - \text{所得税} - \text{调节税} \quad (13.50)$$

13.2.4.3 所得税、调节税的估算

(1) 所得税的估算

所得税是对企业从事生产经营所得和其他所得征收的一个税种。其税金根据应税所得额和规定的税率计算。计算公式如下：

$$\text{年税金} = \text{应税所得额} \times \text{所得税税率} \quad (13.51)$$

式中 应税所得额 = 年收入总额 - 成本、费用 - 国家允许税前列支的税金 - 营业外支出

国家允许税前列支的税金指应缴纳的产品税、增值税、营业税、资源税。

所得税税率按国家规定执行。国营企业与集体企业的所得税税金的计算方法相似，不同的是集体企业所得税均按八级超额累积所得税税率计征。

(2) 调节税的估算

调节税只对国营大中型企业征收。年税金的计算公式如下：

$$\text{年税金} = \text{应税所得额} \times \text{调节税税率} \quad (13.52)$$

式中 应税所得额的计算同所得税；调节税税率按照企业基期利润和合理留利确定。

由于调节税税率是根据企业基期利润的合理留利核定的，而企业基期利润对于一个新建项目来讲是不存在的，因此，在项目经济评价中事实上难以确定应调节税额，所以在可行性经济评价中目前暂不计算调节税，也不计算税后利润。

13.2.5 现金流量计算

13.2.5.1 现金流量的含义及其构成

所谓现金流量，就是以项目为系统，在项目寿命周期内现金流出和现金流入的总称。

在项目建设和生产的全过程中，其投入和产出都可以用同一货币来计量。用以计量投入和产出的货币在这里通称为现金。为项目所消耗的一切现金叫做现金流出；取得的一切收入则称为现金流入。现金流出主要包括项目建设期间的总投资以及项目建成投产以后生产期间的经营成本；现金流入则主要包括项目建成投产以后所取得的产品销售收入以及其他来源所得到的收入。至于现金流出、流入具体内容的划分，国内与国外的情况有所不同。就是在国内作经济评价时，由于立足点不同，从国家角度出发和从企业角度出发，现金的流出和现金流入的划分也有差异。

(1) 国外建设项目的现金流量计算模式

销售收入
-) 经营成本
——
毛利润
-) 折旧费
-) 流动资金借款利息
——
税前利润
-) 所得税
——
税后利润
+) 折旧费
——
现金收入
-) 当年基建投资
-) 当年增加流动资金
——
年净现金流量

式中

$$\text{经营成本} = \text{销售成本} - \text{折旧费} - \text{流动资金借款利息}$$

(2) 我国建设项目现金流量的计算模式

销售收入
-) 销售成本
-) 销售税金
———
销售利润
-) 所得税
-) 调节税
———
税后利润
+) 折旧费
———
现金收入
-) 当年基建投资
-) 当年增加流动资金
———
年净现金流量

为了使国内、国外建设项目现金流量的计算模式统一,引入经营成本这个概念。同时考虑到当前建设项目经济评价中并不计算所得税和调节税,因此国内现金流量计算模式可简化为:

销售收入
-) 经营成本
-) 流动资金借款利息
-) 销售税金
———
现金收入
-) 当年基建投资
-) 当年增加流动资金
———
年净现金流量

通过现金流量的分析计算,从而进一步通过折现系数把拟建项目寿命期内不同时期的货币资金收支折算成同一时点的现金价值,然后进行对比分析,这是项目经济评价的一项重要内容和方法。

13.2.5.2 净现金流量的计算

现金流入与现金流出相抵后的余额,称为净现金流量。净现金流量的计算以现金流量的计算模式为依据,通常通过编制现金流量表进行计算。净现金流量的计算原则与常规的会计核算不同,它只计算货币资金收支,不计算转账收支,并且它只按实际发生时间计算货币资金的收支。如固定资产折旧,它只是在会计账面做出记录,并未实际发生货币资金支出,所以,在计算净现金流量时,在现金流量表中并不反映。

求出年净现金流量和累计净现金流量后,可画出累计现金流量图(见图 13.7)。累计现金流量图可直观地、综合地表达工程项目的可取程度,如需要多少资金,多少时间可以回收投资,项目寿命期终结时可取得多少总收入等。

净现金流量的计算,一般以年为时间单位。也就是比较项目在一年内现金流入与现金流出的多少。如果将逐年的净现金流量依次累计,则可以得到累计净现金流量。

净现金流量的计算公式如下。

(1) 项目生产期的净现金流量

$$\begin{aligned}\text{净现金流量} &= \text{现金流入量} - \text{现金流出量} \\ &= \text{销售收入} - \text{经营成本} - \text{流动资金借款利息} \\ &\quad - \text{销售税金} - \text{资源税} - \text{技术转让费}\end{aligned}$$

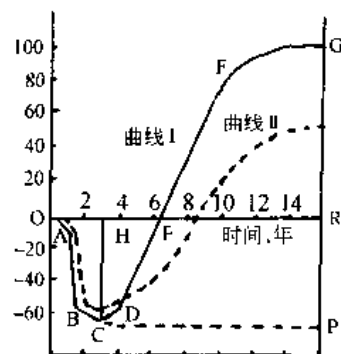


图 13.7 累计现金流量曲线
曲线 I 为累计现金流量曲线；曲线 II 为累计现金流量现值曲线 OR—项目寿命期（计算期）；OA—项目前期费用；AB—固定资产投资；BC—试车前准备支出；CD—试车合格品销售收入；DE—FG—正常盈利性生产；E—盈亏平衡点；CH—累计投资额

(2) 项目寿命期(包括建设期和生产期)的净现金流量

$$\begin{aligned}\text{净现金流量} = & \text{销售收入} - \text{经营成本} - \text{流动资金借款利息} \\ & - \text{销售税金} - \text{固定资产投资(包括投资借款利息)} \\ & - \text{流动资金} + \text{回收固定资产余值} + \text{回收流动资金} \\ & - \text{资源税} - \text{技术转让费}\end{aligned}$$

13.3 项目财务评价

13.3.1 项目经济评价的基本原则

项目经济评价是通过拟建项目计算期(包括建设期和生产期)内投入产出的各种经济因素的调查、研究、预测、计算、论证和多方案比较,为拟建项目的经济可行性和合理性提出结论性意见,为项目的科学决策提供依据的一系列活动的总称。因此,投资项目的经济评价是项目可行性研究的核心内容。

项目经济评价是一项涉及面广、技术要求高的工作,必须遵循以下原则。

(1) 宏观效益分析与微观效益相结合,以宏观效益分析为主的原则

微观效益是基础,宏观效益是前提。项目经济评价不仅要讲求项目本身的投资效益,更应注重从国民经济和社会发展整体出发去考察其宏观投资效益,并且在微观经济效益服从宏观经济效益的基础上兼顾微观效益。

(2) 长远利益分析与近期利益分析相结合,以长远利益分析为主的原则

项目经济评价不仅要讲求近期利益,而且要注重诸如资源开发、环境污染和生态平衡等影响深远的问题,注重经济增长与自然环境之间的相互作用,并以有利于长远利益作为生产建设的根本。

(3) 定量分析与定性分析相结合,以定量分析为主的原则

项目经济评价强调凡可量化的经济要素都应作出量值表示。对于不能量化或无法直接进行数量分析和比较的,则应力争较为准确地进行定性分析或描述。

(4) 动态分析与静态分析相结合,以动态分析为主的原则

静态分析不考虑资金的时间价值,因此它反映不出项目整个寿命期的全面情况,但计算简便、直观,简单易行。动态分析着眼于投资的全过程,并考虑了资金的时间价值对项目投入、产出的各项参数的影响,虽然计算有点复杂,但评价较为科学,能够全面和客观地反映项目投资的效益。

(5) 价值量分析与实物量分析相结合,以价值量分析为主的原则

实物量分析往往只能考察生产力、实物消耗量、产品产量等指标,无法全面衡量和反映项目的投资效果。而价值量分析则把物资因素、劳动因素、时间因素等都转化为同一可比的价值因素进行比较,增强了项目或方案之间分析评价的可比性和投资决策的科学性。

(6) 预测分析与设计分析相结合,以预测分析为主的原则

项目经济评价是对项目投资活动的未来效益进行的分析、估计、测算和判断,具有研究未来和不确定性两大特征。而项目评价的宏观公正性又要求项目经济评价须以统计资料表明的实际水平为依据,在现有状况水平的基础上做出有根据的预测,对项目的某些不确定因素和风险性作出估计,把经济评价的误差减少到最低限度。

为了提高项目经济评价的可靠程度,真实地反映拟建项目建成后的实际效果,经济评价除应遵循上述原则外,还应满足以下要求:

- ① 经济评价必须遵循国家制定的产业政策、投资政策及有关法规;
- ② 经济评价必须建立在可行的技术基础之上,应使用国家规定的评价参数,基础资料的来源必须真实可靠;
- ③ 经济评价必须考虑投资的时间价值;
- ④ 不同方案的比较必须具有可比性,选用的经济参数必须一致;
- ⑤ 在财务评价与国民经济评价的基础上,应进一步做好不确定性分析,以检验拟建项目应付外部环境变化的能力。

13.3.2 项目财务评价的方法

项目经济评价的方法有项目财务评价和国民经济评价,这里主要介绍项目财务评价。

项目财务评价又称企业经济(财务)评价,是指在国家现行财税制度和价格条件下,从企业财务角度分析计算项目的直接效益和直接费用,以及项目的盈利状况、借款偿还能力、外汇利用效果等,以考察项目本身的财务可行性。

13.3.2.1 项目财务评价的步骤

(1) 汇集、整理基础资料和数据

- ① 项目规模及产品方案；
- ② 项目实施进度及项目计算期；
- ③ 固定资产投资及分年使用计划；
- ④ 资金筹措及贷款条件；
- ⑤ 流动资金来源及分年使用计划；
- ⑥ 职工总数和工资总额的估计数；
- ⑦ 项目所耗用的原材料、燃料及项目产品的价格资料；
- ⑧ 有关税率和取费标准；
- ⑨ 产品销售收入总额和税金预测数据；
- ⑩ 投产后产品成本的预测数据。

(2) 编制财务报表

基本的财务报表有财务现金流量表（全部投资）、财务现金流量表（国内投资）、利润表、财务平衡表及财务外汇流量表等。此外，项目财务评价还应编制固定资产投资估算表、投资使用计划表、单位成本表、总成本表、销售收入表、借款偿还平衡表等辅助报表。

(3) 计算评价指标

财务评价以财务内部收益率、投资回收期 and 固定资产投资借款偿还期等作主要评价指标。产品出口创汇及替代进口节汇的项目，应计算财务外汇净现值、财务换汇和节汇成本等指标。另外，根据项目的特点及实际需要，也可计算财务净现值、财务净现值率、投资利润率、投资利税率等辅助指标。

(4) 进行财务分析

财务分析包括现金流量分析和财务平衡分析。对于涉及产品出口创汇及替代进口节汇的项目，还应进行外汇效果分析。

13.3.2.2 财务评价基本指标的计算

(1) 财务内部收益率（FIRR）

财务内部收益率是指项目在计算期内各年现金流量现值累计等于零时的贴现率，是反映项目投资确切获利能力的动态评价指标。其表达式为：

$$\sum_{t=1}^n (CI - CO)_t (1 + FIRR)^{-t} = 0 \quad (13.53)$$

式中 CI 为现金流入量； CO 为现金流出量； $(CI - CO)_t$ 为第 t 年的净现金流量，亦可用 NCF_t 表示； n 为计算期； $FIRR$ 为财务内部收益率，亦可用 I 表示。

内部收益率（ $FIRR$ ）的经济意义可以这样理解：净现值是工程项目经济活动期内各年净现金流量现值的代数和。各年净现金流量现值有正、有负，其中负值对应于资金的投入，正值对应于投产后的净收益， $FIRR$ 就是使工程项目的全部投资通过整个寿命期内的收益恰好全部回收的贴现率。所以 $FIRR$ 体现了工程项目对其所占用资金的内在回返能力。

当全部投资均系借贷资金时，只有当贷款利率等于内部收益率时，该项目才既不盈又不亏，正好保本，所以又将内部收益率称为保本收益率。

由于工程项目的经济寿命一般都在 5 年以上，即 $t \geq 5$ ；对于 5 次以上的高次方程，不能用普通的代数方法求解，因此 $FIRR$ 通常采用内插法求得。当设定的 i 值使净现值 $NPV(i) = 0$ ，此 i 即为 $FIRR$ 。为了获得足够精确的结果，常在两个获得 $NPV(i)$ 异号的设定 i 值之差 $\geq 2\%$ 时采用线性内插法求解出 I （即 $FIRR$ ）。其计算公式如下：

$$FIRR = i_1 + \frac{NPV_1}{|NPV_1| + |NPV_2|} (i_2 - i_1) \quad (13.54)$$

式中 i_1 为偏低的折现率； i_2 为偏高的折现率； NPV_1 为偏低折现率的净现值（正数）； NPV_2 为偏高折现率的净现值（负数）。各符号含义可参见图 13.8。其中两个试算设定值 i_2 与 i_1 之差 $\leq 2\%$ 。

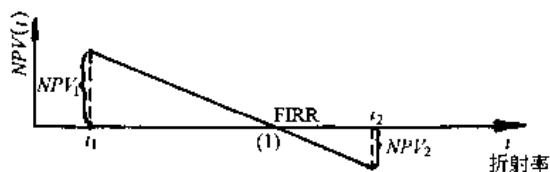


图 13.8 线性内插法求 $FIRR$ 值示意图

【例 13.4】 某工程项目的初始投入 $NCF_0 = -15$ 万元, 各年净收益 $NCF_{1-8} = 5$ 万元, 无残值, 试求该项目的 $FIRR$ 。

【解】 $NPV(i) = -15 + 5(P/A, i, 8) = 0$

$$\text{设 } i = 20\%, NPV(20\%) = -15 + 5 \left(\frac{P/A, 20, 8}{3.8372} \right) = 4.186 > 0;$$

$$\text{再设 } i = 28\%, NPV(28\%) = -15 + 5 \left(\frac{P/A, 28, 8}{3.0758} \right) = 0.379 > 0;$$

$$\text{再设 } i = 30\%, NPV(30\%) = -15 + 5 \left(\frac{P/A, 30, 8}{2.9248} \right) = -0.376 < 0.$$

$NPV(i)$ 已出现正、负异号, 且两个设定 i 值之差为 2%, 故

$$FIRR = 28\% \times \frac{0.379}{0.379 - (-0.376)} \times (30\% - 28\%) = 29\%$$

用 $FIRR$ 作为指标评价方案的方法称为内部收益率法。对于单方案(或相互独立的方案)的决策准则是:

当 $FIRR \geq i_n$ 时, 该方案可取(i_n 为基准折现率, 是由投资决策部门决定的决策参数);

当 $FIRR < i_n$ 时, 该方案不可取。

针对例 13.4 的情况, 若 $i_n = 15\%$, 该项目的 $FIRR = 29\% > i_n$, 故属可取方案。

内部收益率法对于投资额相同且均属可取的互斥方案进行比较选优的决策准则是: $FIRR$ 值最大者为最优。

对于投资额不同的互斥方案比选时可先计算两方案 (x 、 y), 其中 x 方案是投资额较大的差额现金流量模式 (见图 13.9), 然后计算其内部收益率, 称为投资增额内部收益率, 记作 $FIRR_{(x-y)}$ 。以 $FIRR_{(x-y)}$ 作

为评价指标比选互斥方案的方法, 称为投资增额内部收益率法, 其决策准则是:

当 $FIRR_{(x-y)} \geq i_n$ 时, 方案 x 优于 y ;

当 $FIRR_{(x-y)} < i_n$ 时, 方案 y 优于 x 。

对两个以上的互斥方案进行选优时, 需以全部投资方案作为初始的比较基准, 与待选方案按投资额递增的次序进行比选: 求算 $FIRR_{(x-y)}$, 按决策准则选优, 并以此临时优选方案作为下一步的比较基准, 直至找出其中的最优方案。

【例 13.5】 某日用化学品厂拟开发新产品, 拟定了三个互斥方案, 其寿命期均为 8 年, 各方案的投入及产出金额见表 13.5, 试用投资增额内部收

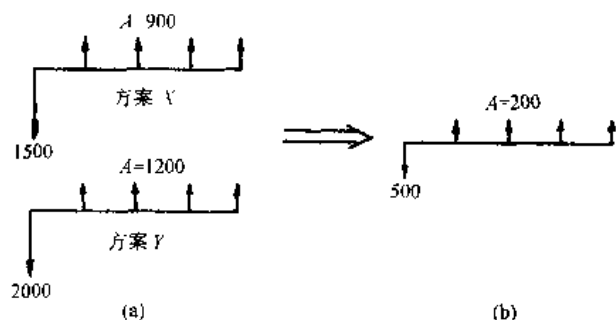


图 13.9 差额现金流量模式

益率法选出最优方案。已知基准贴现率为 15%。

表 13.5 各方案投入及产出金额

方 案	零	A	B	C
初始投资, 万元	0	15	22	29
年净收益 NCF , 万元	0	5	7	8

【解】 首先以待选方案中投资额最低的方案 A 与全不投资方案零比选,

$$NPV(i)_{(A-0)} = -15 + 5(P/A, i, 8) = 0$$

解得 $FIRR_{(A-0)} = 29\% > 15\%$, 表明方案 A 优于方案零。

则 A 为临时优选方案。

第二步以方案 A 与待选方案中投资额较高的方案 B 比选,

$$NPV(i)_{(B-A)} = -7 + 2(P/A, i, 8) = 0$$

解得 $FIRR_{(B-A)} = 23.2\% > 15\%$, 表明 B 优于 A。

则 B 成为临时优选方案。

第三步, 再以 B 与方案 C 比选,

$$NPV(i)_{(C-B)} = -7 + 1(P/A, i, 8) = 0$$

解得 $FIRR_{(C-B)} = 3.07\% < 15\%$, 表明 B 优于 C。

结论: 方案 B 为最优。

(2) 投资回收期 (T)

投资回收期亦称投资返本年限,指项目的净收益抵偿全部投资(包括固定资产和流动资金)所需的时间,它是反映项目财务上投资回收能力的重要指标。投资回收期有自建设开始年起算的,也有自投产开始年起算的,计算时应加以注明。投资回收期以“年”表示。

投资回收期的计算方法分为动态和静态两种。动态的方法考虑了资金的时间价值,而静态的方法则没有考虑资金的时间价值。投资回收期可用财务现金流量表(全部投资)累计净现金流量计算求得。计算公式如下:

$$\text{动态投资回收期}(T) = \left(\frac{\text{累计净现金流量}}{\text{现值开始出现正值年份数}} \right) - 1 + \left(\frac{\text{上年累计净现金流量现值的绝对值}}{\text{当年净现金流量现值}} \right) \quad (13.55)$$

$$\text{静态投资回收期}(T') = \left(\frac{\text{累计净现金流量}}{\text{开始出现正值年份数}} \right) - 1 + \left(\frac{\text{上年累计净现金流量的绝对值}}{\text{当年净现金流量}} \right) \quad (13.56)$$

用动态投资回收期作为指标评价方案的方法称为动态投资回收期法,这是项目经济评价时常用的方法。但用此法时首先需要制订一个标准的回收期 T_n 作为比较基准,其决策准则是:

当 $T > T_n$ 时,方案不可取;

当 $T \leq T_n$ 时,方案可取。

使用静态投资回收期法同样要制订一个标准回收期 T'_n 作为比较基准,其决策准则是:

当 $T' > T'_n$ 时,方案不可取;

当 $T' \leq T'_n$ 时,方案可取。

【例 13.6】某工程的现金流量模式及折现现金流量计算如表 13.6 所列,试计算动态投资回收期。

表 13.6 现金流量模式及折现现金流量

年份数	0	1	2	3	4	5	6	7
现金流量	-1500	-3000	-300	2000	2000	2000	2000	2000
折现现金流量	1500	-2608.7	226.84	1315.04	1143.5	994.39	864.66	751.88
累计折现现金流量	-1500	-4108.7	-4335.54	-3020.5	-1877	-882.64	-17.98	733.9

【解】利用公式 (13.55), 得:

$$T = 7 - 1 + \frac{|-17.98|}{733.9} = 6 + 0.024 \approx 6 \text{ (年)}$$

若该工程的 $T_n = 5$ 年, $T > T_n$, 则该方案不可取。

① 具有典型 $P-A$ 现金流量模式的投资回收期计算。当工程项目的现金流量模式如图 13.10 时,可以按公式 (13.57) 进行计算。

$$P = A \frac{(1+i_n)^T - 1}{i(1+i_n)^T}$$

$$T = \frac{-\lg(1 - Pi_n/A)}{\lg(1 + i_n)} \text{ 年} \quad (13.57)$$

图 13.10 $P-A$ 现金流量模式

如果实际项目的现金流量模式并非在投资后当年建成且立即获得稳定的年收益,而需有若干年的建设期,或者投资系分批投入等,因而存在非典型的 $P-A$ 模式。对于这些情况,可以利用 $P-F$ 之间的关系进行转换,并构成 $P-A$ 的典型模式,然后利用上式求解。

【例 13.7】某化工厂拟进行扩建,该工程的现金流量模式见表 13.7。

表 13.7 现金流量模式

年份数	0	1	2	3~11	12
NCF_t , 万元	-1500	-3000	-300	2000	2200

试计算其动态投资回收期 T , 设定的 $i_n = 15\%$ 。

【解】该题的现金流量图如图 13.11 所示。

首先将投资额转换到第二年末,以构成典型的 $P-A$ 模式:

$$P = 1500 \left(\frac{F/P, 15, 2}{1.3225} \right) + 3000 \left(\frac{F/P, 15, 1}{1.15} \right) + 300 - 2000 \left(\frac{P/F, 15, 10}{0.2472} \right) = 5684.31 \text{ 万元}$$

于是:

$$T = \frac{-\lg \left(1 - \frac{5684.31 \times 0.15}{2000} \right)}{\lg 1.15} = 3.98 \text{ 年} \approx 4 \text{ 年 (自投产年计)}$$

此解为自投产(第3年)年起算的返本期,如包括建设期,则应为6年。

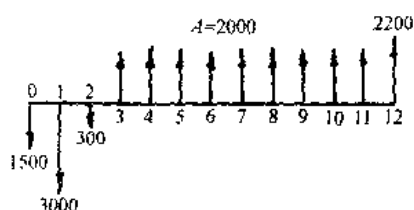


图 13.11 例 13.7 现金流量图

② 对于投资不同的互斥方案,投资回收期的计算(静态)可参照上述投资增额内部收益率法的选优过程,利用互斥方案的年经济成本或年利润差额与投资差额之比计算、选优。计算公式如下:

$$\text{投资增额回收期 } T'_{x-y} = \frac{I_x - I_y}{C_x - C_y} = \frac{I_x - I_y}{R_x - R_y} \quad (13.58)$$

式中 I_x 、 I_y 为分别代表方案 x 、方案 y 的总投资额; C_x 、 C_y 为分别代表方案 x 、方案 y 的年经营成本; R_x 、 R_y 为分别代表方案 x 、方案 y 的年平均利润。

用此指标比选方案,称为静态投资增额回收期法。在比选中,要先确定基准投资回收期 T'_n ,决策准则是:

当 $T'_{(x-y)} \leq T'_n$ 时,方案 x 优于 y ;

当 $T'_{(x-y)} > T'_n$ 时,方案 y 优于 x 。

【例 13.8】 以例 13.5 的数据用静态投资增额回收期法评价选优,假定 $T'_n = 3$ 年。

【解】 a. 以待选方案中投资额最低的方案 A 与不投资方案零比选,

$$T'_{(A-0)} = \frac{15-0}{5-0} = 3 \text{ 年} = T'_n, \text{ 则方案 A 可取。}$$

b. 以 A 方案与投资额较高的待选方案 B 比选,

$$T'_{B-A} = \frac{22-15}{7-5} = 3.5 \text{ 年} > T'_n, \text{ 则方案 A 优于方案 B。}$$

c. 以方案 A 与投资额更高的待选方案 C 比选,

$$T'_{(C-A)} = \frac{29-15}{8-5} = 4.7 \text{ 年} > T'_n, \text{ 则方案 A 为最优。}$$

(3) 财务净现值 (FNPV)

财务净现值 (FNPV) 是指项目按基准收益率或投资者所要求的折现率,将各年的净现金流量折现到建设起点(建设初期)的现值之和。这是反映项目在计算期内获利能力的动态评价指标。其表达式为:

$$FNPV = \sum_{t=1}^n (CI - CO)_t (1 + i_n)^{-t} \quad (13.59)$$

式中 i_n 为基准收益率或投资者所要求的折现率; n 为工程项目的服务寿命(年)。

用基准折现率 i_n 计算所得的 $FNPV(i_n)$ 作为项目评价指标的方法,称为财务净现值法。对于单方案或相互独立的方案,净现值法的决策准则是:

当 $FNPV(i_n) < 0$ 时,该方案不可取;

当 $FNPV(i_n) \geq 0$ 时,该方案可取。

净现值法对于投资额相同且均属可取的互斥方案进行比选的决策准则是: $FNPV(i_n)$ 值最大者为最优。

财务净现值可通过现金流量表计算求得。

【例 13.9】 某化工厂有三种开发新产品的方案,各方案的经济寿命均为 4 年,它们的投入、产出金额见表 13.8。若折现率为 10%,试分别计算它们的净现值 $FNPV(10\%)$ 。

【解】 表 13.8 列出了计算步骤和计算结果。

在例 13.9 中,如果以 10% 作为 i_n ,则各方案的 $FNPV(10\%)$ 即为其评价指标值(见表 13.8),它们均大于 0,故 A、B、C 均属可取方案。

在例 13.9 中,方案 A 与方案 B 的投资额相同,因 $FNPV_A(i_n) > FNPV_B(i_n)$,故方案 A 优于方案 B。

表 13.8 净现值 FNPV (10%) 的计算

万元

年 末	方案 A		方案 B		方案 C		现值系数 (P/F, 10%, t) ⑦
	NCF _t	PV _t	NCF _t	PV _t	NCF _t	PV _t	
	①	② = ① × ⑦	③	④ = ③ × ⑦	⑤	⑥ = ⑤ × ⑦	
0	-1100	-1100	-1100	-1100	-880	-880	1.0000
1	+700	+636.37	+100	+90.91	+600	+545.46	0.9091
2	+500	+413.20	+300	+247.92	+400	+330.56	0.8264
3	+300	+225.39	+500	+375.65	+200	+150.26	0.7513
4	+100	+68.30	+700	+478.10	+100	+68.30	0.6830
	FNPV (10%) = 243.26		FNPV (10%) = 92.58		FNPV (10%) = 214.58		

(4) 财务净现值率 (FNPVR)

财务净现值率亦称现值指数,是指项目净现值与全部投资现值之比,亦即单位投资现值的净现值。其表达式为:

$$FNPVR = \frac{FNPV(i_n)}{PVI(i_n)} \quad (13.60)$$

式中 $PVI(i_n)$ 为全部投资的现值, $PVI(i_n) = \sum_0^n I_t (1+i_n)^{-t}$; I_t 为第 t 年的投资额 (包括建设投资流动资金投资)。

以 FNPVR 作为比选方案的方法称为净现值率法,用于投资额不相同的互斥方案比选。其决策准则为: $FNPVR < 0$ 时,方案不可取, $FNPVR \geq 0$ 时,方案可取,并按 FNPVR 值的大小排优劣次序。如例 13.9 中,以 $i_n = 10\%$ 时,虽然 $FNPV_A(i_n) > FNPV_C(i_n)$,但经计算得 $FNPVR_A = 0.128$,而 $FNPVR_C = 0.152$,可见方案 C 优于方案 A。

财务净现值率可通过现金流量表计算求得。

(5) 年投资成本 (AC)

年投资成本 (或年费用) 是与项目寿命期内全部成本 (包括投资及日常经营成本) 等值的均匀系列成本模式,即将投资现值按年平均分摊到使用期中去,如使用期末有残值,还需减去残值折算成现值按年平均回收的资金。当 P 为初始投资额, L 为期末回收值,逐年经营成本均为 D 时,则

$$AC(i) = P(A/P, i, n) - L(A/F, i, n) + D$$

或

$$AC(i) = (P - L)(A/P, i, n) + L \cdot i + D \quad (13.61)$$

式中 $(P - L)(A/P, i, n) + L \cdot i$ 为年度资金恢复费用; D 为年度经营费用。

以基准收益率 i_n 当作时间价值尺度计算的 $AC(i_n)$ 作为评价指标来比选方案优劣的方法,称为年成本法 (或年费用法)。其决策准则是: $AC(i_n)$ 小的方案为优。对于实现同一目标的互斥方案,其年销售收入相同,只需考察方案的费用支出情况。

【例 13.10】某化工厂在选择反应釜时有两种型号 A 或 B,其中反应釜 A 的售价为 10000 元,在第 6 年年末的残值为 4000 元,前 3 年的年运行费用为每年 5000 元,后 3 年为每年 6000 元。反应釜 B 的售价为 8000 元,第 6 年年末的残值为 3000 元,其运行费用前 3 年为每年 5500 元,后 3 年为每年 6500 元,运行费用增加的原因是,维护修理工作量随着使用年限的增加而提高。基准贴现率 $i_n = 15\%$ 。

【解】作两反应釜的现金流量图如图 13.12 所示。

$$\begin{aligned}
 AC_A &= (10000 - 4000) \left(\frac{A/P, 15, 6}{0.26424} \right) + 4000(0.15) \\
 &\quad + \left[5000 \left(\frac{P/A, 15, 3}{2.2832} \right) + 6000 \left(\frac{P/A, 15, 3}{2.2832} \right) \left(\frac{P/F, 15, 3}{0.6575} \right) \right] \left(\frac{A/P, 15, 6}{0.26424} \right) \\
 &= 1.585 + 600 + 5400 = 7585 \text{ 元} \\
 AC_B &= (8000 - 3000) (A/P, 15, 6) + 3000(0.15) \\
 &\quad + [5500(P/A, 15, 3) + 6500(P/A, 15, 3) (P/F, 15, 3)] (A/P, 15, 6) \\
 &= 7668 \text{ 元}
 \end{aligned}$$

因 $AC_A < AC_B$, 应选用型号 A 反应釜。

也有将年成本 AC 转换成相当的初始总成本 $PC = AC(P/A, i, n)$ 。以 $PC(i_n)$ 作为评价指标时称为

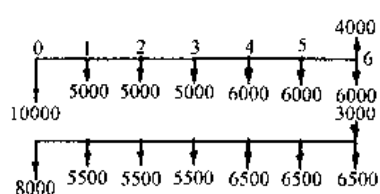


图 13.12 两笔现金流量图

现值成本法(或现值费用法)。同样,在决策时,以 $PC(i_n)$ 小的方案为优。

应该指出,若投资并非仅为初始投入,且各年经营成本不呈均匀系列时,则 PC 及 AC 应按各年发生的费用及期末回收值进行换算,如

$$PC = \sum_{t=0}^n CO_t (P/F, i_n, t) - L(P/F, i_n, n)$$

$$AC = PC \times (A/P, i_n, n)$$

式中 CO_t 为第 t 年发生的资金流出,包括投资、经营费用。

(6) 投资利润率

投资利润率一般是指项目达到设计生产能力后的一个正常生产年份的年利润总额与项目总投资的比率。对生产期内各年的利润总额变化幅度较大的项目应计算生产期年平均利润总额与总投资的比率。它是反映项目获利能力的静态评价指标。其计算公式为:

$$\text{投资利润率} = \frac{\text{年利润总额或年平均利润总额}}{\text{总投资}} \times 100\% \quad (13.62)$$

式中 年利润总额 = 年产品销售收入 - 年总成本 - 年销售税金 - 年技术转让费 - 年资源税 - 年营业外净支出

年销售税金 = 年产品税 + 年增值税 + 年营业税 + 年城市维建税 + 年教育费附加

总投资 = 固定资产投资(不包括生产期更新改造投资) + 建设期利息 + 流动资金

(7) 投资利税率

投资利税率指项目达到设计生产能力后的一个正常生产年份的年利税总额或项目生产期内的年平均利税总额与总投资的比率。它是反映项目获利能力的静态评价指标。其计算公式为:

$$\text{投资利税率} = \frac{\text{年利税总额或年平均利税总额}}{\text{总投资}} \times 100\% \quad (13.63)$$

式中 年利税总额 = 年销售收入 - 年总成本 - 年技术转让费 - 年营业外净支出

(8) 固定资产投资借款偿还期 (P_d)

简称借款偿还期,指在国家财政规定及项目具体财务条件下,项目投产后可用作还款的利润、折旧及其他收益偿还固定资产投资借款本金和利息所需的时间。它是反映项目债务清偿能力的评价指标。借款偿还期以年表示,其表达式为:

$$I_d = \sum_{t=1}^{P_d} (R_p + D' + R_o - R_r)_t$$

式中 I_d 为固定资产投资借款本金和利息之和; P_d 为借款偿还期(建设开始年计算,当从投产年起算时,应予注明); R_p 为年利润总额; D' 为年可用作偿还借款折旧; R_o 为年可用作偿还借款的其他收益; R_r 为还款期间的年企业留利; $(R_p + D' + R_o - R_r)_t$ 为第 t 年可用于还款的收益额。

借款偿还期可由财务平衡表直接推算,其计算公式为:

$$\text{借款偿还期} = \left(\frac{\text{借款偿还后开始}}{\text{出现盈余年份数}} \right) - 1 + \left(\frac{\text{当年应偿还借款额}}{\text{当年可用于还款的收益额}} \right) \quad (13.64)$$

借款偿还期也可编制“固定资产投资借款偿还平衡表”进行估算(见表 13.9)。

表 13.9 固定资产投资借款偿还平衡表

万元

序号	年份 项目	建设期			投产期			达到设计生产能力期						合计
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	年初借款累计		2036	4552.50	6752.39	6995.48	6641.01	5556.42	4540.43	3487.87	2397.41	1267.70	97.32	
2	本年借款支出	2000	2400	2000										6400
3	本年应计利息	36	116.5	199.89	243.09	251.84	239.08	200.03	163.46	125.56	86.31	45.64	3.5	1710.90
4	本年还本付息					606.31	1323.67	1216.02	1216.02	1216.02	1216.02	1216.02	100.82	8110.90
	(1)还本						843.58	1015.99	1052.56	1090.46	1129.71	1170.38	97.32	6400
	(2)付息					606.31	480.09	200.03	163.46	125.56	86.31	45.64	3.50	1710.90
5	年末借款累计	2036	4552.50	6752.39	6995.48	6641.01	5556.42	4540.43	3487.87	2397.41	1267.70	97.32	0	
	其中:利息累计	36	152.50	352.39	595.48	241.01								

续表

序号	年份 项目	建设期			投产期			达到设计生产能力期						合计
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 ~ 18
6	还款资金来源													
	(1)利润总额				392.22	364.24	1081.60	1081.60	1081.60	1081.60	1081.60	1081.60	1081.60	
	(2)可用还款的折旧				287.07	287.07	287.07	179.42	179.42	179.42	179.42	179.42	179.42	
	(3)还款期间企业留利				45	45	45	45	45	45	45	45	45	
	合计[(1)+(2)-(3)]				-150.65	606.31	1323.67	1216.02	1216.02	1216.02	1216.02	1216.02	1216.02	

$$\text{固定资产投资借款偿还期} = 12 - 1 + \frac{97.32 + 3.50}{1216.02} = 11.08 \text{ 年}$$

(9) 财务外汇净现值 ($FNPV_F$)

这是分析和评价项目实施后对国家外汇状况影响的重要指标,用以衡量项目对国家外汇的净贡献(创汇)或净消耗(用汇)。涉及产品出口创汇或替代进口节汇的项目,应计算财务外汇净现值。财务外汇净现值的表达式如下:

$$FNPV_F = \sum_{t=1}^n (FI - FO)_t (1+i)^{-t} \quad (13.65)$$

式中 FI 为外汇流入量; FO 为外汇流出量; $(FI - FO)_t$ 为第 t 年的净外汇流量; i 为折现率,一般可取外汇贷款利率; n 为计算期。

财务外汇净现值可通过财务外汇流量表(表 13.10)直接求得。

表 13.10 财务外汇流量表

序号	年份 项目	建设期			投产期			达到设计生产能力期	合计
		1	2	3	4	5	6	7...n	
1	生产负荷%								
	外汇流入								
	(1)产品外销收入								
	(2)其他外销收入								
	流入小计								
2	外汇流出								
	(1)进口原材料								
	(2)进口零部件								
	(3)技术转让费								
	(4)偿还外汇借款本息								
	(5)其他外汇支出								
	流出小计								
3	净外汇流量								
	[(1)-(2)]								
4	产品替代进口收入								
5	净外汇效果								
	[(3)+(4)]								
	计算指标:财务外汇净现值($i = \%$);财务换汇成本或财务节汇成本								

注:技术转让费是指生产期支付的技术转让费。

(10) 财务换汇成本及财务节汇成本

财务换汇成本是指换取 1 美元外汇所需要的人民币金额。其计算原则是项目计算期内生产出口产品所投入的国内资源的现值(即自出口产品总投入中扣除外汇花费后的现值)与生产出口产品的外汇净现值之比。其表达式为:

$$\text{财务换汇成本} = \frac{\sum_{t=1}^n DR_t (1+i)^{-t}}{\sum_{t=1}^n (FI - FO)_t (1+i)^{-t}} \quad (13.66)$$

式中 DR_t 为项目在第 t 年生产出口产品投入的国内资源（包括投资、原材料、工资及其他投入）。

财务节汇成本是指节约 1 美元外汇所需要的人民币金额，它等于项目计算期内生产替代进口产品所投入的国内资源的现值与生产替代进口产品的外汇净现值之比。生产替代进口产品的项目应计算这一指标。其表达式类同于财务换汇成本。

财务换汇成本及财务节汇成本可根据财务外汇流量表测算。求得的财务换汇成本及财务节汇成本等于或小于官方汇率的项目，即可以考虑接受。

13.3.2.3 财务基准折现率（或标准投资收益率）

财务基准折现率是项目财务评价中重要的评价参数。在计算净现值指标时需要先给出财务基准折现率；在计算出财务内部收益率指标后，需要和事先给定的基准折现率进行比较。这个评价参数选在什么数值，对财务评价结论有着很大的影响。基准折现率如果定得太高，则可能会使许多经济效益好的方案被拒绝；如果定得太低，则可能会接受过多的方案，而其中一些方案的经济效益并不好。

根据项目的经济目标，作为评价参数的财务基准折现率一般应由投资决策部门来确定，应选择投资者期望达到的资金收益率。

在采用现行价格时，基准折现率可以按部门或行业来确定。即依据某一部门或行业的历来投资发挥效果的水平，大致上可以算出一个最低的可接受的折现率水平，称为最低的有吸引力的收益率——MARR (minimum attractive rate of return)。如果按这个折现率算出的某投资方案的净现值等指标为负值，则表示该方案并没有达到该部门或行业应该达到的最低经济效益水平，那么资金就不应该用在这个方案上。新投资项目的盈利能力不能低于部门的平均收益率，否则项目在经济效果方面就无优越性可言。

当采用某种调整后的合理价格时，就有可能把不同部门和不同行业的工程技术方案用同一尺度进行比较。这就意味着存在一个对整个国民经济而言的统一的基准折现率。在宏观分析中，用这种折现率来计算各种评价指标评价项目方案的经济性，可以使资金投向经济效益最高的部门或行业。

目前，在各部门尚未制定统一的财务标准折现率的情况下，项目财务评价可参考国家计委颁发的《建设项目经济评价方法与参数》中公布的我国主要工业部门的财务三率（即投资利润率、投资利税率和内部收益率）的历史数据。附录 13-Ⅲ中摘录了一些化工行业历史上（1981~1985 年）表示经济效益水平的“财务三率”数据，其中内部收益率数据是确定标准投资收益率 i_n （或 MARR）的依据，不管所投资金是自有资金或来自贷款，MARR 都应高于贷款利率，并应达到和超过该行业或部门的实际收益率水平。例如贷款的利率是 9%，则 i_n （或 MARR）可能要选定为 15%。这是因为投资方案大多带有一定的不确定性和风险，应该具备较高投资收益率才具有吸引力。

13.3.3 基础数据和财务报表的编制

13.3.3.1 基础数据

项目财务评价中主要搜集和测算以下基础数据：

- ① 生产规模及产品方案；
- ② 项目实施进度及项目计算期；
- ③ 固定资产投资及分年使用计划；
- ④ 流动资金来源及分年使用计划；
- ⑤ 投资借款建设期利息及总投资；
- ⑥ 职工人数和工资总额；
- ⑦ 固定资产年折旧额；
- ⑧ 产品单位成本和总成本；
- ⑨ 销售收入及销售税金；
- ⑩ 销售利润及利润总额；
- ⑪ 每年可用于还款的资金额；
- ⑫ 年净现金流量；
- ⑬ 财务测算有关的国家政策、法规及同类产品的生产成本、销售价格、利润水平等基础资料。

13.3.3.2 财务评价报表的编制

财务评价报表是财务评价的基本依据，它包括财务现金流量表、利润表、财务平衡表及财务外汇现金流量表等基本计算报表，还包括固定资产投资估算表、投资使用计划表、单位成本表、总成本表、销售收入表、借款偿还平衡表等辅助计算报表。财务评价报表的编制以各项基础经济数据为基本依据，分述如下。

（1）财务现金流量表的编制

现金流量表按照项目经济评价的不同角度和层次,可以分为财务现金流量表和经济现金流量表。财务现金流量表是反映项目计算期内各年的现金收支(现金流入和现金流出),并据以计算各项动态和静态评价指标,进行项目财务盈利性分析评价的基本计算报表。而经济现金流量表则用于项目的国民经济评价。财务现金流量表按照投资计算基础的不同,又可分为以下三种形式。

a. 财务现金流量表(全部投资):设定全部投资(包括固定资产投资和流动资金)均为自有资金,用以计算全部投资财务内部收益率、财务净现值及投资回收期等评价指标。

b. 财务现金流量表(国内投资):适用于涉及外资的项目,以国内资金(包括国家预算内投资、国内贷款和自筹资金等)作为计算的基础,用以计算国内投资财务内部收益率、财务净现值。

c. 财务现金流量表(自有资金):以企业自有资金为计算基础,用以计算自有资金财务内部收益率,考察企业自有资金的财务盈利能力。

财务现金流量表主要由现金流入、现金流出和净现金流量三部分组成,其具体编制方法如下。

① 现金流入部分

a. 销售收入:其数据来自“销售收入和销售税金测算表”。

b. 回收固定资产余值:通常发生在项目经济寿命期的最末一年。其回收额是指固定资产尚未提取完折旧的数额,即固定资产的折余价值。计算公式如下:

$$\begin{aligned}\text{回收固定资产余值} &= \text{固定资产原值} \times (1 - \text{年折旧率} \times \text{已提折旧年限}) \\ &= \text{固定资产原值} - \text{年折旧额} \times \text{已提折旧年限}\end{aligned}$$

式中

$$\text{固定资产原值} = \text{固定资产投资额} \times \text{固定资产形成率}$$

c. 回收流动资金:其数额等于流动资金投资的累计数。其回收的时间也在项目经济寿命期的最末一年。

② 现金流出部分

a. 固定资产投资和流动资金:根据现行贷款制度的规定,基建投资中应当包括建设期利息。可是建设期利息如何在现金流量表中反映,却没有得到解决。加上现行的基准收益率指标中的投资并不包括建设期利息,而且本表所要反映的是不在考虑贷款条件下,项目自身的获利能力,所以也就没有必要把建设期利息反映进去。因此固定资产投资中不包括建设期利息。流动资金数额也不包括其利息。其数据可从“投资使用计划表”中抄列。

b. 经营成本:它是不包括折旧、“维检费”、摊销费和流动资金借款利息的销售成本,其数据来源于“成本估算表”。

c. 销售税金:其数据根据“销售收入和销售税金估算表”填列。

d. 技术转让费及营业外净支出:技术转让费是指企业根据协议规定按产品销售量或利润的一定比例计算,按年支付的技术转让费。在投产前其作为一次性支付者已计入固定资产投资中,不需再单独列出。

营业外净支出,是指营业外收入与营业外支出的差额。一般项目的营业外净支出数额小可不计算。有些项目如矿山项目等,营业外净支出数额较大,可估计填入。

③ 净现金流量部分 净现金流量和累计净现金流量,按照现金流量的计算公式,根据表中数据计算填列。

关于财务净现值和财务内部收益率的计算,其方法已在前面作了介绍。这里要特别指出的是,规定建设开始年的年序为1,现金流量表的年序为1, 2, ..., n 。为了与复利系数表的年序相对应,在折现计算中,采用年末习惯法。即年序1发生的现金流量,按 $(1+i)^{-1}$ 折现,年序2发生的现金流量,按 $(1+i)^{-2}$ 折现,余类推。至于在项目建设期以前发生的费用,通常占费用的比例不大,为简化计算,这部分费用可列入年序1。

(2) 利润表的编制

利润表是用以计算项目在计算期内各年的利润额的基本计算报表。利润表编制的目的和现金流量表一样,主要是考核项目本身的获利能力和投资回收能力。因此,利润表只计算销售利润和利润总额,不计算所得税和调节税。利润表的编制方法可参照财务现金流量表的有关内容。

$$\text{销售利润} = \text{产品销售收入} - \text{总成本} - \text{销售税金} - \text{技术转让费}$$

$$\text{利润总额} = \text{销售利润} - \text{资源税} - \text{营业外净支出总成本}$$

$$= \text{销售成本} + \text{销售费用}$$

(3) 财务平衡表的编制

财务平衡表是根据项目的财务状况及国家有关财税规定,测算项目计算期内各年的资金盈余或短缺情况,供选择资金筹措方案,制定适宜的借款及偿还计划使用,并据以测算固定资产投资借款偿还期,进行清偿能力分析。

财务平衡表包括资金来源和资金运用两大部分,故又称为资金来源及运用表。为了避免项目实施由于不能及时取得资金或不能及时地支出投资而延误,并使项目收益受到损害,在财务平衡表的编制过程中,除寻求适宜的资金来源之外,还必须注意使资金来源在时间上与资金运用配合一致。

为了对项目不同的资金构成进行更深入的分析,应根据不同资金构成编制相应的财务平衡表,以便最后选定适宜的筹资方案。

(4) 固定资产投资借款利息的计算

国内借款,无论实际上是按季或按月计息,一律简化为按年计息。每笔借款发生当年均假定是在年中支用,按半年计息,其后年份按全年计息。还款当年也按半年计息。借款利率按银行有关规定执行。各年应付利息的近似值计算公式如下:

$$\text{建设期每年应计利息} = \left(\text{年初借款累计} + \frac{\text{本年借款支用}}{2} \right) \times \text{年利率}$$

$$\text{生产期每年应计利息} = \left(\text{年初借款累计} - \frac{\text{本年还本付息}}{2} \right) \times \text{年利率}$$

$$\text{还清借款年份应计利息} = \frac{\text{年初借款累计}}{2} \times \text{年利率}$$

建设期所欠利息转入本金,在生产期间支付,每年的支付数额根据偿付能力而定,如偿还能力尚不足付息,则将欠息部分转入下年年初借款累计。

国外借款,一般是半年计息一次,另外还要支付一些财务费用。为简化计算,也可用年实际利率按年计息。财务费用主要有以下几项。

① 承诺费(或称承担费):当借贷双方签订贷款协议后,贷出方就要去准备资金,以供借入方使用。而借款方并不是一次就把所有资金都借回来,而是根据建设进度分期借入的。为防止借方中途不及时支用贷款而给贷出方带来资金闲置的据失,故要借方按来支用的款项的一定比例交付承诺费。承诺费费率,一般银行为年率0.125%~0.25%,世界银行按年率0.75%计算,国际开发协会为0.5%。承诺费每年支付一次。

② 先征手续费:是指提前计取的手续费。如世界银行规定在贷款协定签订时要支付一笔相当于贷款总额1.5%的先征手续费,如借款方不支付,则由世界银行记入借款总额。

③ 管理费:管理费是一种筹款费用。通常向国外银行贷款,都要由牵头银行向其他银行筹集,牵头银行则向借款方收取一笔管理费用。管理费数额通常为贷款金额的0.25%~0.5%,并需在贷款合同签订时一次付清。

④ 代理费、杂费等:在国际银团贷款中牵头银行与借款方进行联系而支付的电话费、电报费、办公费等,要由借款方负担,称为代理费。代理费一般在贷款期内由借款方按年支付一笔固定的金额。牵头银行为贷款而发生的旅费、律师费等称为杂费。杂费一般由牵头银行提出账单,要求借款方支付。

上述财务费用在经济评价时为简化计算,也可在计算利息时一并处理,即选用略高于实际利率的利率计息。

当项目只有一、两种贷款,且还本付息计算比较简单时,可以直接在财务平衡表上计算填列。如果贷款种类较多,还本付息计算较为复杂,也可使用借款偿还平衡表另行计算。

(5) 所得税

按照现行规定,从还清借款后的第二年开始计算所得税。

13.4 不确定性分析

不确定性分析是项目经济评价的重要组成部分。所谓不确定性分析就是对经济生活中客观存在的各种不确定因素的变化可能对建设项目的经济效益所产生的影响进行的分析和研究。

建设项目经济评价中不确定性因素的存在,主要有两个方面的原因。一是受客观经济环境的影响。项目经济评价是在不确定性的环境中进行的,所研究的问题都是来来的问题,所要考虑的因素都会随着时间、地点、条件的变化而变化。如建设工期的延长,投资总额及资金来源的变化,技术工艺和设备性能的改变,产品市场价格的下落,原辅材料的涨价,以及国家经济政策的变化等等。这样,项目经济评价的结果必然包含着许多不确定性因素。另一方面,项目经济评价要受到主观上的制约。项目经济评价是在手段不完善的情况下进行的,评价时必须使用一系列的参数、指标、数据,同时还往往对某些条件作一些假设,从而使得评价工作本身带有很多的主观随意性,也使项目的研究带上了不确定性。

综上所述,不确定性分析实质上是对建设项目的不利因素进行分析,是对建设项目可能经受的风险程度进行的预测。不确定性分析的主要作用就在于通过对不确定性因素及风险程度的研究,暴露拟建项目可能出

现的最不利的情况,避免或缩小不利因素给项目经济评价带来的误差,以提高可行性研究的保证程度,确保建设项目的成功。

13.4.1 不确定性分析的方法和内容

不确定性分析的方法有盈亏平衡分析法、敏感性分析法、概率分析法等。盈亏平衡分析法只用于项目的财务评价,而敏感性分析法和概率分析法则一般可同时应用于项目的财务评价和国民经济评价。不过,概率分析法一般只用于特殊需要的项目,即根据项目的特点和实际需要,有条件时才进行概率分析。

不确定性分析的内容,视建设项目所处的客观经济环境及经济评价工作的手段而有所不同,一般包括下列因素。

① 价格的变化。产品价格或原材料价格等,是影响项目经济效益的最基本因素。它通过投资费用、生产成本和销售收入等反映到项目的经济评价指标上。我国现行价格机制还不尽合理,价格的不确定性就更为突出。所以,对物价变动的分析是项目不确定性分析的主要内容。

② 生产能力的变化。在项目经济评价中一般是按项目设计生产能力进行效益计算的。但由于受原材料供应、能源与动力的保证程度、运输的保证、配套条件、对工艺技术掌握的能力、产品的市场销路、企业管理水平及设计能力的合理性等因素的影响,项目的实际生产能力有可能达不到设计生产能力。这样,项目的经济效益就会受到很大的影响。因此,生产能力的变化也是不确定性分析的主要内容之一。

③ 投资费用的变化。投资费用变化的原因有的是由于投资不准确,有的是建设过程中节约或浪费而造成的,也有的是因为资金来源的变化。投资费用的变化直接关系到项目经济效益的高低,甚至关系到项目能否顺利建成投产。所以投资费用变化的分析,也是不确定性分析的重要内容。

④ 建设进度和达产期的变化。建设项目在建设过程中,由于受基地条件、建筑材料供应、施工生产组织等因素的影响,往往进度不能按计划完成。而建设项目建成后,由于受原材料、能源、交通或配套工程等因素的制约,也可能不能按时投产,或者投产了,但达不到设计规定的生产能力。这样当然会影响项目的经济效益,因此也应作为不确定性分析的内容之一。

⑤ 生产成本的变化。项目的生产成本与项目的经济效益关系极大,生产成本的增减变化会引起经济效益的逆反运动。但生产成本是一个综合性的经济指标,它要受到很多可变因素的影响。因此在项目经济评价中,应该重视生产成本的变化对项目经济效益的影响。

⑥ 项目经济寿命期的变化。项目经济评价中的许多指标,都是以项目整个经济寿命期作为分析基础的,如净现值、内部收益率等等。但科学技术的发展可能使技术、设备和工艺提前老化或淘汰,且市场需求的转变也有可能加速项目产品的生命周期提前结束,这都会缩短项目的经济寿命期,从而使项目的效益受到极大的损害。因此项目经济寿命期的变化也是不确定性分析的重要内容。

⑦ 社会折现率的变化。社会折现率是项目经济评价的一个重要参数,它的高低对于项目评价的结果具有极高的敏感度。目前世界银行规定为12%,美国国际开发署规定为8%,亚洲开发银行规定为10%,我国以10%作为投资的机会成本。为了避免因社会折现率选用的不正确而导致的决策上的失误,应对社会折现率的变化进行不确定性分析。

⑧ 外汇汇率的变化。外汇汇率也是项目经济评价中一个十分敏感的因素,它的上涨下浮将会引起项目投资费用、生产成本、销售收入等指标的变化,从而对项目的经济效益产生重大影响。这在涉外项目评价中,影响尤为突出。而外汇汇率的确定又往往取决于多种政治的、经济的因素。因此进行项目不确定性分析也应考虑外汇汇率的变化。

上述内容在具体项目中的表现会有所不同,所产生的影响也大不一样。因此,对于具体项目的不确定性分析,其内容应有所选择、有所侧重,以有利于项目选择的稳妥性,提高项目决策的科学性。

13.4.2 盈亏平衡分析

13.4.2.1 盈亏平衡分析的含义

盈亏平衡分析是通过对项目投产后的盈亏平衡点(BEP)的测算来分析项目对市场需求变化适应能力的一种方法。盈亏平衡点通常根据项目正常生产年份产品产销量、可变成本、固定成本、产品销售价格及销售税金等数据进行计算。盈亏平衡点可用实物单位或货币单位两种形式表示,计算公式如下:

$$BEP(\text{产量}) = \frac{\text{年固定总成本}}{\text{单位产品价格} - \text{单位产品可变成本} - \text{单位产品销售税金}} \quad (13.67)$$

或

$$BEP(\text{金额}) = \frac{\text{年固定总成本}}{\text{边际利润率}}$$

式中

$$\text{边际利润率} = \frac{\text{单位产品价格} - \text{单位产品可变成本} - \text{单位产品销售税金}}{\text{单位产品价格}}$$

$$= \frac{\text{年产品销售收入} - \text{年可变总成本} - \text{年销售税金}}{\text{年产品销售收入}}$$

盈亏平衡图见图 13.13。

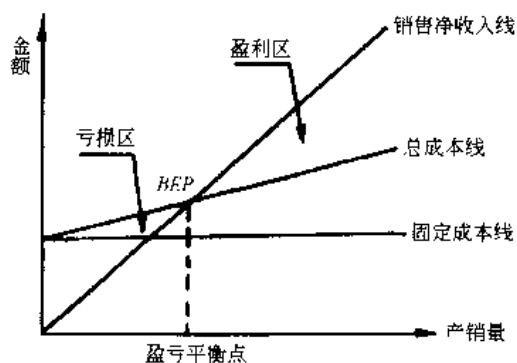


图 13.13 盈亏平衡图

从图上可以看出，盈亏平衡点越低，项目的盈利越大，说明项目适应市场变化的能力越大，抗风险能力也越强。

盈亏平衡分析方法的成立是以一些重要的假设为前提的。为了在项目经济评价中正确地使用这一方法，有必要了解这些重要假设。

① 假设企业的产销平衡，即项目投产后的生产量和销售量相等。因为如果产销量不相等，计算销售收入及销售税金时用的是销售数量，计算成本时用的是生产量，二者不在一个水平上，计算企业利润时势必要进行调整，这就会使得盈亏平衡分析变得十分复杂。

② 假设固定成本总额与产销量的变化无关，基本维持在一个稳定的水平上。而实际生产中，固定成本自然不是绝对固定的。

③ 假设在产销量发生变动时，产品单位售价及销售税率和单位变动成本不变。这样一来，全部销售收入及销售税金和变动成本总额都将随着产销量的增减呈等比例的变动，它们之间就保持着一种正的线性函数关系，见图 13.13。当然，实际的情况复杂得多，成本、收入和产销量之间可能存在着不完全的线性关系（见图 13.14）或者是完全的非线性关系（见图 13.15）。

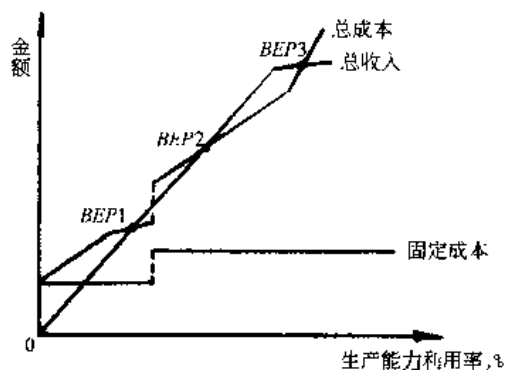


图 13.14 盈亏平衡图

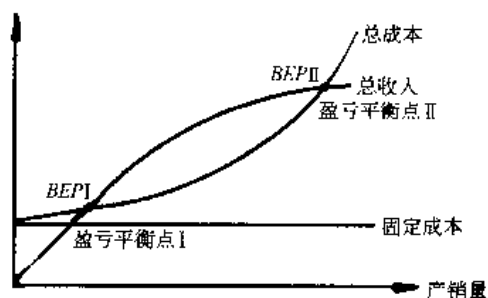


图 13.15 盈亏平衡图

④ 假设企业生产和销售的产品品种结构不变，也就是说，各种产品的产销额在全部产品的产销额中所占的比重是稳定的。

综上所述，盈亏平衡分析是以一系列重要假设为条件的，有了这些假设，可以使分析工作大大简化。但是假设的东西毕竟不是实际，因此分析所得的结果必然会出现一定程度的偏差。所以只能把盈亏分析当作其他评价方法的一种辅助手段。这一点应该引起分析人员的注意。

13.4.2.2 盈亏平衡分析的应用

盈亏平衡分析在项目经济评价中的应用主要有以下几个方面。

① 在已知单位变动成本、固定成本总额和单位产品售价的情况下，可先预测保本的产销量，然后再根据市场预测的结果判断项目的风险程度。一般借助于经营安全率指标来测定。经营安全率的计算公式如下：

$$\text{经营安全率} = \frac{\text{市场预测的年销售量} - \text{盈亏平衡点(产销量)}}{\text{市场预测的年销售量}} \times 100\% \quad (13.68)$$

经营安全率越大，表明企业生产经营状况越好，拟建项目越安全可靠。一般来说，经营安全率在 30% 以上，说明企业生产经营状况良好；25%~30% 表明较为良好，15%~25% 表示不太好，要警惕；10% 以下表示很危险。

② 当已知保本的产销量时，可计算保本时的生产能力利用率指标。这个指标表示达到盈亏平衡时实际利用的生产能力占项目设计生产能力的比率。这个比率越小，说明项目适应市场变化的能力和抵御风险的能力越强。反之，说明企业要利用较多的生产能力才能保本，项目承受风险的能力较弱。保本时的生产能力利用率指标的计算公式如下：

$$\begin{aligned}
 \text{保本时生产能力利用率} &= \frac{\text{盈亏平衡点的产销量}}{\text{设计年产量}} \times 100\% \quad (13.69) \\
 &= \frac{\text{年固定总成本}}{\text{单位产品价格} - \text{单位产品可变成本} - \text{单位产品销售税金}} \times \frac{1}{\text{设计年产量}} \times 100\% \\
 &= \frac{\text{年固定总成本}}{\text{年产品销售收入} - \text{年可变总成本} - \text{年销售税金}} \times 100\%
 \end{aligned}$$

③ 在已知项目产品的产销量、单位销售价格和固定成本总额的情况下,可预测保本要求的单位变动成本,然后与项目产品实际可能发生的单位变动成本相比较,从而判断拟建项目有无成本过高的风险。保本单位变动成本的测算公式如下:

$$\text{保本时的单位变动成本} = \text{单位产品价格} - \text{单位产品销售税金} - \frac{\text{年固定总成本}}{\text{产品年销售量}} \quad (13.70)$$

④ 当已知项目产品的产销量,单位产品变动成本及年固定总成本时,可测算保本的产品销售价格,并将此最低售价与市场预测中得到的价格信息相比较,以判断拟建项目在产品价格方面所能承受的风险。盈亏平衡时的产品售价按以下公式计算:

$$\text{盈亏平衡时的单位产品售价} = \text{单位产品变动成本} + \text{单位产品销售税金} + \frac{\text{年固定总成本}}{\text{产品年销售量}} \quad (13.71)$$

13.4.3 敏感性分析

13.4.3.1 敏感性分析的含义

敏感性分析是通过分析、预测项目不确定性因素发生变化时对经济评价指标的影响,从而找出对项目经济效益影响最大、最敏感的因素,并确定其敏感程度。它通常是分析不确定性因素单独变化或多因素同时变化对内部收益率指标的影响,必要时也可分析对静态投资回收期 and 借款偿还期的影响。项目对某种不确定性因素的敏感程度,可以表示为该因素按一定比例变化时引起评价指标的变动幅度,见表13.11。也可以表示为评价指标达到临界点(如财务内部收益率等于财务基准收益率,经济内部收益率等于社会折现率)时允许某个因素变化的最大幅度,即极限变化。超过此极限,即认为项目不可行。必要时应对若干最为敏感的因素重新预测和估算,进行项目投资风险的估计。

表 13.11 敏感性分析表

序号	项 目	IRR, %	比原 IRR 增减, %	序号	项 目	IRR, %	比原 IRR 增减, %
	原来的指标值	21.5	—	因素四	可变成本增加 15%	18.7	-2.8
因素一	固定资产投资增加 15%	17.5	-4	因素五	产品产量减少 15%	18.5	-3
因素二	主要原材料价格上涨 20%	19.4	-2.1	因素六	建设工期延长一年	14.1	7.4
因素三	产品销售价格下降 10%	12	-9.5				

敏感性分析是项目经济评价中不可缺少的重要环节。通过敏感性分析,可以详细地了解建设项目的经济效益随各种不确定性因素的变化而变化的情况及其变化的条件和变化的范围,并测定各因素变化到什么程度才能对决策方案的最优产生影响,以及是否会推翻原选定的方案。同时,通过敏感性分析,也为进一步深入分析提高项目的经济效益提供思路。

值得指出的是,进行敏感性分析时,计算的工作量往往很大。因此,一般要利用电子计算机进行运算。

13.4.3.2 敏感性分析的方法和步骤

(1) 敏感性分析的步骤

① 确定具体经济评价指标作为敏感性分析的对象。在进行敏感性分析时,首先应找出那些最能反映项目经济效益的评价指标作为分析的对象。通常情况下是将内部收益率指标作为分析的对象。

② 选取不确定性因素为敏感性变量。影响项目经济效益的不确定性因素很多,敏感性分析中不必要、也不可能对全部的不确定性因素逐个进行分析、计算。一般只对那些可能严重影响项目效益和费用的因素或者可能在项目寿命期内发生较大变动的因素进行分析。这些因素有产品产量(生产负荷)、产品价格、主要原材料或动力价格、可变成本、固定资产投资、建设工期及外汇汇率等。

③ 确定不确定性因素的变动范围。不确定性因素的变化一般是有一定范围的。如产品价格,在一定时期内往往在一定范围内涨跌,而这个范围一般可通过市场调查得到。

④ 根据不确定性因素的变化范围,重新计算有关的经济效益指标。在具体分析中,一种做法是对选取的不确定性因素逐一进行计算,另一种做法则是假定几个不确定因素同时发生变化。

⑤ 通过列表(见表13.12)比较分析或绘制敏感性曲线图(见图13.16),找出敏感性因素。对各种不确定性因素在其变化范围内的变化而引起的项目经济评价指标的变化结果进行比较,引起评价指标变动较大

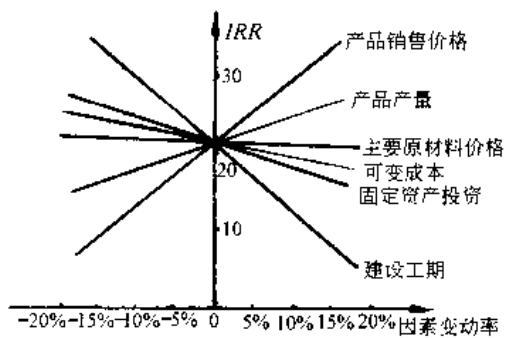


图 13.16 敏感性曲线图

的因素就是项目的敏感性因素。敏感性曲线图比较直观，它清楚地反映了各不确定性因素的变动对项目经济效益的影响。

(2) 敏感性分析的方法

假定其他因素不变的情况下研究项目经济效益对某一因素的敏感程度。它可以表示为该因素按一定百分率变化时所得到的评价指标值，也可以表示为评价指标达到临界点〔如 $IRR = i_n$ 或 $NPV(i_n) = 0$ 〕时，允许某一因素变化的最大比率即极限变化率或弹性容量。前者可列表表示，后者需绘制敏感性分析图，从中求出极限变化率。

【例 13.11】某项目在各因素按预测估计值估算时所得评价指标值为： $IRR = 18.78\%$ ， $NPV(i_n = 10\%) = 48522.83$ 万元。现对此项目做固定资产投资额、产品产量、销售价格及可变成本等不确定因素的单因素敏感性分析，结果见表 13.12。

表 13.12 单因素敏感性分析

项 目	+20%	+10%	预测值	-10%	-20%
投资变化					
内部收益率	15.78	17.18	18.78	20.92	22.83
净现值 ($i_n = 10\%$)	36386.53	42469.67	48552.83	54547.75	60719.09
产量变化					
内部收益率	27.08	22.89	18.78	14.74	10.59
净现值 ($i_n = 10\%$)	94102.84	71364.78	48552.83	25888.65	3150.02
可变成本变化					
内部收益率	14.12	16.42	18.78	21.29	23.92
净现值 ($i_n = 10\%$)	23372.06	35999.40	48552.83	61254.03	73880.8
销售价格变化					
内部收益率	32.91	25.49	18.78	12.39	5.88
净现值 ($i_n = 10\%$)	119283.6	83918.24	48552.83	13187.45	-22177.94

根据表 13.12 所示数据绘制的敏感性分析图见图 13.17 及图 13.18。

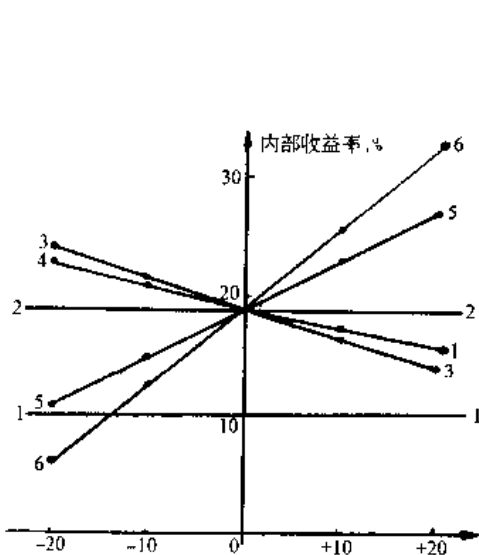


图 13.17 单因素敏感性分析图 (IRR)

1—基准收益率；2—内部收益率预测值；3—可变成本；
4—投资；5—产量；6—售价

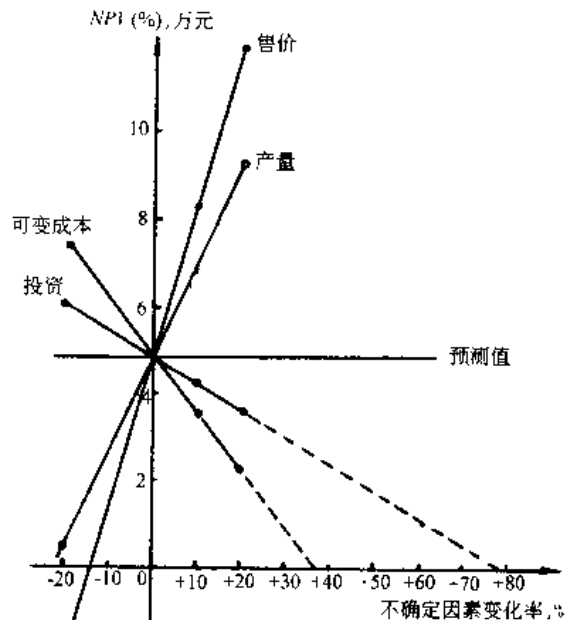


图 13.18 单因素敏感性分析图 (NPV)

从图 13.17 可知，各因素变化对内部收益率的影响曲线与基准贴现率的交点即临界点，超过临界点时该项目即不可行。但由于内部收益率对各因素的变化关系一般不是线性的，这里是近似地把二个分析值连接成

直线,当临界点落在分析值范围内时尚可近似地读出,如这里的销售价格临界点(即极限变化率)为 -14% 。而另外三个不确定因素变化的分析值连线并没有与基准折现率线($i=10\%$)相交,无法求出它们的极限变化率。此问题可以用 $NPV(i_n)$ 指标的敏感分析图来解决。因为净现值指标对各因素的变化关系是呈线性的,见图 13.18,其中四个不确定因素变化时的 $NPV(i_n)$ 值均可各自连接光滑的直线,且原始预测值也落在其上。所以可由各线或其延伸线与 $NPV(i_n)=0$ 线的交点(临界点)读出各相应的极限变化率如下:

不确定因素	投 资	产 量	可变成本	销售价格
极限变化率, %	+79	-21.5	+38.5	-14

由分析可见,该项目对产品销售价格的变动最敏感,产量即生产负荷的变动也较敏感。

【例 13.12】某化工厂有一技术改造项目,根据项目基本参数计算的投资回收期为 5.8 年(从投资投入年份算起),产品销售量、成本及固定资产投资等因素分别按 $\pm 10\%$ 、 $\pm 20\%$ 的不确定性所算的不同投资回收期列于表 13.13 中。

表 13.13 不确定因素对投资回收期的影响

序号	分析指标值变动率	+20%	+10%	0	-10%	-20%	平均+1%	平均-1%
1	产品成本	9.09	6.88	5.8	5.14	4.71	+0.16	-0.05
2	产品销量	5.26	5.49	5.8	6.24	6.58	-0.03	+0.04
3	投 资	5.92	5.85	5.8	5.72	5.65	+0.006	-0.008

根据表 13.13 数据绘制敏感性分析曲线,如图 13.19 所示。

由表 13.13 或图 13.19 可见,投资回收期指标对投资及销售量不太敏感,而对产品成本因素最敏感。在其他因素不变的情况下,只要产品成本平均增加 1% (原材料涨价和提高职工工资),投资回收期平均延长 0.16 年;产品成本降低 1%,投资回收期平均缩短 0.05 年。其单位变动率都大于产品销售量和投资额因素的变动率。因此,可以认为产品成本是个敏感因素。但变动幅度不算太大,说明该技改项目具有一定的适应市场变化的能力和抗风险的能力。

13.4.4 概率分析

(1) 概率分析的含义

敏感性分析虽然揭示了各种不确定性因素对项目经济效益的影响,但所得出的只是一种定性的结论,只能说明某个因素的变化给项目带来的风险大或小,而不能给出这个因素出现的可能性有多大,以及给项目带来的风险大到什么程度等量化的结论。对项目风险的定量分析有赖于概率分析法。

概率分析法是使用概率来研究预测不确定性因素的风险性对项目经济评价指标影响的一种定量分析法。概率分析一般是通过计算项目净现值的期望值及净现值大于或等于零时的累计概率,或通过模拟法测算项目评价指标(加内部收益率)的概率分布,从而为项目决策提供依据。

概率分析法的关键是确定那些随机变量的各种不同数值的概率。一般有两种途径:一是根据大量的历史数据进行分析;一是通过与同类项目的比较,由经济分析人员根据自己的知识和经验作出判断。但无论选择哪种途径,都要占有足够量的信息资料,并对这些信息资料进行深入的分析研究。

(2) 概率分析的方法和步骤

① 选取一个最不确定的不确定性因素作为随机变量,将这个不确定因素的各种可能结果一一列出,并分别计算各种可能结果的经济效益。

② 分别估算各种可能结果出现的概率并列出概率分布表。概率的估算一般需要借助过去的统计数据,

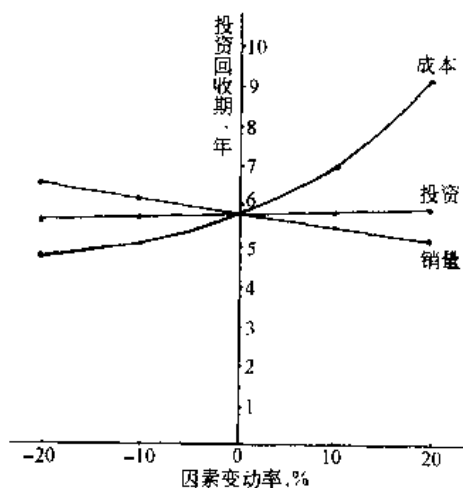


图 13.19 不确定因素对投资回收期的影响

但更需要根据项目评估人员的经验进行估计和推算。

③ 根据以上资料, 计算在不确定性因素下的经济效益期望值(最大可能值)。所谓期望值就是变量(结果)与概率的乘积之和, 计算公式如下:

$$E(X) = \sum_{i=1}^n X_i P_i \quad (13.72)$$

式中 $E(X)$ 为期望值; X_i 为随机变量的各种取值; P_i 为对应出现 X_i 的概率值。

④ 计算标准差。它表明随机变量的期望值与实际值之间的离散程度。标准差的计算公式如下:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n [X_i - E(X)]^2 P_i} \quad (13.73)$$

式中 δ 为标准差。

⑤ 将该不确定因素的最大可能值 $E(X)$ 及其偏差用于重新计算项目的经济效益, 从而得到该不确定性因素下项目的经济效益指标, 并与原来情况下指标值进行比较, 据以判断项目在该不确定性因素下的风险性。

⑥ 再认定另一个不确定性因素, 按照以上步骤进行概率分析, 这样依次进行。当然, 也可以对几个相关的不确定性因素同时进行概率分析。

纵观以上概率分析过程, 可以发现随着不确定性因素的不同, 能得到多个概率分析的结论, 而这必然会给最后的决策带来混乱。为了解决这个问题, 世界银行提出了以下简化处理办法。即首先找出几个最主要的不确定性因素, 并分别确定它们的最大可能出现值(期望值), 然后根据这几个因素的最可能出现值算出一个内部收益率。同时, 再分别以其中一个因素的最悲观的概率值与其余几个不确定性因素的最可能出现值相配合, 算出各组的内部收益率。最后根据这几个不确定性因素最悲观的值, 算出一个内部收益率。在计算出以上这些内部收益率后, 如果最后那个立足于最悲观情况下的内部收益率仍然高于基准收益率的话, 那么这个项目就显然是可取的。如果这个内部收益率明显地低于基准收益率, 那就要对中间那几种情况再进行具体分析, 看哪一种情况出现的可能性最大, 然后再作出决定。

13.5 多方案比较

13.5.1 多方案比较的含义

方案比较是寻求合理的经济和技术决策的必要手段, 也是项目经济评价工作的重要组成部分。在项目可行性研究过程中, 各项主要经济和技术决策均应根据实际情况提出各种可能的方案进行筛选, 并对筛选出的几个方案进行经济计算, 结合其他因素详细论证比较, 做出抉择。必要时在方案比较中还应考虑外部效益和外部费用。

方案比较原则上应通过国民经济评价来确定。但对于产出物基本相同, 投入物构成基本一致的方案比选时, 为了简化计算, 在不会与国民经济评价结果发生矛盾的条件下, 也可通过财务评价确定。

方案比较可按各个方案所含的全部因素(相同因素和不同因素), 计算各方案的全部经济效益, 进行全面的对比; 也可就不同因素计算相对经济效益, 进行局部比较。但不管是哪种情况, 多方案比较都必须注意保持各个方案的可比性, 如各方案时间上的可比性, 收益与费用的性质和计算范围的可比性等。此外, 还应注意在某些情况下, 因使用不同的指标进行比较会导致相反的结论。但是如果使用净现值指标与使用内部收益率指标评价结论发生矛盾, 经验表明, 只要资金可供量许可, 净现值指标所显示的结论是正确的。如果使用净现值指标与差额投资内部收益率指标, 那么两者比选的结论总是一致的。

13.5.2 多方案比较的方法

多方案比较一般可采用净现值法或差额投资内部收益率法。比较效益相同的方案或效益基本相同但难以具体估算的方案, 为了简化计算, 可采用最小费用法(费用现值比较法和年费用比较法)。对于静态的、简使的方案比较则可采用静态差额投资收益率或静态差额投资回收期法。

(1) 净现值法

投资额相同, 应选净现值大的方案; 投资额不同, 需进一步用净现值率来衡量, 以净现值率大的方案为好(计算方法见 13.3.2.2. (3) 财务净现值)。

(2) 差额投资内部收益率法

差额投资内部收益率是指两个方案各年净现金流量差额的现值之和等于零时的折现率。它实际上表明了投资额大的方案, 其增加的那部分投资的内部收益率。其表达式为:

$$\sum_{t=1}^n [(CI - CO)_2 - (CI - CO)_1]_t (1 + \Delta IRR)^{-t} = 0 \quad (13.74)$$

式中 $(CI - CO)_2$ 为投资额大的方案的净现金流量; $(CI - CO)_1$ 为投资额小的方案的净现金流量; ΔIRR

为差额投资内部收益率。

项目的差额投资内部收益率可用试差法或插入法计算求得。当差额投资内部收益率大于或等于基准收益率（财务评价时）或社会折现率（国民经济评价时）时，投资额大的方案较优，反之，则投资额小的方案为好。

(3) 费用现值比较法

通过计算各个方案的费用现值（PW）并进行对比，取其中现值较低的方案。各方案费用现值通用的表达式为：

$$PW = \sum_{t=1}^n (I + C' - S_v - W)_t (P/F, i, t) \quad (13.75)$$

式中 I 为全部投资（包括固定资产投资和流动资金）； C' 为年经营总成本； S_v 为计算期末回收固定资产余值； W 为计算期末回收流动资金； $(P/F, i, t)$ 为现值系数（查现值系数表求得）； i 为基准收益率（财务评价时）或社会折现率（国民经济评价时）； n 为计算期。

(4) 年费用比较法

通过计算各个方案的等额年费用（AC）并进行对比，取年费用较低的方案。方案通用的年费用的表达式为：

$$AC = \left[\sum_{t=1}^n (I + C' - S_v - W)_t (P/F, i, t) \right] (A/P, i, t) \quad (13.76)$$

式中 $(A/P, i, t)$ 为资金回收系数，与年金现值系数互为倒数。

(5) 静态差额投资收益率（ R_a ）或静态差额投资回收期（ P_a ）法

计算公式如下：

$$\text{静态差额投资收益率} \quad R_a = \frac{C'_1 - C'_2}{I_2 - I_1} \times 100\% \quad (13.77)$$

$$\text{静态差额投资回收期} \quad P_a = \frac{I_2 - I_1}{C'_1 - C'_2} \quad (13.78)$$

当两个方案产量相同时， C'_1 和 C'_2 分别为两个比较方案的年经营总成本； I_1 和 I_2 分别为两个比较方案的投资（包括固定资产投资和流动资金）。

当两个方案产量不同时， C'_1 和 C'_2 分别为两个比较方案的单位产品经营成本； I_1 和 I_2 分别为两个比较方案的单位产品投资。

静态差额投资收益率表示所增加的单位投资额所带来的成本额的节约。而静态差额投资回收期是静态差额投资收益率的倒数。当静态差额投资收益率大于基准收益率或投资回收期短于基准回收期时，投资大的方案较为优越。

13.6 改、扩建与更新改造项目的经济评价

13.6.1 改、扩建与更新改造项目经济评价的特点

① 遵循“有无对比原则”来确定项目的效益与费用。改、扩建与更新改造项目的经济评价比新建项目的经济评价更为复杂。对这类项目的经济评价应遵循“有无对比原则”来确定项目的效益与费用，而不能采用“前后对比法”。因为改、扩建和更新改造后的效益和费用是将来的，改、扩建和更新改造前的效益和费用则是现在的，两者不可比。如果企业不进行改、扩建和更新改造，其效益和费用将来或者会改善，或者会恶化。因此，对于这类项目的经济评价，不能计算改、扩建和更新改造前的指标，而应计算不改、扩建和更新改造的将来指标与改、扩建和更新改造后的指标对比。不过，有项目和无项目的增量净效益的分析，涉及到有项目和无项目寿命期不同的处理问题。因为老企业的固定资产已经使用了若干年，如不改造，继续使用的年限与改造后的寿命期相比，一般是要短的。这个问题现行的处理方法是：以改造后的计算期为基准，对不改造的寿命期采用以下两种处理方法：一是假想将老企业的主要设备进行更新，以维持无项目的收益不变；一是对老企业的主要设备不予更换，寿命期终了按停产计算。

② 既要计算改、扩建和更新改造以后的经济效果，又要计算增量投资的效益。因为只计算改、扩建和更新改造以后的经济效果，并不能表明项目的经济可行性。改、扩建和更新改造以后取得的经济效果可能不及原有企业的效益水平，从而将导致企业整体效益的下降就能说明这一问题。当然，只计算增量投资的经济效果来判断项目的经济可行性也没有充足的理由。比如有的企业原有的经济效益非常低劣，而根本不值得改、扩建和更新改造，因为改、扩建和更新改造并不能改变企业整体效益低劣的状况。因此，改、扩建与更新改造项目的经济评价，必须同时计算改、扩建和更新改造以后和增量投资的经济效益，并且要求所计算的

经济效益指标都能满足要求,使得:

$$\frac{\text{改、扩建和更新改造后的指标值}}{\text{不改、扩建和更新改造的指标值}} \geq 1$$

这样,改、扩建和更新改造项目的经济评价实际上需要计算改、扩建和更新改造以后,不进行改、扩建和更新改造以及增量投资的三套经济效益指标(如表13.14)。

表 13.14 技术改造项目财务效益分析表(正常年份)

万元

项 目	不改方案	改造方案	新增情况	项 目	不改方案	改造方案	新增情况
销售收入	800	2500	1700	流动资金利息	25	82	57
经营成本	680	1800	1120	销售税金	40	125	85
折旧	20	48	28	销售利润	35	445	410

③ 项目的费用不仅包括新增的投资,还应包括由于改、扩建带来的停产或减产损失及原有固定资产的拆除费。因为相应的改、扩建和更新改造项目的增量效益也并不完全来源于新增投资,其中一部分来自原有固定资产潜力的发挥。但在计算增量投资效益时不计算沉没费用。

④ 项目经济评价的重点是企业经济效益评价。因为一般的改、扩建和更新改造的投资相对较小,对国民经济不产生重大影响。当然,这些项目的经济效益分析不能单从项目本身出发,而应着眼于企业整体。有的项目,单从项目本身看,财务效益可能很好,而将它与企业整体效益联系起来,其效果就可能是不好的。

13.6.2 改、扩建与更新改造项目效益和费用确定的原则

(1) 增量投资效益与费用确定的原则

增量投资效益的计算视项目情况而异。可以与老厂原有效益分开计算的(如扩建独立车间、新增与老产品无关的新产品),其增量效益为改、扩建与更新改造部分新增的效益;与老厂原有效益难以分开计算的,可分别计算改、扩建与不改、扩建时的总效益,两者之差即为增量效益。改、扩建与技术改造项目的效益主要如下。

① 成本节约额。不增加产销量,只降低生产成本的技术改造项目,其增量效益为成本节约额,主要包括因改进工艺,提高设备的技术水平,提高劳动生产率引起的成本降低额;因减少能源、原材料消耗而引起的成本降低额;因改善劳动环境、减少环境污染引起的费用节约额等。

② 销售收入增加额。因增加产销量或不增加产量,只提高产品质量的技术改造项目,其增量效益应体现在因销售量增加或因产品价格随质量提高而增加的销售收入中。主要包括因扩大生产规模增加销售量带来的销售收入增加额和因提高产品质量、提高产品价格而引起的销售收入增加额。

③ 其他一些可计量的因改、扩建或技术改造而带来的效益。

增量费用的计算,既包括新增的投资,还包括老企业改、扩建与更新改造过程中带来的停产或减产损失以及原有固定资产的拆除费用。主要包括:①追加的投资费用,如追加的固定资产投资与流动资产投资以及勘察、设计、技术引进费等投资前期费用;②追加的经营成本,包括新增加的原材料、燃料与动力、工资、设备维修保养费等;③因改扩建和更新改造而引起的减产或停工损失以及原有固定资产的拆除费用。一些无法直接计量的非经济费用和效益也应予以考虑,在评价报告中定性加以说明。

(2) 改、扩建与更新改造后效益与费用确定的原则

计算改、扩建与更新改造后的经济效果,原则上都是将原有的加上新增加的。其中项目投资应包括新增投资和可利用的原有固定资产价值。当然,原有固定资产的价值按原值计算肯定是不合理的,因为原来的投资已经发挥了很多年的作用,再按原值计算必然会人为地降低改、扩建的经济效果。因而原有固定资产的价值原则上应按重估价计算。当然,如果固定资产的账面价值(即固定资产净值)与实际情况基本相符,能够代表固定资产现时的真实价值,这时也可直接采用账面价值计价。至于改、扩建与更新改造而带来的停产或减产损失也应在现金流出中反映出来。

(3) 不改、扩建与更新改造效益和费用确定的原则

在计算不改、扩建与更新改造的效果时,投资应采用原有固定资产的重估价或账面价值。既然投资采用重估价或账面价值,那么就需要确定一个相适应的计算年限。采用改、扩建后的寿命年限显然是不对的,那会使不改、扩建与更新改造的经济效果不合理地偏高,因为旧的机器设备不可能维持那么长时间。合理的计算年限应是主要的机器设备尚能正常工作的时间。如果要按改、扩建后的计算期计算不改、扩建情况下的评价指标,则应计算在此期间为维持正常生产而更新设备所需要的追加投资。另外,在经济评价时,还应充分考虑到机器设备随着工作年限的增长,其作业与维护成本随之不断增加这一重要因素,否则,必然容易导致改、扩建与更新改造不如维持现状的结论。

13.7 中外合资经营项目、技术引进项目的经济评价

13.7.1 中外合资经营项目的经济评价

13.7.1.1 中外合资经营项目经济评价的特点

① 经济评价要适应合资各方的要求。中外合资经营项目是合资各方按照平等互利原则共同兴建的,因此合资项目的经济评价须由各方共同确认。为此,在合资各方共同确认的可行性研究报告中均需进行财务评价,包括基本方案的财务分析和不确定性分析。因为对外方合资者来说,项目的决策将以项目的财务可行性为依据。合资者在向国内领导部门报送可行性研究报告时,还应报送项目的国民经济评价。

② 外汇收支平衡是合资项目成立的重要条件。外汇收支平衡是中外合资各方共同关心的问题,必须慎重地计算。涉及两种以上货币时,基础数据表中需同时列出外币、人民币收支。计算项目综合指标,一般应以人民币作为计价货币,经合资各方商定也可以某种外币作为计价货币。

③ 项目经济评价的计算期包括建设期和生产经营期,生产经营期限取项目折旧寿命和合资经营期限中较短者。

13.7.1.2 中外合资经营项目经济评价的方法

(1) 财务评价

财务评价是合资项目经济评价的主要组成部分,它是在国家现行财税制度和价格体系基础上,对项目进行财务效益分析,考察项目的盈利性、借款偿还、外汇平衡等财务状况,以及中外合营各方的盈利水平。

① 投资估算 合资项目的总投资是指按照合资企业合同、章程规定的生产规模和建设内容需要投入的基本建设投资和生产流动资金及建设期利息的总和。其中基本建设投资包括固定资产投资、无形资产投资及开办费和预备费四部分。

a. 固定资产投资 指项目界限内外各项建筑安装工程、机器设备的投资。

b. 无形资产 指场地使用权、专有技术和专利权(包含设计费)及其他无形资产(含其他特许权及增容费)等。

c. 开办费 指咨询调查费、人员培训费、筹建人员工资及其他筹资费等。

d. 预备费 指投资估算中不可预见的因素(含物价变动因素)。可行性研究投资估算的预备费率一般应略高于初步设计概算的规定。按照中国投资银行的规定,外汇部分按进口设备原价的10%估算,人民币部分按建筑安装工程和国内设备原价的5%估算。

上述基本建设投资估算,一般采用概算编制法。

② 资金筹措 合资项目的资金来源主要包括两个方面,一是合资各方认缴的出资额(即注册资本或股权资本),二是以合资企业名义向银行举借的企业借款。合资项目注册资本和借入资本的比例关系,称为企业的财务结构。它不仅关系到企业的盈利水平和财务风险,而且也关系到企业利润的分配。在一股情况下,合资项目应利用借入资本补充股权资本的不足,面不应超过股权资本。注册资本中合资双方的出资比例称为资本结构。资本结构是中外合资双方分配利润的基础,也是双方承担经济责任的限度。为了鼓励外商投资并引起外方对企业经济利益的关切,国家规定外方出资比例最低不得低于25%,对最高限度未加规定。

至于出资方式,合资各方可以用货币出资,也可以用建筑物、机器设备、材料物资、工业产权、专有技术、场地使用权等作价出资。但作为外方出资的机器设备或其他物料,必须符合下列各项条件:a.为合资企业生产所必不可少的;b.中国不能生产,或虽能生产,但价格过高或在技术性能和供应时间上不能保证需要的;c.作价不得高于同类机器设备或其他物料当时国际市场价格。作为外方出资的工业产权或专有技术,必须符合下列条件之一:a.能生产中国急需的新产品或出口适销产品的;b.能显著改进现有产品的性能、质量,提高生产效率的;c.能显著节约原材料、燃料、动力的。

外方出资的外币和以外币计价的其他资产,一般应按中国银行的外汇牌价折合计算。这一牌价一般应是开户银行或企业收到投资当日的外汇中间牌价(银行买价和卖价的平均价)。

中方合资者以场地使用权作为投资时,其价值一般由土地使用费和土地开发费两部分组成。土地使用费按项目所在地区主管部门制订的收费标准和合同规定的期限一次计算。土地开发费包括征用土地的补偿费用,原有建筑物的搬迁费用,人员安置费用,以及配套的道路、管线等公共设施投资等。场地使用权不作为中方合资者投资时,由合资企业按期向当地政府缴纳场地使用费。

③ 成本估算

a. 成本构成

总成本 = 生产成本 + 销售费用 + 管理费用

生产成本 = 原材料 + 燃料 + 外购动力 + 工资 + 制造费

制造费用 = 折旧 + 维修 + 其他制造费

管理费用 = 摊销费(无形资产摊销和开办费摊销)

+ 利息支出(包括流动资金借款利息支出和生产期支付的建设借款利息支出)
+ 其他管理费

经营成本 = 总成本 - 折旧 - 摊销费 - 利息支出

为进行盈亏平衡分析, 还需按成本性态将成本划分为固定成本和变动成本。另外, 为了适应流动资金中存货及现金估算, 应将燃料与外购动力分别列示。

b. 原材料、燃料、配套件等的计价 合资项目原材料、燃料、配套件的购买, 关系到企业的生产成本高低。我国规定合资企业所需物资可以在国外或国内购买, 但在同等条件下, 应尽先在国内购买。

材料物资的价格, 在国外采购的, 可按国际市场价格计算其成本费用。合资企业如生产出口产品, 可免征进口原材料等的关税和工商统一税。在国内购买的, 则应按不同情况分别计算其成本费用: 用于直接生产出口产品的金、银、铂、石油、煤炭、木材六种原料, 按照国家外汇管理局或外贸部门提供的国际市场价格计价, 以外币或人民币支付; 购买中国的外贸公司经营的出口商品或进口商品, 由供需双方参照国际市场价格协商定价, 以外币支付; 购买用于生产在中国国内销售产品所需的燃料用煤、车辆用油和前两项所列外的其他物资的价格, 以及为合资企业提供水、电、气、热、货物运输、劳务、工程设计、咨询服务、广告等收取的费用, 与国有企业同等待遇, 以人民币支付。

c. 工资的确定 合资项目成本估算中的中方职工工资是指名义工资, 即合资项目应支付的劳务费用。它不仅包括中方职工的实际个人所得, 还包括企业集体留用及上缴国家的部分。具体内容有: 职工实得工资以及国家规定的职工在职期间的保险福利待遇; 按当地政府规定支付的职工住房补助基金, 由中方合营者用于建造和购置职工住房; 按当地政府规定缴纳的中方职工退休养老金和待业保险金, 以及国家对职工的各项补贴。按《中外合资经营企业劳动管理规定》, 合资项目职工的实得工资按照所在地区同行业的国营企业职工实得工资的 1.2~1.5 倍确定。

关于外籍人员工资, 随国家和职位的不同可以有很大的差别。按国际惯例, 其工资是基本工资 + 20% 的附加费 + 15% 的海外津贴。此外, 还要为他们支付安家费、旅费及住房津贴、探亲费等。至于中方高级职员的工资标准, 可以参照外方高级职员的工资待遇确定。

d. 固定资产折旧 固定资产折旧一般采用直线法, 残值按固定资产原值的 10% 计取。各类固定资产的折旧年限如下: 房屋建筑物最短年限为 20 年; 火车、轮船、机器设备和其他生产设备最短年限为 10 年; 电子设备和火车、轮船以外的运输工具最短年限为 5 年。

$$\text{固定资产年折旧额} = \frac{\text{固定资产原值} \times (1 - \text{留残值}\%)}{\text{折旧年限}}$$

e. 无形资产摊销 无形资产从开始使用年份起按合资各方商定的使用期限分期摊销; 没有规定使用年限的可按 10 年摊销。其他资产(开办费)摊销, 从开始生产经营起分期摊销, 每年摊销不得超过 20%。

④ 建设投资借款还本付息

$$\text{建设期每年应计利息} = \left(\text{年初借款累计} + \frac{\text{本年借款支出}}{2} \right) \times \text{年利率}$$

利息计算系用实际年利率, 一年结息一次。若贷款单位采用名义利率并规定每年分数次计息, 可按下式将名义年利率换算成实际年利率:

$$\text{实际年利率} = \left(1 + \frac{r}{m} \right)^m - 1$$

式中 r 为名义年利率; m 为每年计算复利次数。

偿还合资项目借款本金的资金来源为折旧、摊销费和未分配利润。企业在生产期支付的借款利息, 按年在成本的管理费用中列支。还款方式可采取按借款合同成意向规定的还款期限, 以等额支付的方式, 依次用折旧、摊销费和未分配利润偿还, 再不足时, 还可举借短期借款还贷。

⑤ 产品销售收入 在做好市场调查和市场预测的前提下, 根据国家规定的产品销售价格, 并按合资各方商定的生产数量计算项目的产品销售收入。

a. 内销产品销售收入 内销产品的销售价除经物价部门批准可以参照国际市场价格定价外, 应执行国家规定的价格(国家定价、国家指导价格和市场调节价格), 按质论价, 以人民币计价。

b. 外销产品销售收入 出口产品的销售价可参照国际市场价格确定。如属于中国的外贸单位需要进口的物资, 须取得中国外贸单位认可的数量、价格和币种后方能列为进口替代产品。由合资各方分别负责推销或由合资企业负责销售的产品, 其价格、数量均需经合资各方商定。

c. 确定销售价格时, 需明确交货地点和方式, 并注意与成本估算时销售费用中的运输费、保险费等保持一致。

⑥ 税务 按照中华人民共和国有关法律的规定, 合资项目现行应缴纳的税种主要有工商统一税 (包括地方附加)、进口关税、房产税、车船使用牌照税、所得税和地方所得税等。当合资方将其从合资企业分得的利润汇出境外时, 还应按汇出额计缴 10% 的汇出所得税。

合资企业所得税, 是指合资企业在我国从事生产经营所得和其他所得 (如出租或财产转让、专利权、专有技术等所得) 而按照《中华人民共和国中外合资经营企业所得税法》的规定而缴纳的税款。合资企业的所得税率为 30%, 另按应纳税所得额附征 10% 的地方所得税。若两者合并计算, 税率为 33%。所得税额计算公式如下:

$$\begin{aligned} \text{所得税税额} &= \text{应纳税所得额} \times \text{税率} \\ \text{式中 应纳税所得额} &= \text{每一纳税年度的收入总额} - \text{成本} - \text{费用} - \text{工商统一税} - \text{损失} \\ &= \text{产品销售收入} - \text{产品销售税金} \\ &\quad - (\text{直接材料} + \text{直接工资} + \text{制造费用}) \\ &\quad - (\text{销售费用} + \text{管理费用}) \end{aligned}$$

⑦ 利润的计算和分配

a. 合资企业在缴纳所得税后, 从税后利润中提取职工奖励和职工福利基金、储备基金、企业发展基金。三项基金提取的比例由合资企业董事会确定。

b. 合资企业股利分配。合资企业的利润减去应缴纳的所得税及按规定提取的三项基金后所剩余的净利润为企业可供分配的利润。在投产初期合资项目建设投资借款尚未还清时, 可用未分配利润偿还借款本金。合资项目利润计算模式如下:

$$\begin{aligned} &\text{销售收入} \\ &- \text{总成本} \\ &- \text{产品销售税金 (工商统一税)} \\ &\hline &\text{税前利润} \\ &- \text{所得税} \\ &\hline &\text{税后利润} \\ &- \text{三项基金 (职工奖励及福利基金、储备基金、企业发展基金)} \\ &- \text{未分配利润} \\ &\quad \text{其中: 用于偿还借款本金的利润} \\ &\hline &\text{保留利润 (未分配利润)} \\ &\hline &\text{可分配利润 (中方股利 + 外方股利)} \end{aligned}$$

⑧ 合资项目的清算 合资项目的清算是合资企业解散后, 结束未了事项, 收取债权, 清偿债务, 并分配给合资各方剩余财产等程序的总称。中外合资企业的解散一般存在两种情况, 一种是产权转让, 另一种是完全解散。产权转让是指合资企业在合同期满后, 把产权转让给原中方合资者, 变更登记仍继续进行经营。完全解散是指合资各方都无意继续经营而停业清算。

合资项目清偿债务后的剩余财产扣除清算费用后的余额, 一般按照合资各方的出资比例进行分配。剩余财产一般包括回收的固定资产余值、回收的流动资金、偿还合资企业借款后余留的折旧和摊销以及剩余的储备基金和发展基金。

(2) 国民经济评价

国民经济评价是从国民经济角度考察项目的效益和费用, 用影子价格、影子工资、影子汇率和社会折现率计算分析项目对国民经济的贡献, 评价项目经济上的合理性。合资项目国民经济评价的程序、方法、指标及所用的参数与国内项目基本一致。

(3) 不确定性分析

中外合资项目的经济评价, 建立在资本成本、项目寿命、现金流量、投产时间等因素的估计和预测的基础上, 而预测的准确性却在不同程度上受到各种主观条件和客观经济生活不确定的影响和限制。如果某一相关因素发生变动, 那么原来认为可取的项目可能并不是可取的, 原来认为是最优的项目可能并不是最优的。因此在项目评价后, 有必要再进行不确定性分析, 以测试评价结论的可靠性。

不确定性分析包括盈亏平衡分析、敏感性分析和外汇风险分析。其中敏感性分析, 包括汇率、银行利率、通货膨胀、销售价格、原材料价格等变化对投资经济效果影响的分析。

13.7.1.3 中外合资经营项目经济评价指标和报表

(1) 财务评价的指标和报表

① 反映盈利性的主要指标

- a. 财务内部收益率；
- b. 投资回收期；
- c. 财务净现值和财务净现值率。

② 反映财务状况的主要指标

a. 负债与资本比率，反映项目的财务风险程度。长期负债与自有资本的比例，一般应保持 1:1 左右。如果比例太大，实际上等于投资者将拟建项目的风险转嫁给了银行。

b. 流动比率，即流动资产与流动负债的比率，反映项目偿付流动负债的能力。一般来说，流动比率应大于 200%，即 1 元的流动负债至少有 2 元的流动资产为后盾。

c. 速动比率，即扣除存货后的流动资产与流动负债的比率，反映项目快速偿付流动负债的能力。一般来说，速动比率应接近于 100%。

③ 财务评价用的基础数据表

- a. 全部投资财务现金流量表；
- b. 自有资金财务现金流量表；
- c. 中方合营者财务现金流量表；
- d. 外方合营者财务现金流量表；
- e. 利润表；
- f. 财务平衡表；
- g. 资产负债表；
- h. 外汇平衡表。

④ 财务评价报表还应包括以下附表：

- a. 建设投资估算表；
- b. 流动资金估算表；
- c. 投资总额和资金筹措表；
- d. 建设投资借款还本付息估算表；
- e. 产品销售收入和工商统一税估算表；
- f. 生产期成本费用估算表以及附属的产品原材料、燃料、动力成本估算表，人员及年工资估算表，各项费用估算表，固定资产折旧费估算表，无形资产及其他资产摊销估算表。

(2) 国民经济评价的主要指标和报表

① 主要指标

- a. 经济内部收益率，计算方法与财务内部收益率同。
- b. 经济净现值和经济净现值率，计算方法与财务净现值、财务净现值率相同。
- c. 国内投资净收益率及全部投资净收益率。这是一项静态指标，它反映项目投产后单位国内投资（或全部投资）每年对国民经济所作的净贡献。其计算公式如下：

$$\text{国内投资净收益率} = \frac{S + B_E - C' - D - C_E - R_F}{I'} \times 100\%$$

$$\text{全部投资净收益率} = \frac{S + B_E - C' - D - C_E}{I} \times 100\%$$

式中 S 为年产品销售收入； B_E 为年项目外部效益； C' 为年经营成本； D 为年折旧； C_E 为年项目外部费用； R_F 为年支付给外方合营者的股利、技术提成费、国外借款本息、清算所得等； I' 为全部国内投资（包括建设投资和流动资金）； I 为全部投资。

S 、 B_E 、 C' 、 D 、 C_E 、 R_F 、 I' 、 I 等参数可按项目投产后正常年份的数值计算，也可按投产后的年平均值得计算。

② 国民经济评价的基本报表

- a. 国内投资经济现金流量表；
- b. 全部投资经济现金流量表；
- c. 国民经济评价经营成本计算表；
- d. 国内投资财务现金流量表。

其中国内投资经济现金流量表以合资项目中国内投资的费用和效益为计算基础,反映合资项目对中方国民经济的净效益。外方合营者的各项收入在本表中均视为现金流出。全部投资经济现金流量表是为了便于合资项目与国内同类项目的对比,在假设项目不使用外国合营者资金、全部投资均由国内提供的条件下的经济净效益水平而编制的。至于国内投资财务现金流量表,则主要用来反映国内投资的财务可盈利性。

13.7.2 技术引进项目的经济评价

毋庸置疑,一般项目的经济(财务)评价原理、方法对技术引进项目原则上也都适用。这里仅就技术引进项目评价中的某些特点和特殊问题作些补充。

(1) 外汇平衡及净外汇效果的计算

无论技术引进项目采用何种外资利用方式,一般都有外汇平衡和净外汇效果的计算问题,即使是完全依靠本国外汇储备的项目也不例外。对技术引进项目来说,外汇是否平衡至关重要。实践中有的项目企业财务评价的经济效果本来很好,就是由于外汇难以平衡而被判以不可行。因为外汇不平衡就无法按期偿还国外贷款的本息,而逾期欠款又要加倍付息,势必加重外债负担。更何况如果项目评估结果外汇不平衡也就很难借到国外贷款。所以在这类项目评估中必须认真做好外汇平衡计算。

针对技术引进项目(或利用外资项目)的某些特点,外汇流量表可采用表 13.15 的格式。但具体到某个特定技术引进项目,因其外资利用方式不同,表内项目(内容)设置可适当调整、变通。表内有的内容可能没有发生,这时可令表内数据空缺,也可抹掉此项内容。有时某个项目可能发生某项特殊的外汇流入或流出,可在该表项目栏下空白处单另开辟填入,当然也可将其数据并入“其他”项目。

表 13.15 外汇流量及净外汇效果计算表

项 目	合计	年 份					项 目	合计	年 份				
		1	2	3	4			1	2	3	4
一、外汇流入							5. 从国内市场购买的进口品						
1. 产品及劳务出口							6. 支付外籍人员工资						
2. 外汇现金贷款							7. 偿还技术、设备、材料贷款本金						
3. 外国股本资金							8. 偿还现金贷款本金						
4. 外援或赠款							9. 偿还外汇贷款利息						
5. 引进技术、设备、材料贷款							10. 国外股金的股息和分红						
6. 其他外汇流入							11. 资产清理及外资方分配所得						
...							12. 其他外汇流出						
外汇流入小计							...						
二、外汇流出							外汇流出小计						
1. 进口技术、设备及材料							三、净外汇流量						
2. 考察、咨询及设计费等							四、取代进口效果						
3. 以外汇支付的建筑安装费							五、净外汇效果						
4. 原材料、组织、备件及半成品进口													

表 13.15 中外汇流入的第 2、3、4、5 项皆属于项目投资期的外汇流入;而第 1 项则属于生产期外汇流入。外汇流出的第 1、2、3 项属投资和前期费用的支出;第 4、5、6 项属经营成本中的外汇支出;第 7、8、9 项属偿还建设期贷款本、息的外汇支出;第 10、11 项属外资股金的报酬。

编制外汇流量表时,应正确预计并区分与该项目有关的货物、产品是否属进、出口品,避免搞错。

当评价合资经营企业的外汇效果时,要区分是我方国家的外汇效果还是合资企业的外汇效果。如果只研究合资经营企业的外汇效果,可去掉上述外汇流出中的第 10、11 两项,即去掉国外股金股息、分红和资产清理及外资方分配所得,而且也无需计算取代进口的效果。

如果研究中方国家的外汇效果,就应同时考虑外汇效果和取代进口效果。而且,从国内市场购买的进口物资,无论是否直接支付外汇,一律按外汇流出考虑,因为站在国家立场上算账,所使用的国内市场上的进口货物究其来源也是用外汇进口来的。

当需要进行技术项目的国民经济效果评价时,不但要进行上述直接外汇流量计算,还须补充间接的外汇流量。所谓间接外汇流量即项目的相关部门和企业因该项目建设和投产而引起的外汇流入和流出之和。

(2) 不同角度上的经济效益计算

由于技术引进项目往往采取多渠道的筹资方式,其中多半都是利用外资,投资各方必然会从各自不同的

角度关心项目的投资效果。因此,从根本上讲,这类项目要想获得成功,必须兼顾各方面的切身利益,使之各得其所。这就要求在经济评价中不但要研究项目的整体经济效益,而且还必须研究项目有关各方的分配效益。例如,项目采用合资经营方式时,除计算合营企业整体投资效果外,还需计算合营企业外资方的投资效果,计算合营企业中方的投资效果以及中方国家的投资效果。

13.8 附录

附录 13-I 复利计算公式汇总

因 子		求	已 知	符 号	公 式
一 次 支 付	复利因子	F	P	$(F/P, n)$	$F = P(1+i)^n = P(F/P, n)$
	现值因子	P	F	$(P/F, n)$	$P = F \frac{1}{(1+i)^n} = F(P/F, n)$
等 额 多 次 支 付	复利因子	F	A	$(F/A, n)$	$F = A \frac{(1+i)^n - 1}{i} = A(F/A, n)$
	偿债基金因子	A	P	$(A/F, n)$	$A = F \frac{i}{(1+i)^n - 1} = F(A/F, n)$
	资金回收因子	A	P	$(A/P, n)$	$A = P \frac{(1+i)^n \cdot i}{(1+i)^n - 1} = P(A/P, n)$
	现值因子	P	A	$(P/A, n)$	$P = A \frac{(1+i)^n - 1}{(1+i)^n \cdot i} = A(P/A, n)$

注:1.表中公式内各符号所代表的含义: F 为终值(本利和); P 为现值(现值); A 为年金,指逐年等额借(存)款的金额; i 为利率; n 为计息期次数。

2.公式中各因子都可通过查复利因数表取得。

附录 13-II 化工企业固定资产折旧年限^①

石油、化工工业专用设备

1. 原油加工	18 年	丙烯腈装置	12 年
蒸馏设备	18 年	醋酸装置	12 年
裂化设备	18 年	高压聚乙烯装置	13 年
加氢设备	18 年	硫氰酸钠装置	12 年
焦化设备	18 年	对二甲苯、腈纶聚合装置	18 年
脱蜡设备	18 年	对甲二苯氧化、酯化装置	15 年
沥青装置	15 年	3. 合成氨(中型)	18 年
页岩油原矿装置	15 年	其中:煤气炉	16 年
页岩原油装置	18 年	氢氮压缩机	20 年
轻质油装置	18 年	合成氨合成	18 年
重整设备(铂重整,芳烃抽提,对二甲苯装置)	15 年	合成氨(小型)	14 年
2. 乙烯、丙烯	10 年	其中:煤气炉	12 年
其中“小型、碳钢设备乙烯、丙烯”	12 年	氢氮压缩机	16 年
裂解炉	18 年	合成氨合成	14 年
裂解气压缩机	15 年	4. 化肥尿素	18 年
聚乙烯醇	18 年	其中:CO ₂ 压缩机	20 年
空分装置	15 年	5. 硫酸	8 年
乙醛装置	12 年	其中:焙烧炉	10 年
氰化钠装置	12 年	接触塔	10 年
		转化器	10 年
		6. 氯磺酸设备	8 年

① 摘自《国营企业固定资产折旧试行条例》,1985年4月26日国务院发布。

7. 甲醇	16 年	18. 染料中间体	12 年
8. 烧碱	10 年	19. 醋酸丁酯、增塑剂、有机玻璃、 磁粉	12 年
其中：整流器	15 年	20. 离子交换、环氧树脂、有机硅	11 年
电解槽	10 年	21. 氯乙酸、羧甲基纤维素、硬脂酸	11 年
蒸发器（不包括敞口平锅）	12 年	22. 醇酸、合成树脂、氧化铁	12 年
固碱锅	10 年	23. 试剂生产装置	12 年
9. 纯碱	10 年	24. 橡胶加工设备	16 年
其中：炭化塔	12 年	其中：三、四辊压延机	18 年
煅烧炉	15 年	25. 轧胶生产设备	12 年
10. 电石	17 年	26. 石油、化工工业其他专用设备	20 年
其中：电炉变压器	18 年	抗生素设备	10 年
电石炉	14 年	其中：发酵罐（碳钢）	10 年
11. 硝酸	8 年	发酵罐（不锈钢）	20 年
12. 铬酸、电解双氧水水合肼	12 年	医药合成设备	10 年
13. 草酸、硝酸盐、硫酸盐	10 年	西药制剂设备（水、粉针）	14 年
14. 磷酸、三氧化磷、氢氟酸及其衍 生产品	11 年	西药制片设备	14 年
15. 阳离子、还原、活性染料	12 年	中成药专用设备	12 年
16. 苯酚、苯酐乙萘酚	12 年	生产医疗器械专用设备	14 年
17. 酞菁染料、氯醌	12 年	医药工业其他专用设备	20 年

附录 13-Ⅲ 全国独立核算工业企业财务三率（化学工业部分）^①

一九八一年至一九八四年

序号	部门及行业	投资利润率 %	投资利税率 %	内部收益率 %	序号	部门及行业	投资利润率 %	投资利税率 %	内部收益率 %
1	石油工业	18	25	19	8	化学药品工业	22	30	23
2	化学工业	12	19	12	9	日用化学工业	20	30	23
3	基本化学原料工 业	9	15	9	10	橡胶加工工业	20	36	20
4	化学肥料工业	5	7	6	11	其中：生活用 橡胶制品	18	35	18
5	化学农药工业	9	12	8	12	塑料加工工业	15	21	16
6	有机化学工业	16	28	17	13	其中：生活用 塑料制品	13	19	14
7	其中：染料、 油漆、颜料	21	44	21					

一九八五年

序号	部门及行业	投资利润率 %	投资利税率 %	内部收益率 %	序号	部门及行业	投资利润率 %	投资利税率 %	内部收益率 %
1	石油加工业	24	51	23	9	化学农药制造业	13	5	1
2	炼焦、煤气及煤 制品业	8	11	9	10	有机化学产品制 造业	13	27	14
3	其中：煤气生 产和供应业	2	3	1	11	其中：涂料及 颜料制造业	16	43	17
4	其中：煤气生 产业	3	5	1	12	染料制造业	12	30	12
5	煤制品业	9	11	10	13	合成材料制造业	10	16	11
6	化学工业	8	14	7	14	林产化学产品制 造业	7	15	6
7	基本化学原料制 造业	8	14	8	15	炸药及火工产品 制造业	3	5	1
8	化学肥料制造业	3	5	2	16	日用化学产品制 造业	17	30	17

① 摘自《建设项目经济评价方法与参数》，中国计划出版社，1987。

续表

序号	部门及行业	投资利润率 %	投资利税率 %	内部收益率 %	序号	部门及行业	投资利润率 %	投资利税率 %	内部收益率 %
17	其中：肥皂及皂粉制造业	17	30	17	31	其中：生活用塑料制品业	11	17	11
18	合成洗涤剂及合成脂肪酸制造业	17	27	17	32	建筑材料及其他非金属矿物制品业	8	13	10
19	火柴制造业	14	17	13	33	水泥制造业	8	11	9
20	医药工业	15	23	14	34	水泥制品及石棉水泥制品业	7	10	8
21	其中：化学药品制剂制造业	14	23	13	35	砖瓦、石灰和轻质建筑材料制造业	7	12	9
22	中药材及中成药加工业	18	25	17	36	玻璃及玻璃制品业	12	22	13
23	生物制品业	15	18	12	37	其中：日用玻璃制品业	10	22	11
24	化学纤维工业	12	17	12	38	陶瓷制品业	6	10	6
25	其中：合成纤维制造业	13	18	12	39	其中：日用陶瓷制造业	4	7	3
26	橡胶制品业	18	38	18	40	其他陶瓷制造业	5	11	5
27	其中：力车胎制造业	24	51	24	41	耐火材料制品业	11	18	12
28	橡胶靴鞋制造业	16	31	16	42	石墨及碳素制品业	12	15	13
29	日用橡胶制造业	16	34	17					
30	塑料制品业	12	18	12					

参 考 文 献

- 1 周宇编著，现代项目决策分析，北京：中国轻工业出版社，1993
- 2 杨中文，张铸全，蒋景楠，化工技术经济分析，上海：华东化工学院出版社，1991
- 3 刘光大主编，化工技术经济，北京：化学工业出版社，1989
- 4 王志孟著，实用技术经济学，北京：中国金融出版社，1989
- 5 武春友，代大双主编，工业技术经济学，大连：大连理工大学出版社，1997
- 6 付家骥主编，工业技术经济学，北京：清华大学出版社，1989

第 14 章 化工项目管理

为提高我国化工建设项目的效益,必须提高项目管理和项目控制水平,将传统的经验管理上升为规范化、标准化的科学管理,运用先进的工具和先进管理理论,指导项目现代化管理,使管理水平在模式、程序和方法上与国际接轨。

化工项目管理内容丰富、涉及面广,它包括规范化化工项目管理的内容、程序和方法,以及项目经理的工作内容、职责、权限和工作要点。本章介绍其中部分内容,主要引用由中国化学工程总公司编写的《工程项目管理实用手册 PMM》和中国化工勘察设计协会编写的《项目管理手册》,详细项目管理条例请参阅参考文献。

14.1 工程项目管理总则

14.1.1 工程项目建设总承包和项目经理负责制

① 工程项目建设实行总承包的目的,是加强项目管理和建立经济承包责任制,并把竞争机制引入基本建设。通过招标、投标,鼓励竞争,从而优化技术方案,保证工程质量,缩短工期,控制工程投资,提高建设项目的经济效益。

② 工程项目建设总承包,一般可以划分为设计(包括基础工程设计和详细工程设计)、设备及材料采购(在设计阶段即开始进行采购工作)、施工安装、试车考核、竣工验收等阶段。

根据国家各级基本建设管理部门或工程项目建设单位(用户)的书面委托,工程公司可以承担工程项目的某些前期工作。

③ 工程项目建设承包,包括总承包和分包两种形式。总承包是指对整个工程项目的建设工作进行承包,此承包公司通常称为项目的总体单位。分包是指从总承包工程公司的承包任务中,分包部分任务。此外,根据项目的具体情况,也可能由建设单位直接把工程任务发包给两个或更多的工程公司,但同时又明确其中某工程公司作为总体单位,以便对整个工程进行协调和统一管理。

④ 工程建设实行总承包的项目,在报价阶段就应考虑分包工作的有关原则,并估算分包所需费用。当中标获得项目后,则需进一步确定分包项目的类型、内容和对分包工作的质量、进度、费用的实施与控制。还应组织好对分包项目的招标、投标、评标、定标和签订分包合同等工作。

⑤ 一般情况下,均应通过招标,择优选定工程项目建设总承包或分包单位。为此应按照国家有关规定,完善工程招标、投标、评标和定标体系,加强对这一系列工作的管理。其详细规定和要求,可参阅中国勘察设计协会、中国化工勘察设计协会组织编制的《工程建设项目总承包文件及资料汇编》中的有关文件。

⑥ 对工程项目建设进行总承包的工程公司,必须逐步建立和健全经营、工程项目管理、设备材料采购、施工管理、试车考核、工程财务等职能部门,并配备相应的专职人员。

⑦ 工程项目建设总承包单位对承包的工程,必须实行项目经理负责制。项目经理代表工程总承包单位,根据合同规定,对承包工程的实施和管理全面负责。

⑧ 工程项目建设总承包单位,应把设备材料采购工作纳入设计程序。根据批准的设计任务书和工程承包合同,在开展设计的同时,可不受部门、地区的限制,对工程所需的设备、材料进行国内、外询价、评审、择优采购。

⑨ 工程项目建设总承包单位,根据国家有关政策规定,有权合理使用建设资金,掌握必要的流动资金,并应掌握一定额度的钢材、木材、水泥指标,作为制作设备和施工材料串换、垫付之用。

⑩ 工程项目建设总承包单位和工程建设各有关单位之间应签订合同或协议。签订合同或协议的各方,应遵纪守法,严格履行合同或协议。

14.1.2 工程公司(经营生产部分)的组织机构

(1) 组织机构设置的基本原则

组织机构设置的基本原则,应是有利于科学管理、技术进步、生产发展和提高效益,以使工程公司能在竞争机制中充分发挥优势,更多更好地完成公司所承担的各项任务。工程公司的主要任务是:在国家计划指导下,接受上级主管部门或用户(建设单位)的委托,或通过招标、投标及中标后,对工程项目的勘察设计、设备及材料采购、施工安装和试车考核、验收,实行全过程的总承包或部分承包;并负责对各项分包任务进行综合协调管理和监督工作。为了完成上述全功能的工程项目建设总承包任务,在公司经理领导下,根

据精简机构、强化功能、提高效率、各司其职、协调合作等基本要素,公司可按不同的工作性质和职能要求分设若干必要的层次和部门,以便根据具体情况,按照适当方式(如矩阵式)进行管理。

工程公司组织机构(生产经营部分)的基本设置见图 14.1 所示。

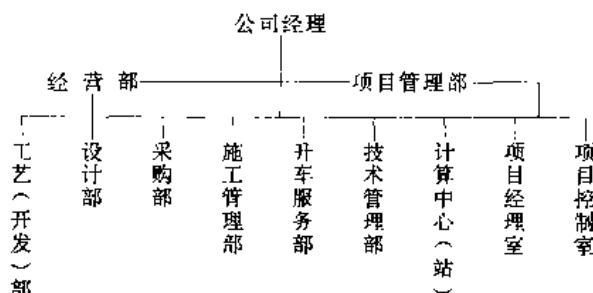


图 14.1 工程公司经营生产部分组织机构示意图

(2) 公司实行经理负责制

公司经理行使全公司的生产经营指挥权、决策权和对行政干部的任免权,对整个公司的经营管理、生产指挥和经济效益等全面负责。同时,公司经理作为公司的法人代表,要贯彻执行党的路线和方针,遵守各级政府的政策和法令,完成上级部门下达和公司所承担的各项任务,并应树立正确的经营思想,努力为用户服务。

(3) 经营部

经营部主要负责对外经营业务(如报价、合同、销售等活动)的管理和实施。对公司内部进行项目的综合计划管理。它应成为公司经理对重大经营活动进行决策的得力助手和参谋机构。

(4) 项目管理部

项目管理部在经理(或分管副经理)直接领导下,为使工程项目的实施达到整体最佳化,对其质量、费用和进度进行控制。负责派出项目经理及有关控制人员(如计划工程师、费用控制工程师、估算师等),并应根据需要或根据公司经理(或分管副经理)指示,参与项目的报价、签订合同、项目回访及相关的基础工作等。

通常,该部可下设项目经理室和项目控制室。

(5) 工艺(开发)部

工艺(开发)部是从事工艺设计及其应用开发的部门。一般可按产品分工,组成若干个工艺专业组。

(6) 设计部

设计部参加项目报价的技术工作,承担工程项目的全部设计工作和技术服务工作。其主要职责是接受公司下的设计任务,并按合同要求,全面完成对工程设计的质量、费用、进度的控制任务,以及对采购和施工等方面的技术服务工作。

设计部负责派出设计经理,协助项目经理并分管项目设计工作。设计部还可根据矩阵管理原则、专业性质以及人员配置情况等因素,设置若干专业科室。

(7) 采购部

采购部负责公司所承包的工程项目或用户委托的设备、材料采购的商务和供应工作。该部是与有关厂商进行采购业务和联系的专职部门。该部负责派出采购经理。

(8) 施工管理部

施工管理部负责公司所承包工程项目的施工委托及对分包合同的协调管理工作。该部是公司有关施工的分包单位进行直接联系的专职部门。该部负责派出施工经理。

(9) 开车服务部

开车服务部是负责指导公司所承包的工程项目,顺利、安全地通过联动试车、生产投料试车和达到考核指标的专职部门。需要时可派出开车经理。

(10) 技术管理部

技术管理部主要负责公司的技术和全面质量管理工作;组织制定和管理上级或公司下达的标准、规范、规定以及对技术经济情报的收集与分析工作;负责组织有关专业对电算程序的开发及应用工作。

(11) 计算中心(站)

计算中心(站)主要负责提供合格的计算机辅助设计(CAD)、计算和管理服务。

14.2 工程项目建设总承包简要程序

14.2.1 概述

工程公司可以承担国内项目的建议书、可行性研究、设计任务书等前期工作,也可接受上级主管部门或用户(建设单位)的委托,或通过投标中标,对工程项目进行设计、采购、施工、试车直至交付使用全过程的工程项目建设总承包。

工程项目建设的全过程示意如图14.2。

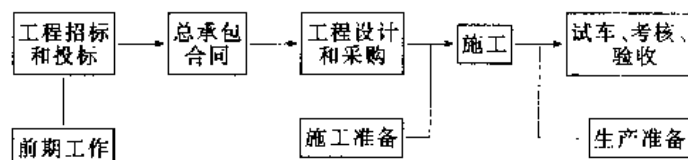


图 14.2 工程项目建设全过程

14.2.2 程序

工程项目总承包的工作程序见图14.3。

(1) 工程项目招标(询价)

由项目主管部门或用户根据批准的设计任务书,采用公开招标或邀请招标的方式(少数特殊工程或偏僻地区的工程,亦可由项目主管部门或当地政府指定投标单位)进行工程招标。

招标单位在编制招标文件之后,发出招标通知书或招标公告。

(2) 承包单位准备投标

① 经营部是代表公司接受招标、组织投标归口管理的职能部门。接到招标通知后,经营部应先审查招标项目是否具备以下条件:

- a. 设计任务书(计划任务书)已经批准;
- b. 建设厂址已明确;
- c. 资金来源已落实(包括外汇指标);
- d. 建厂的基础资料已齐全,原料或资源、燃料、水、电、交通等外协条件已有协议。

② 经营部根据公司经营策略以及任务情况,对招标项目在技术经济、人力和外部协作等方面的可能性作全面考虑,初步提出是否参加投标的意向,报公司询价评审委员会决策并报公司经理批准。

③ 投标申请。公司同意参加投标后,由经营部按招标通知书规定的时间发出投标申请书(《工程项目投标(报价)申请书》)。

④ 招标单位对申请投标的工程公司进行资格审查。经审查合格,通知申请投标的工程公司购买或领取招标文件。

当用户直接邀请投标时,可省略③和④条款,而是在经营部接到邀请招标通知后,即按①和②条款审查项目是否具备规定的条件以及招标书是否符合要求。工程项目招标(询价)书见“《工程项目招标(询价)书》的规定”。

(3) 组织项目报价组

招标单位发出投标邀请,而且公司同意报价后,即任命项目报价经理。项目报价经理一般从项目经理室派出(项目中标后通常也就是项目经理)。他在经营部配合下根据招标工程内容、规模、难度等组织相应规模的项目报价组,全面负责报价工作。

(4) 编制投标(报价)书

① 准备工作。项目报价组在报价经理领导下,深入研究招标文件的每一个细节,同时参加招标单位组织的工程现场勘察,提出招标文件中的疑点,收集有关资料,确定详细的报价工作计划。工作计划的内容包括报价内容深度、文件组成、工作进度、费用控制指标、各部门工作协调等事项。该计划得到经营部的同意和公司分管副经理批准后,即着手组织有关部门和人员全面开展工作。报价工作计划批准后全面开展工作前,报价经理组织编制投标书的开工报告并召开报价开工会议。

② 编制工程项目投标(报价)书的技术部分和商务部分。

a. 技术部分 在项目报价经理领导下,组织工艺(开发)部、设计部及有关部门参加。必须保证主要工艺技术、设备、材料,以及安全、环保、消耗、效益等内容的技术部分的先进可靠和完整性。

b. 商务部分 在项目报价经理领导下,经营部负责组织有关部门参加。必须保证工程项目合理的报价金额、服务范围、计划进度、质量保证、考核、风险、法律责任、支付条款等内容的商务部分的准确性和完

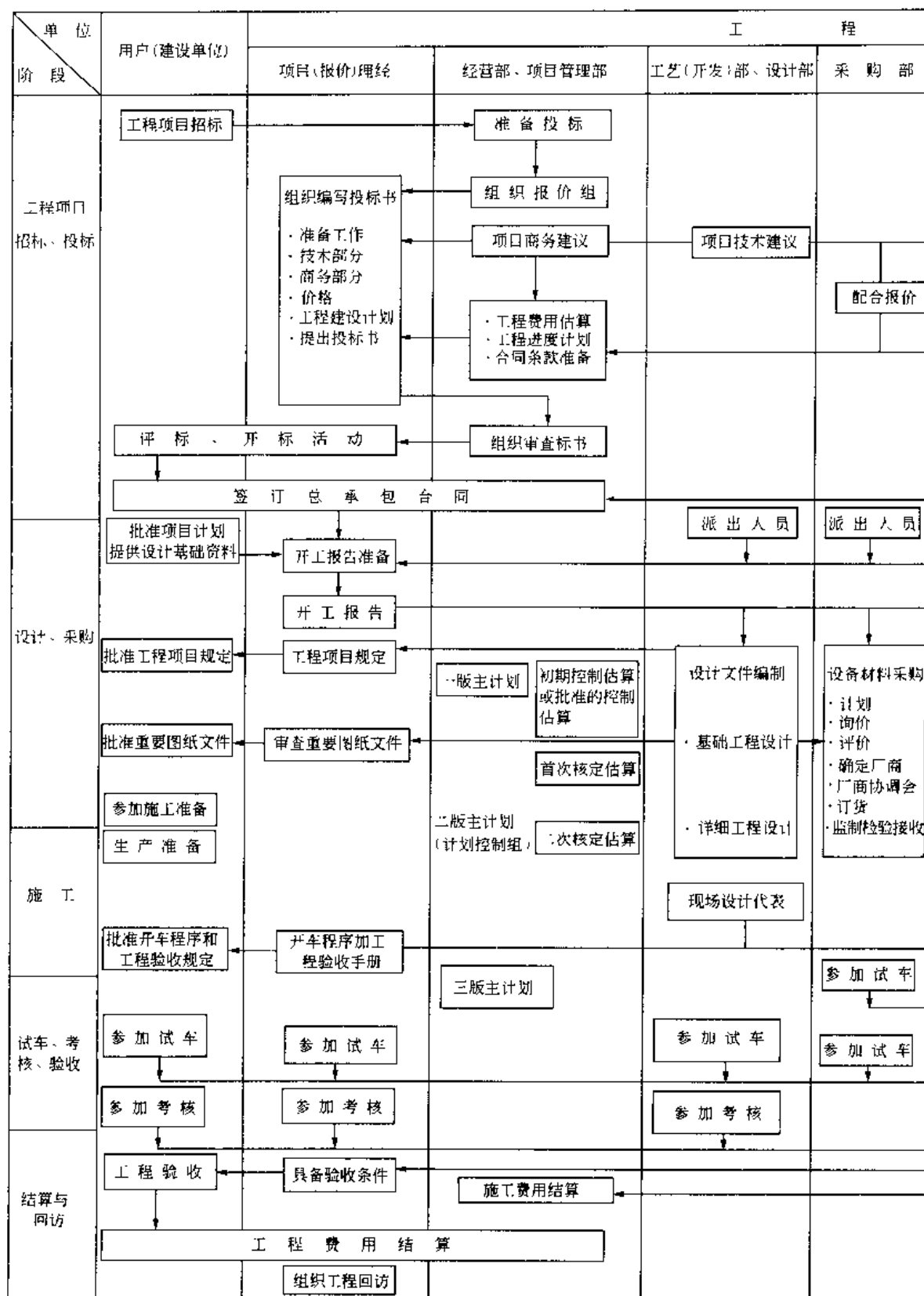
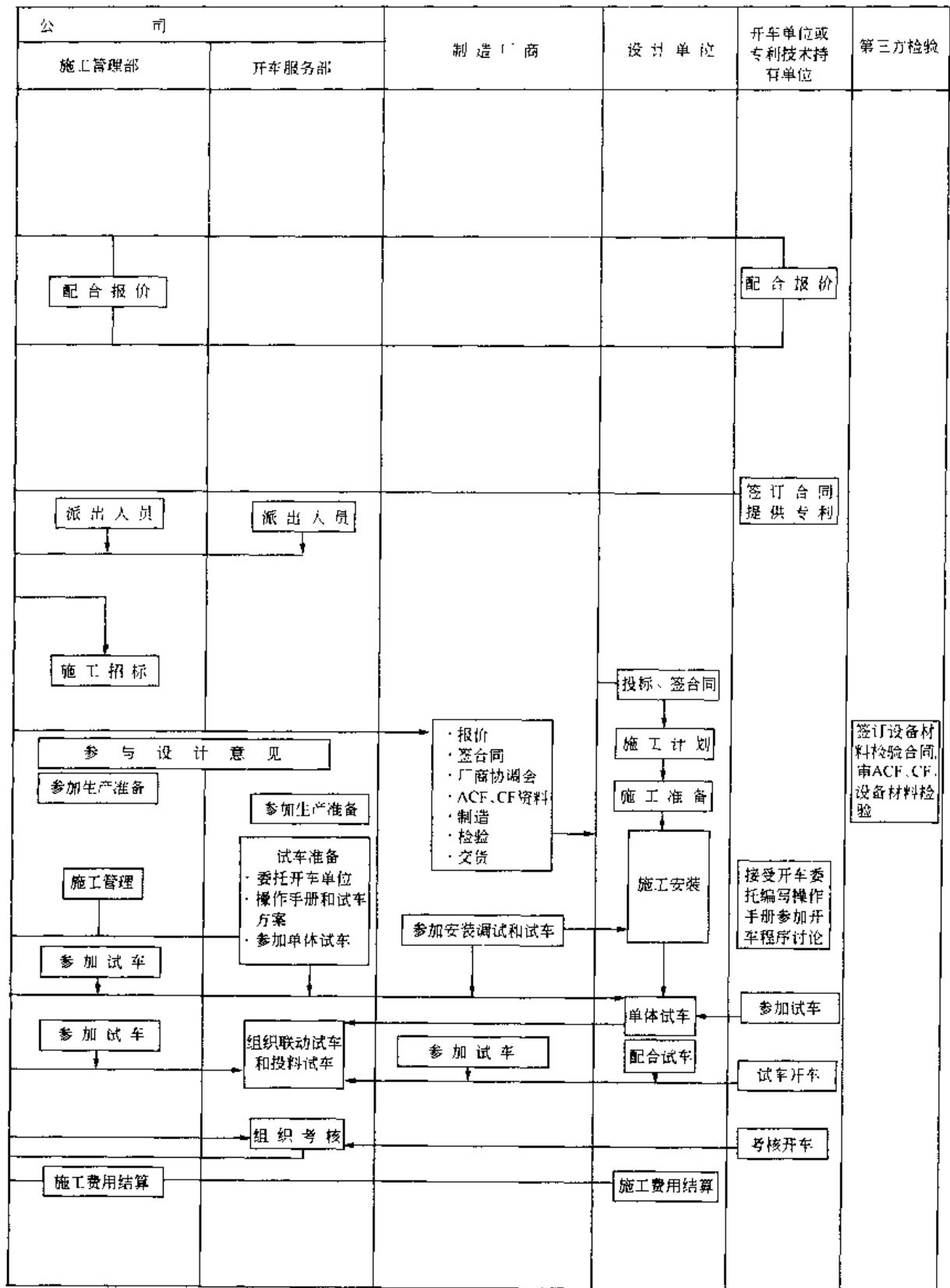


图 14.3 工程项目建



设总承包简要程序图

整性。

c. 投标(报价)书的技术部分和商务部分均要按照报价计划进行。当需要专利所有者对投标进行合作时,上述部门要协助项目报价经理做好组织和协调工作。

③ 估算项目价格。首先由项目控制室计划工程师、费用估算师分别组织编制工程项目人工时定额及投资估算,而后,项目报价经理会同有关人员根据项目招标(询价)书的内容、报价估算类型、设备材料市场状况、施工分包、技术专利费、公司人工时消耗预测,以及现阶段经营策略、投标竞争力等因素综合确定项目费用估算。在工作进程中由项目控制室、工艺(开发)部、设计部、采购部、施工管理部、专利所有者配合进行。

④ 制订工程项目建设总承包的预计实施计划。这项工作主要由项目控制室派出计划负责人(一般即是将来合同生效后的计划工程师),根据项目招标(询价)书的内容、设计、采购、施工周期等统筹规划,提出工程项目建设总承包的预计实施计划。

⑤ 完成投标(报价)书。项目报价经理组织项目报价组的其他成员,根据招标书的要求,对来自各方面的报价基础资料进行综合分析,参照投标书和合同的典型内容编制投标书和合同条款并审查合同附件,将编制的技术部分和商务部分汇总成一份完整的工程项目投标(报价)书。

(5) 投标(报价)书的批准和发送

报价经理组织项目报价组编制完成的投标(报价)书,应参照《报价经理在报价及估算工作中的职责》和《报价及估算的审核规定》的要求,进行必要的各级审核签署,最后由公司分管副经理签署批准。

经批准后进行复制,并对标书着重检查以下内容后按规定发还招标单位:

- ① 加盖公司和公司经理的印鉴;
- ② 密封;
- ③ 标书寄达日期不应超过规定的开标日期。

(6) 参加评标定标活动

项目报价经理及经营部有关人员代表公司参加评标定标活动,并负责回答评标活动中评标部门的质疑,正确解释标书。

(7) 签订项目建设承包合同

工程项目中标后,公司委派项目经理(一般可由项目报价经理担任)。经营部代表公司在项目经理协助配合下,与发包方在一个月内签订承包合同。

如果工程项目采用了其他单位的技术(包括基础设计),应及时签订有关合同。

(8) 组织项目组编制项目计划

① 工程项目合同签订后,项目控制室派出估算师、费用控制工程师、工程会计师和计划工程师,设计部、采购部、施工管理部、开车服务部分别派出项目的设计经理、采购经理、施工经理和开车经理,在项目经理领导下,共同组成项目管理组,组织项目组人员开展工作。

② 由项目经理组织制订项目计划。

③ 批准项目计划。项目计划应分别经各有关部门和项目管理部认可并经公司分管副经理批准。

(9) 项目开工(报告)会议

项目开工会议由项目经理主持并作报告,公司分管副经理(对重大项目)、公司有关部门以及参加项目有关专业负责人出席。开工报告后,项目经理领导项目组全面开展工作。在设计和设备、材料采购阶段,以设计经理、采购经理为主,负责组织工程设计和设备材料订货、检验、催货工作。在施工阶段,以施工经理为主,设计代表和采购代表参加组成现场工作组,进行施工管理、检查、验收和现场技术服务等工作。在开车阶段,以开车经理为主,设计代表、施工代表参加组成开车组,组织、指导和协助用户进行开车和考核工作。

(10) 编制工程项目规定

项目开工报告之后,由项目经理主持编制工程项目规定。此规定经用户认可后,即作为控制项目范围、编制工程设计、工程估算、进度计划以及进行设备材料采购和签订施工分包合同的依据。

(11) 编制工程设计文件

① 工程设计文件的编制程序见有关规定。

② 工程设计阶段的计划管理。

a. 在项目开工报告之前,项目经理指导计划工程师,根据合同对工程项目建设进度的要求,制订项目主计划,并将其作为开工报告的一个重要附件。

b. 为了指导和控制设计、采购阶段工作的进度,设计经理指导计划工程师根据项目主计划,对各专业

设计工作进行详细分析和统筹安排,编制工程设计计划,设计每一阶段的后期允许对计划作适当的调整,但不得突破项目主计划所规定的进度。

(12) 工程设计阶段的工程费用管理

① 在项目开工报告之前,项目经理指导估算师及费用控制工程师根据合同价格对项目的各种费用进行了估算和初步分析,制定了工程费用控制总计划,并将其作为开工报告的一个重要附件。

② 工程设计阶段费用估算按《工程项目费用估算的编制办法》进行编制。费用控制的执行见《工程项目费用控制的实施》。为了对费用情况进行阶段性小结、预测和作为不同的用途,一般在设计过程中要对工程费用作若干次修正(见《工程项目费用控制概要》)。

(13) 工程设备、材料的采购

工程项目设备、材料的采购与工程设计文件的编制紧密相关。为了缩短建设的总周期,对于关键设备,在开工报告后应尽量提前采购。

① 项目开工报告后,采购经理配合计划工程师,根据项目主计划及设计计划编制采购计划,在执行采购计划过程中,采购经理应对采购工作进行监督和检查,必要时应及时修改计划并报项目经理。

② 项目设备、材料采购对外招标前,应根据设备、材料的类别,编制合格的供货厂商名单。必要时征求用户意见。

③ 向制造厂商发出招标邀请,询价书的准备和发送见有关工作程序的规定。设备、材料询价书分商务和技术两个部分。技术部分由设计部有关专业人员负责编制,设计经理审查认可;商务部分由采购经理负责组织编制,采购经理审查设计部提交的技术文件的完整性后,与商务部分合并组成询价文件,一并发往已经审查认可的厂商进行询价。

④ 投标评议。对厂商的报价资料进行综合评定,其中技术部分由设计人员评议,设计经理审查认可。商务部分由采购经理组织评议,并审查认可。

⑤ 确定合格厂商。经过询价、报价综合评议后,选择在技术、价格和交货日期等方面均较合适的厂商。

⑥ 召开厂商协调会。当有需要时,为了对制造厂设计和制造的主要设备尽可能取得更多的详细数据,同时与制造厂商定和澄清有关技术上和商务上的问题,可召开厂商协调会。会议由项目经理主持,采购经理组织设计部、采购部有关人员参加。技术部分由设计经理、商务部分由采购经理负责商谈。会议纪要经双方签署后,可作为订货合同的组成部分成附件。

⑦ 签订订货合同。经过技术评议、商务评议和厂商协调会,确定订货厂商后,采购经理代表公司与厂商签订订货合同。

⑧ 设备图纸资料的提供与认可。因为采购部是公司与供货厂商的联系部门,所以先期确认图纸资料(ACF)、最终确认图纸资料(CF)以及设计人员的审查意见,必须按计划通过采购部门递交。为了保证设计和制造的进度,采购经理负责组织设备图纸资料的催交工作。

⑨ 设备监制、检验与催货。对于采购的设备和材料,采购部应派人到工厂监制并参加检验和试验工作。对于有特殊要求的设备,在订货时应明确委托第三方检验。此外,采购部还应按供货计划,负责催货工作。

⑩ 运输。由采购部负责,也可以委托供货厂商负责办理设备、材料的托运工作,但应确保安全运到指定卸货地点。对于国内重大工程项目以及国外工程项目,采购部要配备专职人员,协助项目采购经理做好以下工作:

- a. 编制工程所需设备、材料运输计划。
- b. 编制运输规程,对运输路程、资料、包装等问题作出规定。
- c. 选择经济而又迅速的运输路线。
- d. 提供运输费用行情,作为对运输公司运输报价评价的参考。
- e. 处理特殊的运输问题

⑪ 设备材料接收。设备材料到达现场后,如由施工单位接收,应由采购部驻现场人员交付施工单位直接检查验收;如由公司接收,则由采购部驻现场人员检查、验收和保管。

(14) 编制施工工作计划

在项目总承包合同签订之后,施工经理必须根据合同的要求以及工程具体情况制订出一个周密的施工工作计划。此计划经项目经理批准和用户认可后,即作为进行工程分包和施工管理等活动的依据。

(15) 施工招标

① 招标文件的准备。在施工管理部的组织下,由施工经理按照规定的内容格式编写施工招标文件,标底的依据可根据工程进展情况而定。如属开口价合同,则以初期控制估算(ICE)为基础;如属固定价合同,则以批准的控制估算(IAC)为基础进行编制。当采用单项分包时,招标工作可以随着工程进展分期分

项进行,这样作可使标底的准确性比较高。

② 当具备招标条件后,在适当时候由施工经理负责组织招标活动,其内容包括:发布招标公告或通知;向投标单位介绍工程情况;组织投标单位勘察工程现场;解答投标者对招标文件的疑问;在投标单位递交投标书后按期开标、评标和定标。

③ 签订施工分包合同。通过招标确定中标施工单位后,施工经理配合经营部与中标方签订施工承包合同。

(16) 配合制订和审查施工计划

施工合同生效后,施工经理要进一步向施工单位介绍工程范围的具体细节、工程自然条件和经济条件,使之掌握气象条件、城市规划、材料供应、交通运输、供水、供电等详细情况和施工场地情况。配合施工单位按照工程项目主计划的要求制订施工计划,以及据此计划编制详细施工进度控制计划,同时结合设计要求制订施工质量保证程序和施工费用控制计划等。

(17) 施工准备

① 在施工经理配合下,设计经理组织人员到现场对设计图纸进行介绍和会审,通过这项工作使施工单位了解设计意图和对施工技术的要求,同时可进一步消除错误,提高设计质量。

② 对施工单位编制的施工方案或施工组织设计提出意见。

③ 注意工程的设备、材料到货情况,做到设备、材料落实。建筑三材要有一定的储备,以免影响施工进度。

④ 监督施工单位对施工机具、材料的准备以及施工力量的调配,为施工开工创造条件。

(18) 施工开工与施工管理

① 施工经理确认上述几项准备工作已经完成,具备施工条件,同时由施工单位提出开工要求,经项目经理同意后开始施工。

② 为了指导和控制施工阶段的进度,计划工程师在施工开工前必须提出第二版的工程项目主计划(或进度控制图),该计划是施工单位编制详细施工计划的依据。

③ 监督和检查施工单位认真执行国家颁布的技术规范和质量评定标准,同时坚持按图施工,施工单位不得随意修改设计。施工中如发现设计有错误或严重不合理时,应提请设计人员进行修改。

对隐蔽工程应在隐蔽前进行工程质量检验和验收。要正式进行验收和工程质量评定,并做好隐蔽工程的书面验收记录和必要的地面(外部)标志。

④ 工程费用的首次核定估算(FCE)即作为施工费用控制的基本依据。费用控制工程师和工程会计师要协助施工单位编制和审查工程项目成本计划,必要时参加核算工程实际完成量及费用支出情况,对比检查分析各细项成本计划完成好坏的原因,掌握成本计划与实际的差异及发展趋势。

⑤ 施工管理部的合同管理人员要配合施工经理搞好施工分包合同管理工作。

(19) 试车准备和工程验收

① 编制试车程序和工程验收规定。为了使试车和验收工作能顺利地进行,项目经理应根据工程进度计划及实际进展情况,以及施工单位和用户意见,负责组织编制试车程序和工程验收规定。此规定与用户协商后,作为工程后期工作的依据。

② 生产准备。

a. 必要时开车经理协助用户提出工广人员配备、招工和培训计划,了解操作工培训质量情况,并协助用户对他们进行必要的考核。培训人员要参加安装工作,在试车中承担操作等任务。

b. 了解原材料、燃料、水、电、汽、气等外部供应条件和其他协作问题的落实情况。

c. 了解备品备件、化学物品、催化剂、润滑油等准备情况。

d. 了解管理组织机构以及有关管理制度、生产技术资料准备等情况。

③ 试车准备及试车。

a. 开车经理根据需要,进行技术指导,协助用户联系和委托开车单位。

b. 开车经理或接受开车委托的单位根据工艺(开发)部或设计部提供的操作原则编制操作手册,有时也可由工艺人员(包括专利持有者)编制。

c. 用户负责准备试车的有关文件(包括岗位操作法、操作记录、分析检验、报表等)以及试车所需的原材料、燃料、化学物品及润滑油等。

d. 由施工单位组织单体(机)试车,施工管理部、开车服务部、制造厂商及用户参加。单体试车方案由施工管理部提出,有时也可由制造厂商提出。

e. 开车服务部或受委托的开车单位负责制订联动试车和投料试车方案。由用户、开车服务部和开车单

位共同组织联动试车和投料试车,并由施工单位、制造厂商、施工管理部、工艺(开发)部、设计部和采购部参加。

f. 开车经理应注意了解和查问试车中的安全防护工作是否落实和有效可靠。

④ 考核验收

a. 考核验收一般分为两个阶段:单项工程验收和全工程验收。在全工程验收时,对已经验收过的单项工程原则上不再办理验收手续。

b. 开车单位在技术上负责联动试车和投料试车的操作。操作方案需经开车服务部、用户及开车单位等组成的试车小组认可。

c. 考核。投料试车后的考核方案由开车经理和用户共同编制,考核工作由开车服务部配合用户共同组织进行。

d. 整个工程项目达到考核验收标准,各项指标达到合同的要求,可以交付使用时,由上级主管机关或用户组织验收(试生产验收)。

e. 验收工作的内容包括基建形成的固定资产移交和基建项目有关的技术档案的移交,以及编制基建项目的竣工决算,项目管理组应做好相应的组织工作。

(20) 工程结算

当工程项目移交用户使用后,项目经理组织工程会计师和有关财务人员做好工程费用结算工作。

(21) 总结及回访

工程项目验收后,应按照“项目完工报告”文件要求,编写项目完工报告。工程项目投产后,项目经理或设计经理要组织有关人员进行回访。倾听用户的意见,做好售后服务工作,同时总结经验,吸取教训,不断提高技术水平和工程项目建设水平。

14.3 项目管理和控制

14.3.1 概述

工程建设项目的管理从广义上理解,包括规划、可行性研究、询价报价、合同谈判及签约、设计、采购、施工、开车、考核验收和项目的后评估。这里所指的项目管理,主要是指项目合同签订之后的设计、采购、施工、开车和验收这几个过程的管理。

工程公司的项目管理从过程上定义,包括报价、合同谈判、设计、采购、施工、开车、考核验收以及售后服务全过程的管理。从内容和目标上定义,包括上述全过程的进度、费用、质量和数据的管理和控制。

项目管理是工程公司管理工作的核心。工程公司内部的组织机构、专业设置、基础工作、规章制度、质量管理、计算机装备、人员培训等方面,都应以提高项目管理水平为出发点。

一个工程公司的项目管理水平基本上代表该公司的整体水平。考察一个工程公司的水平也往往从该公司的项目实施绩效中作出评价。

14.3.2 项目管理和控制的理论基础

建设工程项目管理涉及的面很广,内容很多,也很庞杂。随着社会经济和技术的发展,建设工程项目的规模越来越大,工程越来越复杂,牵涉的面也越来越广。就工程公司对一个具体项目的管理而言,包括组织、人员、资金、财务、计划、进度、设备、材料、质量、成本、安全、信息、环境、设计、采购、施工、开车、考核和验收等内容。这些内容虽然错综复杂,但它们之间是相互联系、相互制约、具有内在规律的,把这些内容的要素合理地进行组织和管理,就能有效地达到建设工程项目管理和控制的整体目的。传统的建设工程项目管理主要是依赖于负责人的经验和能力,各项管理内容是分割的、孤立的、静态的。近代建设工程项目因规模大,对技术、质量以及项目管理水平的要求也更高,这就迫使人们开发和应用现代科学成果和技术手段。建设工程项目管理目前还不能说已经形成了一个完善的科学体系,然而,鉴于建设工程项目管理在经济活动中的广泛性和重要性,学术界和工程建设界对于项目的研究已愈来愈广泛和深入。从发表的学术研究成果和建设工程项目管理实践中提出的理论和方法来看,以信息论、控制论和系统工程学为理论基础的现代管理方法作为建设工程项目管理的主要发展方向,已被越来越多的人所接受。

本章介绍的项目管理和项目控制方法,就是把一个建设工程项目作为由多个可互相区别、互相联系又互相作用的要素所组成,处于运动状态,在一定的环境之中,为达到整体目的而存在的系统工程来考虑的。

① 系统工程学在项目管理和控制中的应用可归纳如下。

a. 通过定义、综合、分析、设计、试验和评价等的反复迭代过程,将工程要求转换成对系统性能参数和系统技术状态的描述。

b. 综合有关的技术参数,确保所有物理功能和程序接口之间的协调和兼容性,在一定程度上使整个系

统的确认和设计达到最佳状态。

c. 将可靠性、维修性、安全性、经济性、能力、人的因素和其他类似因素综合到整个工程之中, 使费用、进度、质量和技术性能达到整体目标。

② 控制论在项目管理和控制中的应用可归纳为:

计划 + 监督 + 纠正措施 = 控制

进度表 + 监督 + 纠正措施 = 进度控制

控制论在项目管理和控制中的应用见图 14.4。

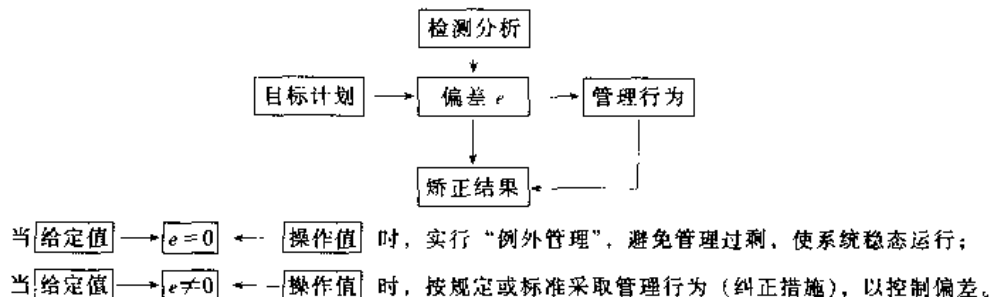


图 14.4 控制论在项目管理和控制中的应用

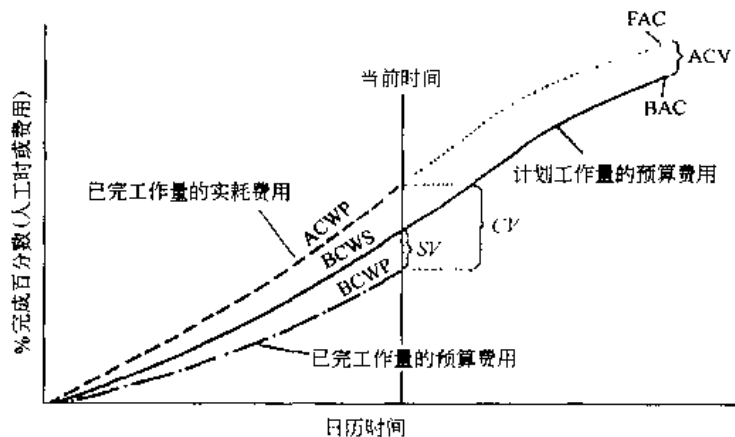
③ 信息论在项目管理和控制中的应用可归纳如下:

- 严格和严密的数据管理;
- 设计、采购、施工过程中的电子数据传输。

14.3.3 项目费用/进度综合控制

(1) 赢得值原理

赢得值原理 (EVC: earned value concept) 可以用一幅由三条曲线组成的图形来说明 (见图 14.5)。



$$CV = BCWP - ACWP$$

0 符合预算, + 低于预算, - 超预算

$$SV = BCWP - BCWS$$

0 符合进度, + 进度提前, - 进度拖后

$$CPI = BCWP / ACWP$$

1 符合预算, >1 低于预算, <1 超预算

$$SPI = BCWP / BCWS$$

1 符合进度, >1 进度提前, <1 进度拖后

图 14.5 赢得值原理图

图中的横坐标是项目实施的日历时间, 纵坐标是项目实施过程中消耗的资源。其计量单位, 在工作分解结构 (WBS) 底层统计时, 可以是人工时、工程量或金额, 但在集合到整个项目时, 必须转换为费用 (金额)。纵坐标也可以用百分数来表示。

第一条曲线叫做 BCWS (budgeted cost of the work scheduled) 曲线, 即计划工作量的预算值曲线, 简称计划值曲线。BCWS 曲线是综合进度计划和预算费用后得出的。它的含义是将项目的计划消耗资源预算, 包括全部费用要素 (如人工时、设备材料和其他费用等), 在计划的周期内按月进行分配, 然后逐月累加, 即生成整个项目的 BCWS 曲线。这条曲线是项目控制的基准曲线 (baseline), 是在项目开始后用批准的控制估算值建立的。

第二条曲线叫做 BCWP (budgeted cost of the work performed) 曲线, 即已完工作量的预算值曲线, 亦称

赢得值曲线。BCWP曲线的含义是按月统计已完工作量,并将此已完工作量的值乘以预算单价,逐月累加,即生成赢得值曲线。赢得值与实际消耗的人工时或实际消耗的费用无关,它是用预算值或单价来计算已完工作量所取得的实物进展的值,是测量项目实际进展所取得的效绩的尺度。

第三条曲线叫做ACWP (actual cost of the work performed) 曲线,即已完工作量的实际费用消耗曲线,简称实耗值曲线。ACWP的含义是对应已完工作量实际上消耗的费用,逐项记录实际消耗的费用并逐月累加,即可生成这条实耗值曲线。

费用/进度综合控制的BCWP和ACWP值应每月检测和报告一次。图中当前时间是指检测当月的时间。当前时间的BCWP和ACWP值是检测当月统计并累计得出的值。

通过图中BCWS、BCWP、ACWP三条曲线的对比,可以直观地综合反映项目费用和进度的进展情况。

将BCWP与BCWS作对比,由于两者均以预算值作为计算基准,因此两者的偏差即反映出项目进展的进度差异(SV):

$$SV = BCWP - BCWS$$

式中 $SV = 0$, 表示项目实际进度与计划进度相符 (on schedule); $SV > 0$, 表示进度提前 (ahead); $SV < 0$, 表示进度拖后 (behind)。

将ACWP与BCWP作对比,由于两者均以已完工作量作为计算基准,因此两者的偏差即反映出项目进展的费用差异(CV):

$$CV = ACWP - BCWS$$

式中 $CV = 0$, 表示实际消耗费用与预算费用相符 (on budget); $CV > 0$, 表示实际消耗费用低于预算 (under budget); $CV < 0$, 表示实际消耗费用超预算 (over budget)。

用赢得值原理进行项目的费用/进度综合控制,可以克服以往通常采用的进度和费用分开进行控制的缺点,即当从统计数字或图形中发现费用超支时,很难立即知道是由于费用消耗超出预算,还是由于进度提前的原因。因为有时由于进度提前,完成的工作量增大,也会出现当前的费用超支现象。相反,当从统计数字或图形中发现费用消耗低于预算时,也很难立即知道是由于费用节省还是进度拖延的缘故。因为有时进度拖延也会出现当前费用消耗低于预算的情况。

赢得值原理是20世纪70年代美国开发成功的。它首先在国防工程中应用并获得成功,以后推广到其他工业领域的项目管理。80年代世界上主要的工程公司均已采用赢得值原理作为项目管理和控制的准则,并做了大量的基础工作,完善了赢得值原理在项目管理和控制上的应用。由于赢得值原理在实际应用中的成功,国际工程承包业的一些业主出于其自身利益的考虑,在选择工程公司时,把能否运用赢得值原理进行项目管理和控制作为资格审查和能否中标的先决条件之一。90年代初,在项目管理领域中,世界上还没有出现能取代赢得值原理对项目进行费用/进度综合控制的其他新方法。

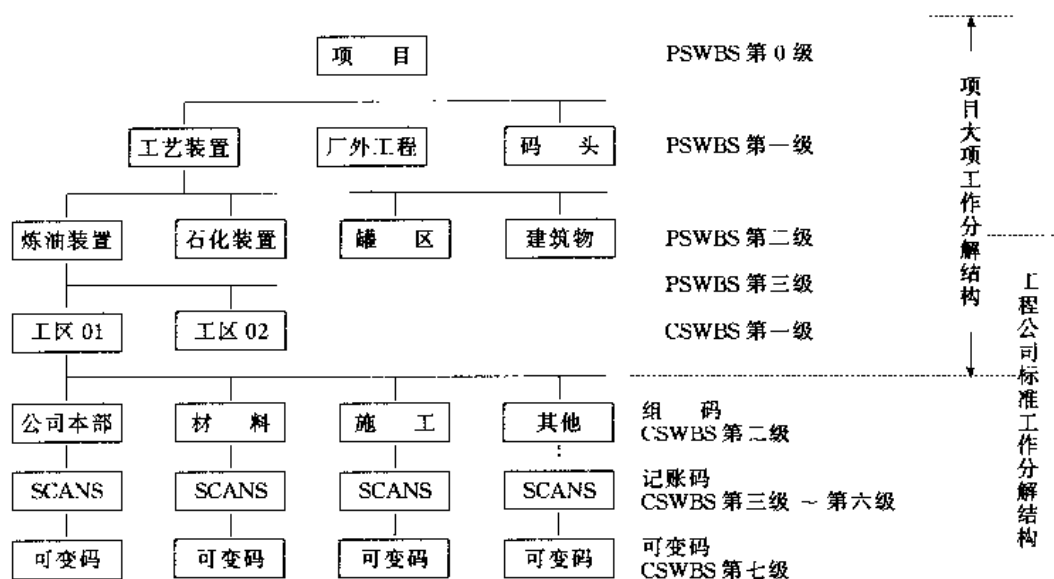
(2) 费用/进度综合控制的步骤

对工程项目进行费用/进度综合控制,按以下12个步骤进行操作:

- ① 明确项目任务,进行项目工作分解;
- ② 确定项目的代码和编码系统;
- ③ 确定项目组织分解结构(OBS);
- ④ 落实责任分工;
- ⑤ 编制进度计划;
- ⑥ 进行费用估算;
- ⑦ 建立执行效果测量基准曲线;
- ⑧ 对从第①步至第⑦步的工作成果进行审查和批准;
- ⑨ 测量赢得值;
- ⑩ 记录已完工作量的实际费用消耗;
- ⑪ 进行费用/进度差异分析和趋势预测;
- ⑫ 报告和监控。

(3) 项目工作分解结构(WBS)

项目的任务范围和分工通常在合同签订阶段就已谈判确定,并在合同及其附件中明确了。为了用赢得值原理进行项目的费用/进度综合控制,必须对项目的工作任务和费用要素进行分解。项目的工作分解是采用一种叫做工作分解结构(work breakdown structure,简称WBS)的方法来进行的。典型的项目工作分解结构见图14.6。



工作分解结构是将一个工程项目自上而下逐级分解，一直分解到便于进行进度安排、资源分配以及便于管理和统计的级别（层次）。

工作分解结构分两部分。上层部分叫做项目大项工作分解结构（project summary work breakdown structure, 简称 PSWBS）。它是把整个项目按级别划分为若干大项和单项，以便于进行管理和控制。例如一个大型石油化工项目，项目下面的第一级可分为工艺装置、公用及辅助工程、厂外工程等几大部分。第二级，再把工艺装置部分分解为各个独立的工艺装置；把公用及辅助工程部分分解为电站、供水系统、空压站等独立的单项；把厂外工程分解为铁路、码头、水厂等独立的单项。第三级，再把各个独立的装置或单项分解为工区或工号。项目大项工作分解结构可根据项目大小、复杂程度和业主要求进行分解。

WBS 的下层部分叫做工程公司标准工作分解结构（contractor's standard work breakdown structure, 简称 CSWBS）。它是工程公司为实现项目费用/进度综合控制而建立的标准工作分解模式，共分为七级。第一级与项目大项工作分解结构（PSWBS）的最低一级交叉。第二级是组码（group code）。为了便于管理，工程公司标准工作分解结构把组码这一级分为五类共十五个组码：

H 类——公司本部工作

H1——公司本部设计人员工资

H2——公司本部设计人员非工资

H3——公司本部管理人员工资

H4——公司本部管理人员非工资

D 类——设备材料

D1——设备直接费用

D2——散装材料直接费用

D3——设备材料相关费用

D4——分包合同费用

S 类——施工

S1——施工劳力工资

S2——施工辅助费用（辅材、机具、间接费、税金等）

S3——施工管理人员工资

S4——施工管理人员非工资

T 类——开车服务

T1——开车人员工资

T2——开车人员非工资

O1——其他费用

项目的其他费用（O1）往往不能分解到工区，有时也不能分解到装置，而是需按项目记账，因此这个

组码往往要挂到项目一级 (即 PSWBS0 级)。

这样划分组码的好处是与通常的合同内容相一致。通常的合同内容为: 设计, 设计和采购, 设计、采购和施工, 只承包施工四类。每类合同可以选择相应的组码进行项目编号和控制。这样划分组码也便于计划、统计和管理, 有助于一旦在项目实施过程中出现费用和进度的偏差时, 能及时地发现究竟在哪里出了问题, 便于找出原因和采取补救措施。

第三至六级是标准分类记账码 (standard code of account numbers, 简称 SCAN), 用四位字母或数字表示。记账码在组码下面, 代表一项账目。各个组码下面 SCAN 的分类和设置, 根据组码自身的属性不同而有所区别。例如组码 H1 和 S1 基本上是按专业划分的; 组码 D1 和 I2 则是按标准的设备类别和材料类别划分的。因此, 不是所有的标准分类记账码都需要分解到 SCAN 的第四级 (即 CSWBS 的第六级), 可根据 SCAN 的属性只分解到它的第三级、第二级或第一级。

第七级是可变码 (variable code)。可变码由多种代码组成, 接在 SCAN 后面, 代表各种不同意义。例如工作包代码接在 SCAN 之后代表某种活动内容; 材料代码接在 SCAN 之后代表某种规格的材料等等。可变码不多于 8 位, 可根据需要选择使用。

上述工作分解结构和编码的举例见表 14.1。

表 14.1 工作分解结构和编码举例

项目号 (4 位)	装置号 (2 位)	工区号 (2 位)	组码 (2 位)	记账码 (4 位)	可变码 (选择使用) (不多于 8 位)
9301	01	01	H1	E311	EA04—01 (工作包)—(工作项)

工程公司标准工作分解结构 (CSWBS) 是预先设计好并存储于计算机系统之中的。只有把项目的全部工作任务和费用要素按工程公司标准工作分解结构进行分解, 项目的费用/进度综合控制才能进行。因此, WBS 是用赢得值原理进行项目费用/进度综合控制的基础。一旦项目中标, 项目经理就要根据合同规定的工作范围和工程公司标准工作分解结构, 用计算机手段剪裁编制合同项目的工作分解结构。由于这个时候项目才刚开始实施, 还不可能分解到工作包和工作项的深度, 因此项目经理先将项目分解到 SCAN 的深度。工作包和工作项的分解工作是由专业负责人来完成的。

(4) 项目代码和编码系统

为了对项目实行有效的控制, 需要制定一套相互协调而又符合逻辑的代码和编码系统。每个单项代码代表一个标识符, 可供计算机数据库作存储、取出、修改和检索之用。这种单项代码在项目控制系统中可分别用来表示工作分解结构 (WBS) 中的级别、工作任务类型、工作包、费用的信息数据以及各类文件和报表等。各种代码的适当组合, 即成为一组编码, 可以代表特定含义的综合信息。例如项目中的所有图纸、采购请购单、采买定单等, 都有各自的按一定规则组合的编码。

项目代码和编码的规则是由公司制定的。所有具体项目的代码和编码都必须遵守公司的代码和编码规则。项目费用/进度综合控制的第二个步骤, 就是要根据公司制定的代码和编码规则, 确定当前项目的代码和编码, 使项目实施过程中全部信息都具有确定的具唯一性的代码和编码, 以确保利用计算机手段对项目的费用/进度实行综合控制。

(5) 项目组织分解结构 (OBS)

工程公司常设的组织机构是为完成项目目标而设置的。公司组织机构的设置也可自上而下进行分解, 形成组织分解结构 (organizational breakdown structure, 简称 OBS)。本系统推荐按公司一部 (室)—专业三级进行分解。对公司的各部 (室) 和各专业都规定有固定和唯一的编码。因此, 整个工程公司形成一个完整的树状的组织分解结构系统。这样的组织分解结构有利于公司的管理和项目的管理。

具体项目的工作分解结构 (WBS) 确定之后, 项目经理应随即着手确定项目的组织分解结构 (OBS)。项目的组织分解结构是与项目的工作分解结构相对应的。合同中规定的每一项工作任务, 都应有相应的组织来负责完成。项目组织分解结构通常应分解到专业组一级, 以便与 WBS 中的标准分类记账码 (SCAN) 相对应 (参见图 14.7)。

工程公司的组织分解结构是完整的, 而项目组织分解结构是根据合同范围确定的。例如, 如果合同规定只承担设计任务, 则项目组织分解结构只包含设计部、室的有关专业。

(6) 项目责任分工矩阵

项目经理提出了具体项目的 WBS 和 OBS 之后, 应将 WBS 中各项工作任务落实到各专业部、室的各专业组, 并委派专业人员, 落实责任分工。然后确定项目实施组织的类型, 即集中办公或者不集中办公。

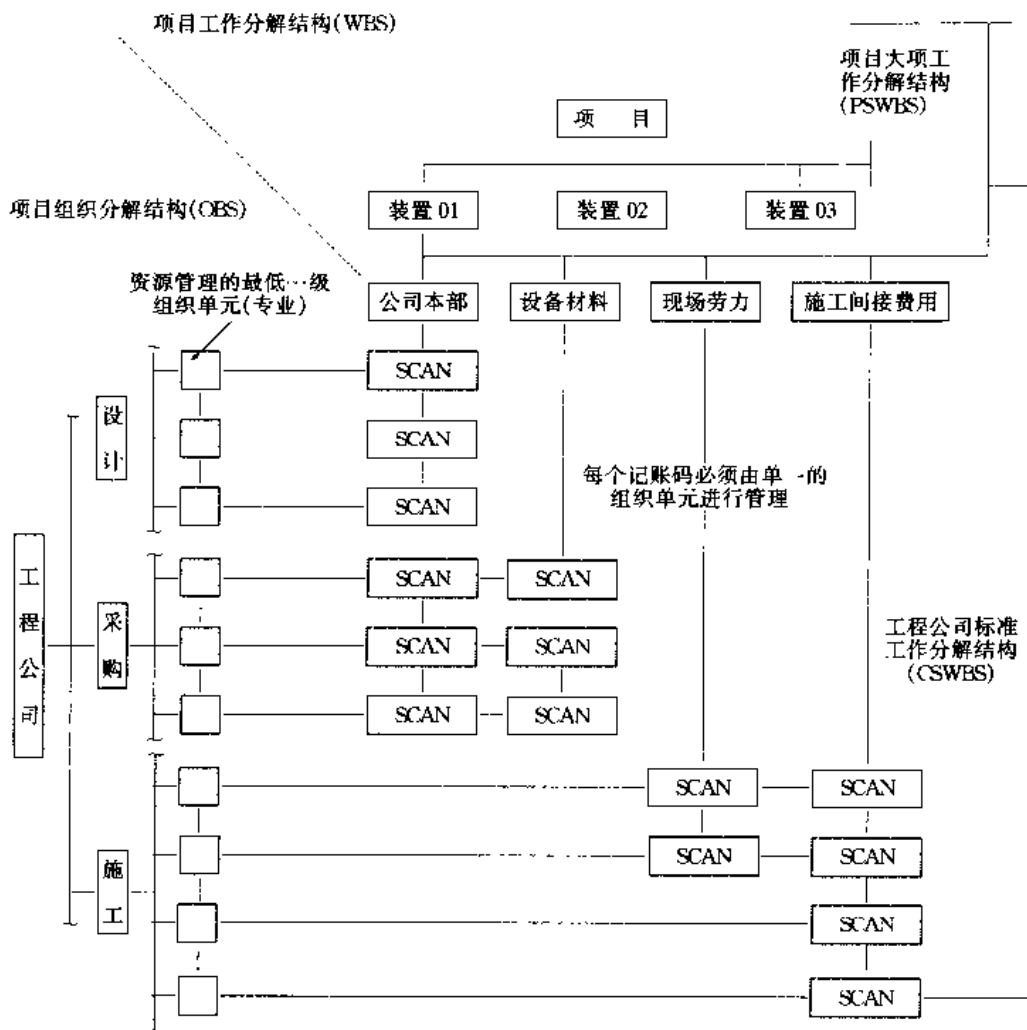


图 14.7 综合 WBS 和 OBS 责任分工矩阵

图 14.7 所示为综合 WBS 和 OBS 形成的责任分工矩阵。图中，纵向是 WBS 系列，横向是 OBS 系列。该图表明，WBS 中的每项工作任务（即 SCAN）都分别一一对应落实到 OBS 中的某一个专业组，使每项工作的安排既不遗漏，也不重复。

矩阵图中的各个交叉点就是项目管理和专业部、室管理相统一的管理控制点。也就是说，每个管理控制点所包含的工作任务，既是项目管理要完成的目标，也是专业部、室管理要完成的目标。而每个管理控制点具体的进度安排和资源分配是由该点的责任者（即专业负责人）进行的。所以，专业部、室的管理者也成了完成该项任务和控制人工时的管理者。这种矩阵式的责任关系，避免了我们常遇见的专业部、室把人派到项目组去之后就撒手不管的现象，也避免了不集中办公时项目经理控制不住项目进展的现象。

为了实现上述矩阵管理，组织分解结构 (OBS) 应分解到使 WBS 中的每一个记账码 (SCAN) 的工作任务都由一个独立的组织单元（专业组）来完成，并进行进度和资源的管理。

这种矩阵式的管理是国外工程公司从长期实践中总结出来的经验，是行之有效的。目前国际上先进的工程公司普遍采用这种管理模式。

(7) 项目进度计划

一个典型的项目通常要编制四至五个层次的进度计划（见图 14.8）。

① 第一层进度计划是为整个项目编制的，叫做项目总进度计划 (project master schedule)。其内容是用横道图方式将整个项目的主要装置和单项分别按设计、采购、施工和开车等阶段表明其综合的进度关系。它的功能是按合同要求协调和装置和单项的进度关系，并约束以下各层的进度计划。

② 第二层进度计划是分别按装置（或单项）编制的，叫做装置主进度计划 (project section master schedule)。其内容包括设计、采购、施工和开车等阶段中的里程碑和主要活动，这些里程碑和主要活动的进度，对上要符合项目总进度计划的要求，对下要约束以下各层次的进度计划。

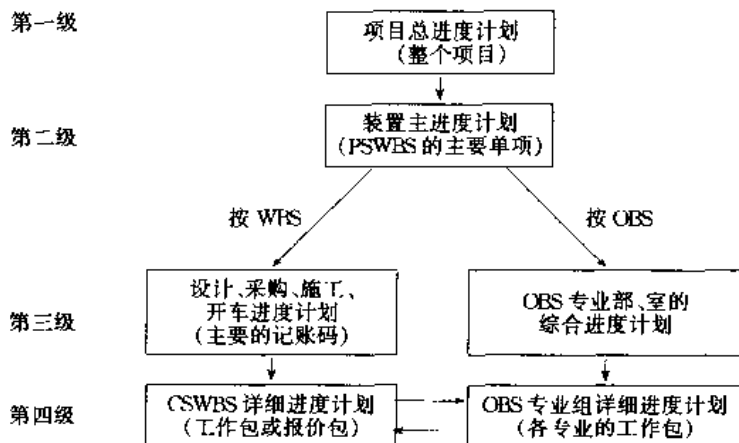


图 14.8 WBS 和 OBS 分层次的进度计划

装置主进度计划的编制，一般先分别编制初步的设计、采购、施工三项分进度计划。其中，通常是先编制初步的采购进度计划，从请购单提出开始，到设备、材料运抵施工现场为止。其次编制初步的施工进度计划。最后编制初步的设计进度计划。然后将这三项初步的进度计划综合起来，如果出现不能符合项目总进度计划或合同进度要求的情况，则要进行调整。相对来说，由于采购进度要受制造周期和第三方（如运输等）的约束，施工进度要受客观存在的建筑安装施工逻辑程序关系的制约，所以工程设计进度计划往往受到采购、施工进度的限制而要首先加以调整。

③ 第三层进度计划是以装置为单位，分别按设计、采购、施工和开车等阶段单独编制的，相应叫做装置设计进度计划、装置采购进度计划、装置施工进度计划和装置开车进度计划。为了实现用赢得值原理进行项目的费用/进度综合控制，第三层进度计划必须与项目的工作分解结构相一致。也就是说，必须按 WBS 中标准分类记账码（SCAN）来安排进度计划。设计、采购、施工和开车进度计划分别都应列出每个记账码，用横道图标出每个记账码的起止时间。为了掌握和控制各专业之间的条件衔接进度，应同时列出各专业关键工作包的进度计划。

由于设计记账码按专业划分，所以装置设计进度计划规定了各专业的的设计进度。采购记账码按设备、材料的种类划分，所以装置采购进度计划规定了设备、材料的采购进度。施工记账码按工种划分，所以装置施工进度计划规定了各工种的施工进度。

第三层进度计划还应根据项目的 WBS，编制与之相对应的 OBS 基本单元的综合进度计划，这样有利于从专业部、室的角度来平衡和管理各个项目的人力资源安排、进度执行情况和报告。

④ 第四层进度计划叫做详细进度计划。这是最基本的一层进度计划。这层进度计划已经落实到专业组，由专业负责人进行编制。即由每个专业按记账码各自分别编制一份进度计划，列出记账码所包含的各个工作包（work package），并标出每个工作包的起止日期。此计划以工作任务清单的形式下达。这层计划是项目管理和专业部、室管理矩阵的交叉点。专业组既对项目经理负责，也对专业部、室主任负责。专业组是进行进度管理、资源分配和执行效果测量的最基层的组织，因此这层计划应达到能进行资源分配的深度。专业组如果同时承担几个项目的任务，则应负责进行资源分配和调度，以保证各个项目的任务都能按项目进度的要求完成。如果人力资源不足，则应提请公司招聘临时雇员来解决。

第四层进度计划也应根据各项目的 WBS 编制与之相对应的 OBS 基本单元的综合详细进度计划，以便能从专业部、室的角度来平衡和管理各个项目的资源、进度执行情况和报告。

⑤ 第五层进度计划称做作业进度计划。WBS 中有的工作包需要进一步分解为工作项（work item），则对每一个工作项也应安排进度计划。其内容和形式与第四层详细进度计划相似，也需要列出该工作项的起止时间，并达到能进行资源分配的深度。

根据用赢得值原理进行项目的费用/进度综合控制的要求，以上各层次的进度计划相互之间有着制约和跟踪的关系。在项目实施过程中，如果产生影响进度的因素，一般应调整资源或采取其他措施来解决。只有在特殊情况下经过批准才允许调整进度计划。

项目进度计划中的装置主进度计划和装置设计进度计划、装置施工进度计划，均可采用网络技术编制相应的网络计划，并据此优化和调整横道图。装置主进度网络图具有装置里程碑进度计划的功能。装置设计进度网络图是包含装置设计全部专业和每个专业全部工作包的大网络，既反映了装置设计各专业之间的条件和时序关系，也反映了专业之间和专业内部各工作包之间的条件和时序关系；既可输出以专业为活动单元的装置设计进度网络图，也可输出以工作包为活动单元的专业设计进度网络图。

以上五个层次的进度计划是从费用/进度综合控制的需要提出的。在实际项目实施过程中, 还需要编制另外一些类型的进度计划, 例如项目的年度进度计划, 三月滚动计划, 三周滚动计划等。

(8) 项目费用估算

为了实现用赢得值原理进行工程项目的费用/进度综合控制, 项目的费用估算要按照 WBS 的组码、记账码和工作包逐项进行估算。这一点非常重要。估算的细目要与 WBS 的记账码和工作包一一对应, 这是以后形成 BCWS、BCWP 和 ACWP 三条曲线的基础。

根据项目实施的进程, 通常要做四次项目估算, 如图 14.9 所示。

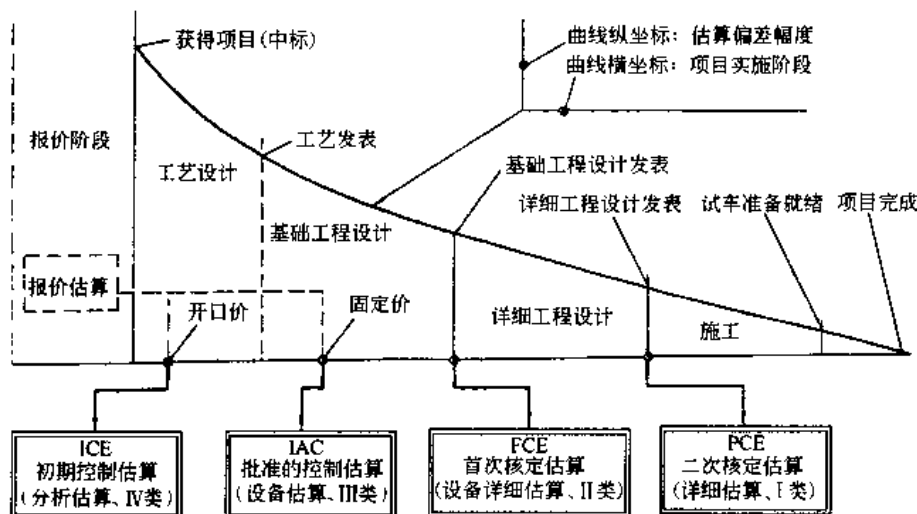


图 14.9 项目费用估算阶段和偏差幅度图

① 初期控制估算 (interim control estimate) 在项目合同签订之后的工艺设计阶段进行编制。初期控制估算采用分析估算法 (analysis estimate), 即根据项目的初步技术资料, 用历史数据、曲线、系数和统计学的方法进行估算。初期控制估算仅适用于开口价合同项目, 而且这类合同的报价估算也用分析估算法进行编制, 只是在进行初期控制估算时, 项目的工作范围 (project scope) 和技术资料比报价时更确切了。初期控制估算对工艺设计阶段和基础工程设计阶段前期起控制作用。

② 批准的控制估算 (initial approved cost) 在工艺发表以后、基础工程设计阶段的前期编制。批准的控制估算采用设备估算法 (equipment estimate) 进行编制。这时设备数据表已经确定, 可以对每台设备的费用进行估算; 对材料费用则仍然按系数或历史数据进行估算。对于固定价合同项目, 报价估算也用设备估算法进行编制。批准的控制估算对于开口价合同来说, 对基础工程设计阶段起控制作用; 对固定价合同来说, 则是唯一的控制估算。

③ 首次核定估算 (first check estimate) 在基础工程设计完成、管道平面设计图发表后编制。首次核定估算采用设备详细估算法 (defined equipment estimate) 进行编制。其中设备费用是根据设备报价的价格; 散装材料的数量除管道和油漆等少数几类外, 都是从图纸上统计得来的; 公司本部人工时、施工劳力和其他费用均用定额详细地进行估算。由于编制首次核定估算时重要的设计数据和设计图纸均已确定, 因此, 对固定价合同项目来说, 首次核定估算是对批准的控制估算的一次核对; 对开口价合同来说, 它就成了项目决定性的控制估算。

④ 二次核定估算 (production check estimate) 在详细工程设计完成后进行编制。二次核定估算采用详细估算法 (detailed estimate) 进行编制。这是一次十分详细的估算, 设备和材料的价格都是采买定单上的价格, 散装材料的数量则是从最终完成的设计图纸上统计得来的。二次核定估算的目的是为了更准确地预计项目的最终投资费用, 同时亦为施工阶段的费用控制提供基础。

14.3.4 工程公司的组织机构

(1) 机构设置的基本原则

- ① 为适应承担国外工程项目的需要, 本系统 (IPMS) 推荐国外工程公司机构设置的模式。
- ② 组织机构的设置应具备设计、采购、施工和开本的全部功能, 能完成工程建设总承包任务。
- ③ 有利于各类合同的项目管理。
- ④ 有利于工艺技术水平 and 工程技术水平的提高。
- ⑤ 工程公司设置的职能部门和专业部、室是公司常设的组织。它们是公司各个专业的技术中心, 负责专业的

基础工作和技术水平的提高。在项目实施过程中,从专业部、室派出专业人员,组成以项目经理为领导的临时性的项目组织。这样,项目管理即能实行专业部、室与项目组织的矩阵管理。

(2) 典型的工程公司组织机构图

图 14.10 所示为典型的工程公司组织机构图。图中仅列出与项目管理有直接关系的部、室。

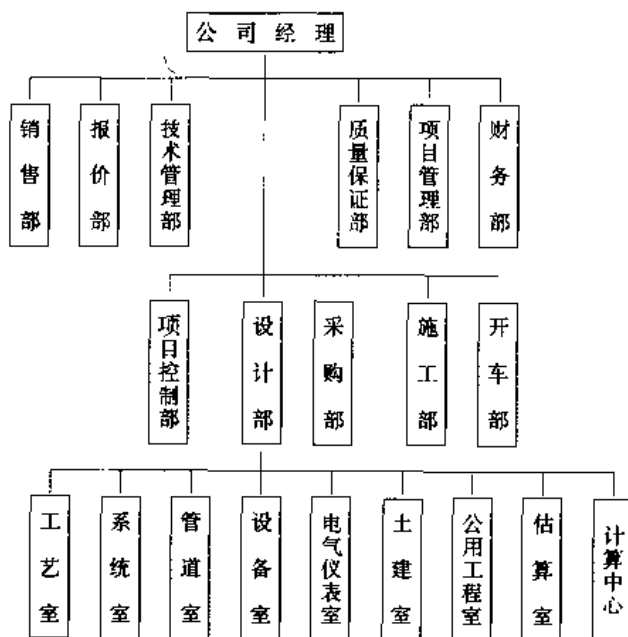


图 14.10 典型的工程公司组织机构图

注: 1. 公用工程室可以独立设置,也可以将有关专业并入相关室。

2. 概预算专业国外工程公司称估算专业,一般放在项目控制部作为一个专业组。

多数国外工程公司把估算专业放在项目控制部,电气专业与仪表专业合并为一个室,供热及水专业放在系统室,总图专业与布置专业合并,不单独设立公用工程室和估算室。从项目管理和控制的角度看,重点是专业设置要合理和完善,而部、室的设置可以比较灵活。图 14.10 中单独设立公用工程室和估算室是考虑到当前国内的实际情况,各工程公司可根据具体情况酌情调整。

14.3.5 项目管理工作程序

从责任关系上讲,项目管理是从合同生效,公司任命项目经理后开始的。合同生效之前,项目管理部门仅仅以参与者的身份,在销售部门的组织下,参加与报价和合同谈判有关的工作。项目管理的全过程就是全面执行合同的管理过程。

图 14.11 所示为项目管理全过程的主要内容和程序。

14.3.6 项目初始阶段的工作

14.3.6.1 项目初始阶段工作的内容和程序

项目初始阶段工作的内容和程序见图 14.12。

14.3.6.2 项目计划

项目计划按其内容和用途通常要分别编制项目管理计划和项目实施计划,它是项目经理在项目初始阶段要做的一件重要工作。

(1) 项目管理计划

① 项目管理计划编制说明

a. 项目管理计划在项目经理任命之后即着手编制,由项目经理亲自完成。

b. 项目管理计划是项目经理为执行项目合同,实现项目目标的总的打算,阐述项目经理的观点,提出他认为重要的问题。

c. 项目管理设计是公司内部文件,便于公司上层领导了解项目概况,初审项目执行的原则,了解需引起重视的关键问题。

d. 项目管理计划中的投资估算、人工时定额、人工时费率都是内部控制数据,可与合同或提给的数据不同。

e. 项目管理计划分送各有关上层领导,如销售部主任、项目管理部主任、分管销售的公司副经理、分管项目的公司副经理。

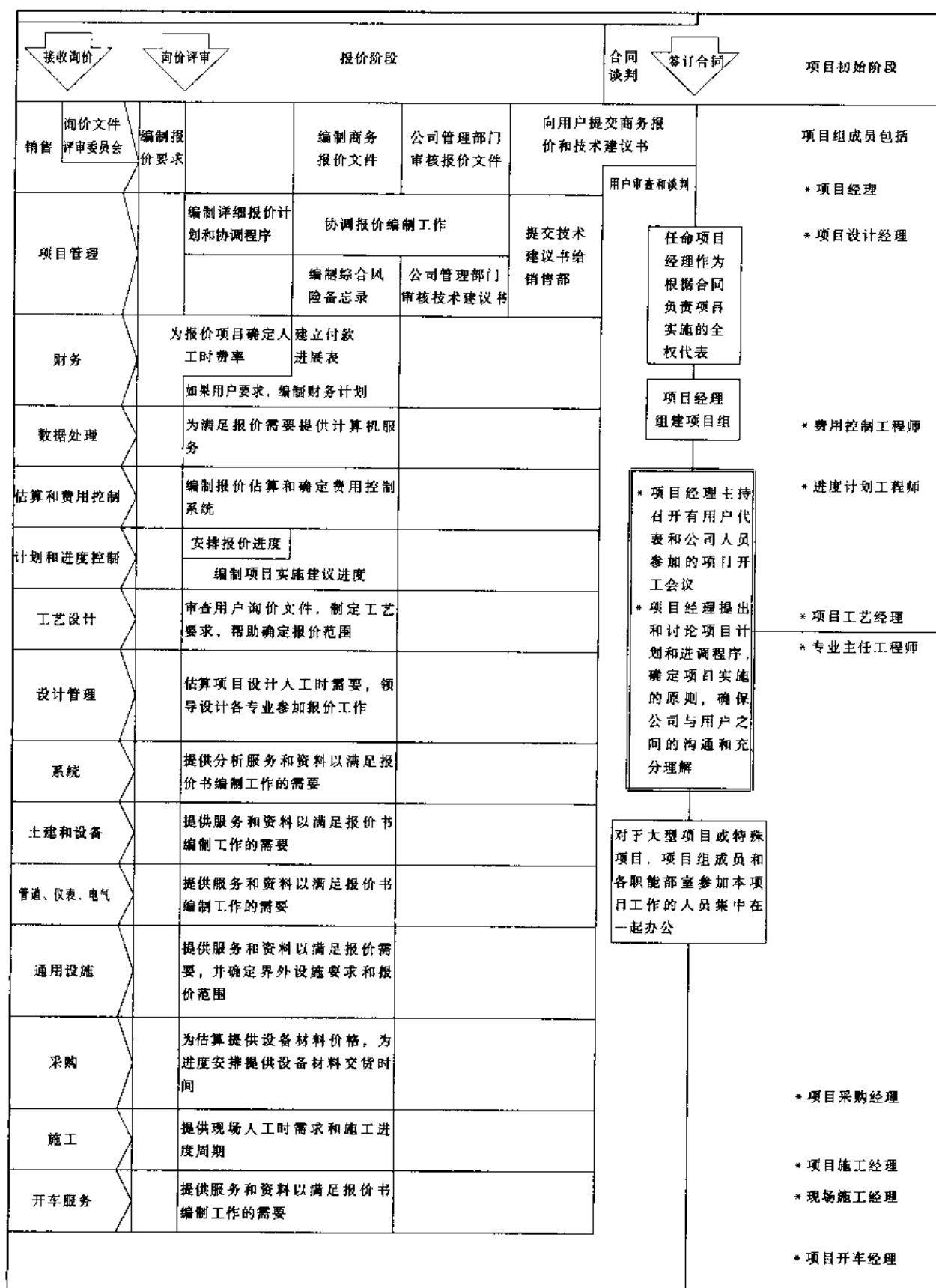
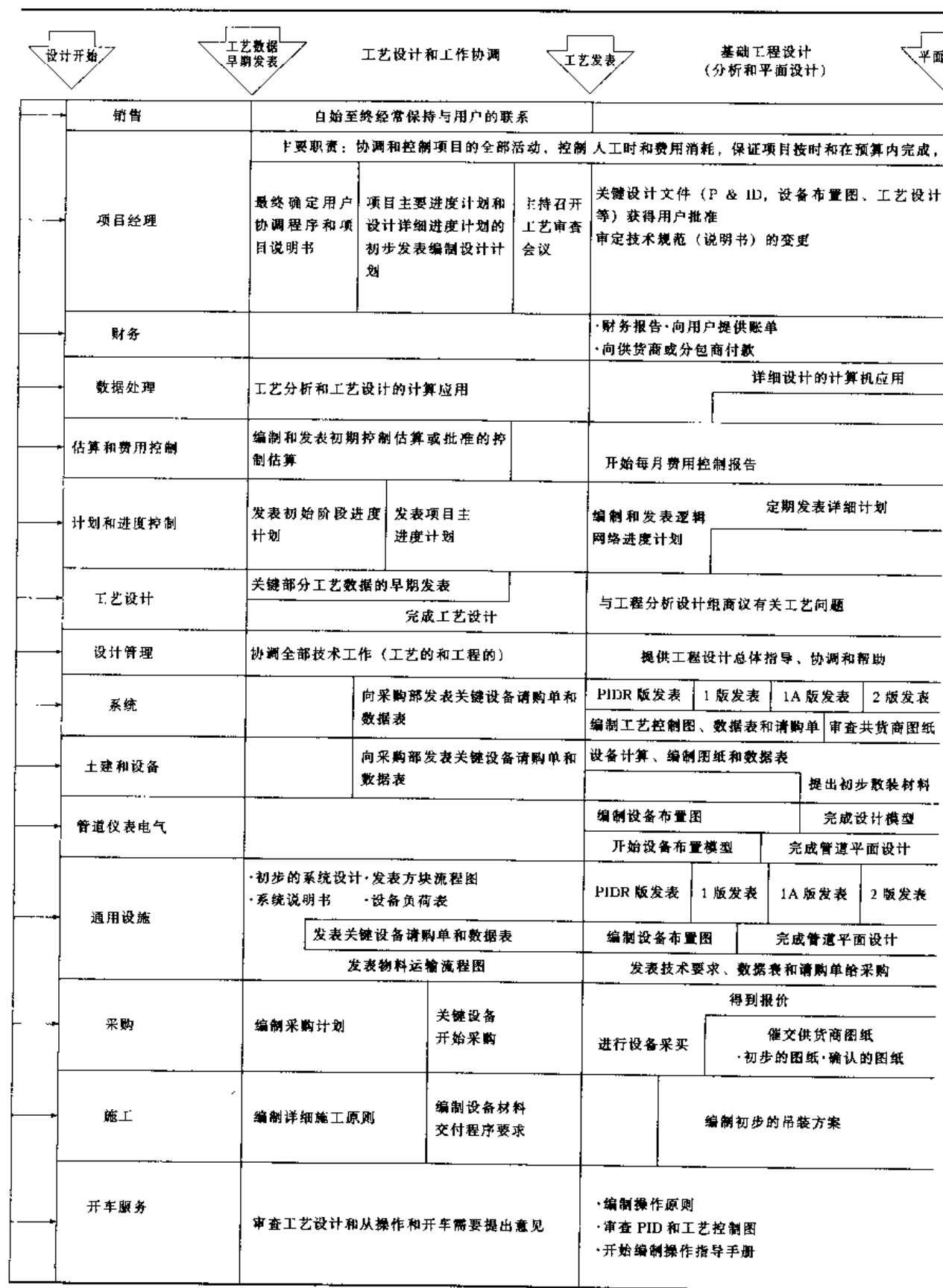


图 14.11 项目



管理工作程序

续图

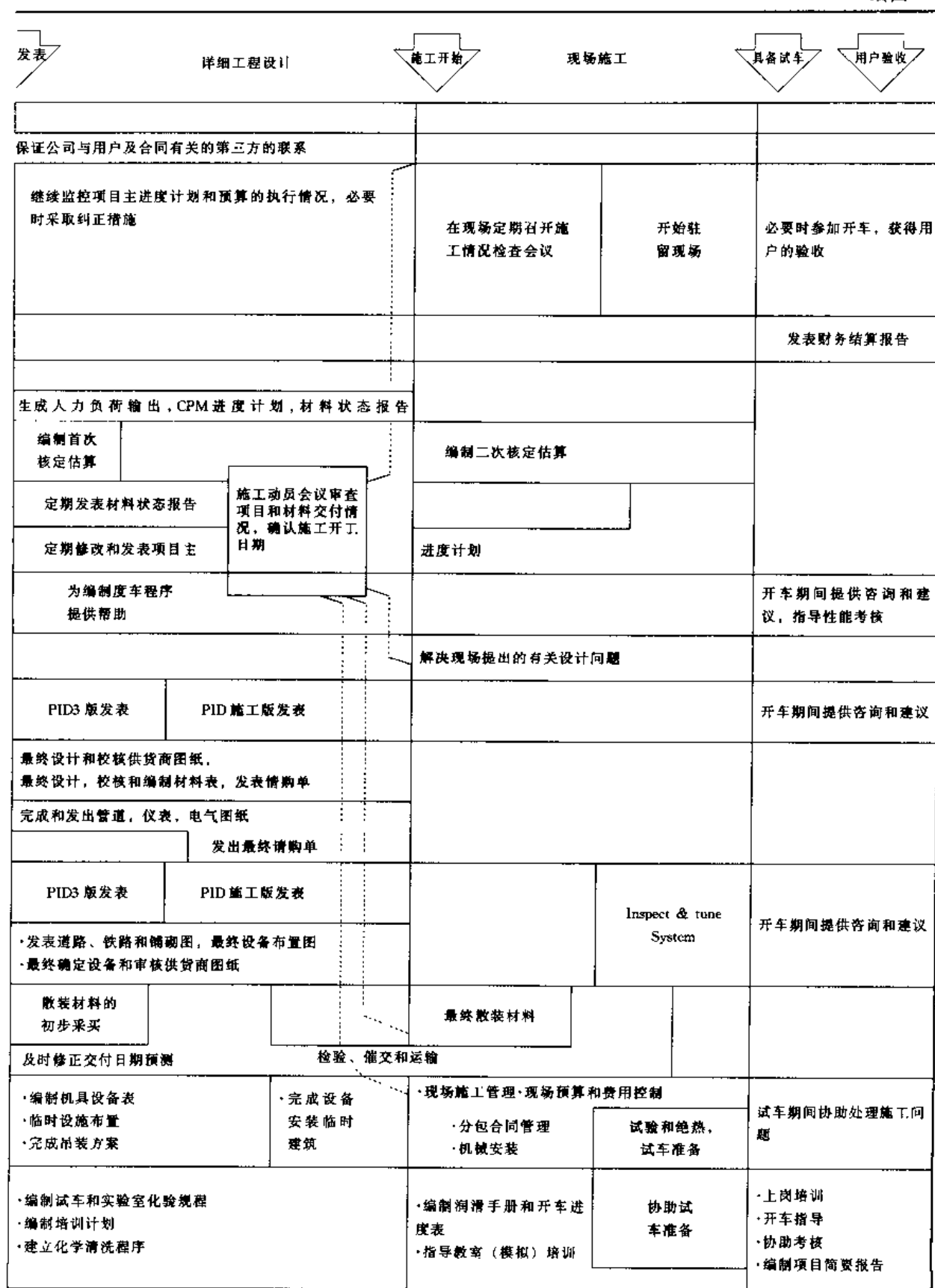


图 14.11 项目管理工作程序

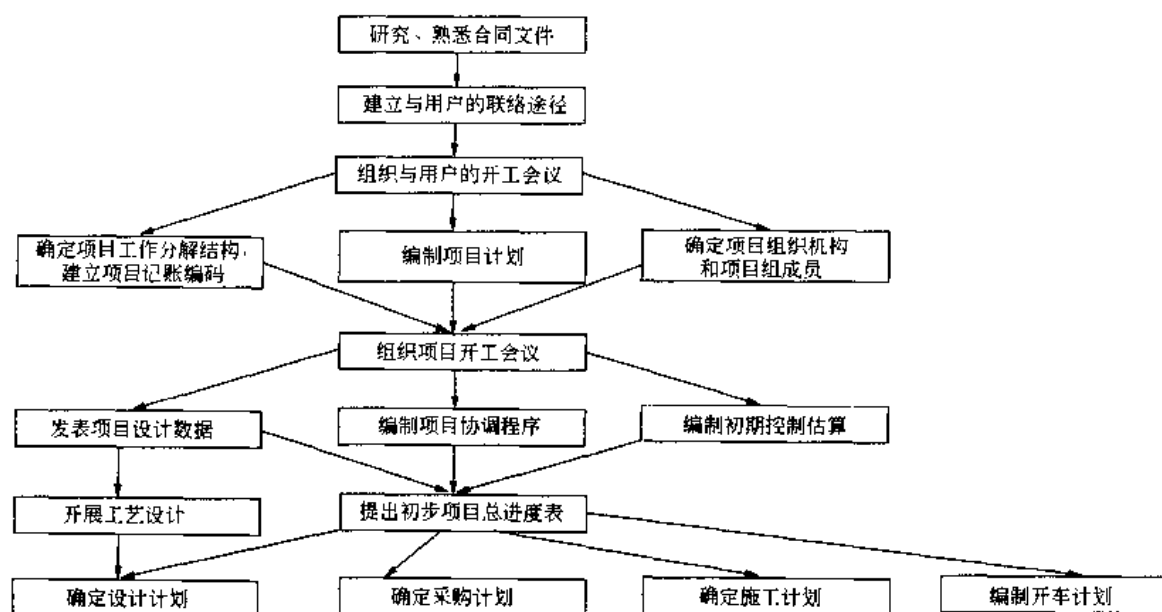


图 14.12 项目初始阶段工作的内容和程序

② 项目管理计划的主要内容

a. 概述：说明项目概况，与投标和合同生效有关的文件，合同规定的权利和义务，执行项目必要的条件等。

b. 技术方面：说明项目技术路线的先进性、可靠性，包括工艺特点、公司以往类似项目的经验、合同中提出的保证条件、技术保密范围、技术方面的潜在风险因素等。

c. 商务方面：说明出售价格与估算的比较，与费用有关的特殊问题，如专利工艺技术的保证条件、有关的潜在风险、非常规的合同条款等。

d. 管理：提出管理项目最好方式的建议，说明拟建立的项目组织机构，说明目前和今后重要的项目管理的活动。

e. 进度：对项目进度进行分析，包括关键控制点，特别是采购和施工的进度，指出项目进度中有风险的部分。

f. 费用控制：说明费用控制的方法和重点。

g. 提出对项目实施风险的评价，提出减少风险的建议和措施。

(2) 项目实施计划

① 项目实施计划编制说明

a. 项目实施计划在项目管理计划获批准后即组织编制，编制项目实施计划是项目初始阶段的重要工作内容。

b. 项目实施计划在项目经理领导下进行编制。在着手编制项目实施计划之前，项目经理应组织项目组的主要成员研究合同及有关文件，熟悉其内容、范围和要求。

c. 项目实施计划应贯彻经批准的项目管理计划的各项原则。

d. 项目实施计划需经用户审查认可。在公司内部项目实施计划即成为所有参加该项工程的工作人员的工作大纲，对用户来说，则成为配合和掌握工程公司该项目工作内容和步骤的基本资料。

② 项目实施计划的主要内容

a. 概述

- 项目简要介绍
- 项目范围（工程公司服务内容和用户服务内容）
- 合同类型（开口价、固定价或特殊条款合同）
- 需特别说明的责任和义务

b. 项目实施基本原则

- 项目的组织形式

- 项目的联络和协调程序
- 项目大项工作分解结构 (PSWBS)
- 备品备件问题
- 对模型的要求
- 对设计文件及图纸的要求
- 用户参加和确认的内容
- 项目文件使用的语言

c. 项目实施要点

- 设计工作计划要点
- 采购工作计划要点
- 施工工作计划要点
- 估算和费用控制要点
- 质量控制要点
- 进度安排原则
- 开车服务要点 (包括操作人员培训、试车、考核等)
- 报告制度
- 财务管理要点 (包括人工时消耗报告、用户付款方式等)
- 保险

d. 项目进度表 用表格形式列出项目实施的主要工作内容和步骤, 注明工作的起止日期和负责人。对用户来说, 该表则成为了解和配合工程公司工作内容和步骤的基本资料。

项目进度表应列出以下主要内容的工作进度:

- 收集设计和施工所需要的气象、交通和公用设施等基础资料;
- 收集地质、水文及地形资料, 提出测量和勘探工作进度;
- 了解建设现场的地方政策、法规以及劳动力情况, 并提出报告;
- 了解建设现场所在地区及其他地区分包单位的情况, 并提出报告;
- 了解有关设备和材料供货厂商的情况, 并提出报告;
- 编制项目开工报告;
- 编制项目规定;
- 编制基础工程设计和详细工程设计;
- 编制费用估算;
- 编制工程进度计划;
- 编制设备、材料采购计划;
- 提出施工计划;
- 编制财务计划;
- 取得建设许可证;
- 落实施工安装单位和招标工作;
- 三通一平现场准备工作;
- 建设施工用临时设施;
- 开始施工;
- 开始试车;
- 开始考核;
- 交付使用。

14.3.6.3 项目协调程序

(1) 项目协调程序的编制

- ① 项目协调程序是根据合同的分工和义务, 建立工程公司与用户之间联络和协调的程序文件。
- ② 项目协调程序在项目初始阶段由项目经理组织编制。
- ③ 项目协调程序经用户审查确认之后, 则成为项目实施过程中工程公司与用户之间工作联络的依据。

(2) 项目协调程序的主要内容

- ① 项目范围说明。
- ② 联络及管理程序:

- a. 建立工程公司和用户的通信代号;
- b. 工程公司和用户双方项目经理的姓名、地址、电传、电话和传真号码;
- c. 建立报告制度;
- d. 确定项目的变更程序;
- e. 确定项目工作分解结构 (WBS);
- f. 确定文档的记录和档案管理的原则。

③ 设计部分:

- a. 综述;
- b. 确定用户提供数据的内容和方法;
- c. 进一步说明工程公司与用户的工作分工;
- d. 列出设计中采用非常规标准的内容;
- e. 列出需经用户审查和批准的内容;
- f. 说明向用户和施工现场发送的图纸和文件的要求;
- g. 对制作模型的要求 (说明形式、用途和范围);
- h. 推荐备品备件及其采购的程序和要求;
- i. 明确设备、材料请购单的审查范围和程序。

④ 采购部分:

- a. 综述;
- b. 确定制造厂商名单及提交批准日期;
- c. 确定备品备件采购程序;
- d. 确定催交的责任范围和用户承担的内容;
- e. 确定用户参与检验的内容、程序和联络方式;
- f. 确定用户负责的运输工作内容、进口许可证办理的要求、职责等;
- g. 制造厂商图纸资料和数据的分发。

⑤ 现场施工:

- a. 现场施工组织管理, 用户的责任;
- b. 现场财务会计管理的规定;
- c. 现场施工的安全要求;
- d. 开工许可证的办理及责任分工。

⑥ 估算: 说明向用户发送估算的规定。

⑦ 会计: 说明付款单据的管理和结算程序。

⑧ 试车考核: 说明试车、培训、维修、考核验收的要求。

⑨ 附录。

(3) 设计阶段与用户的协调

设计阶段与用户的协调主要需考虑以下几方面的问题。

① 考虑用户参与的程度 合同类型不同, 用户参与管理的程序也不同。

对于开口价合同, 项目费用主要凭实际发生费用的单据支付, 因此, 用户参与管理的程度较深。

对于固定价承包合同, 则要限制用户参与的程度。除项目合同和项目协调程度规定的需由用户审查、批准的内容之外, 应考虑工程公司自主实施项目的主动性, 以利于实现项目的费用和进度控制。

② 催交用户应该提供的资料 及时地通过项目经理向用户索取设计所必需的建厂条件资料, 如水文、气象、地质、环保要求等资料。

按时提供需由用户审查批准的设计文件, 催促用户及时审查、评议、批准, 并按时将用户的审查意见返回给设计部门。

③ 加强与用户代表的信息沟通 在设计阶段, 用户往往派遣用户代表在工程公司本部办公, 以加强用户与工程公司之间的联络和沟通。一般情况下, 与用户的联络是项目经理的职责, 但在设计阶段的日常交往和沟通中, 有关设计问题往往由设计经理直接与用户代表联络。对于重大问题, 需事先经项目经理批准, 或事后向项目经理报告。

14.3.6.4 用户提供的项目基础资料

(1) 建厂地区基础资料

• 气象资料

• 工程地质资料

- 水文地质资料
- 地形图
- (2) 主要原材料及动力供应协议
 - 主要原材料供应协议及分析数据
 - 动力供应协议 (供电协议、供汽协议等)
- (3) 协作条件
 - 运输协议
 - 污水排放协议
 - 消防协作条件
- (4) 建厂当地政府批准的报告
 - 项目可行性研究报告及其附件
 - 环境影响报告
- (5) 当地环保、卫生部门对三废排放标准的意见
- (6) 产品和副产品的销售协议
- (7) 地方适用的定额指标 (劳动力价格等)
- 地震烈度
- 人文资料, 厂区内和周围的居民情况
- 燃料供应协议
- 供水协议
- 附近地区机、电、仪修配协作情况
- 地方建筑材料供应协议
- 建厂地区通讯协作条件
- 厂址选择报告
- 征地报告

14.3.7 项目管理的组织机构

工程公司承担的每一个项目都要组建一个以项目经理为领导的项目管理组织。这个组织是为有效地实现项目目标而组建的。项目管理的组织机构要保证项目的各项任务能有效地按合同规定的指标按期完成。项目管理组织机构中各岗位的职责分工应是明确的。在项目实施过程中, 根据项目的大小和复杂程度, 相近岗位的职责可以互相兼管, 但是每个岗位的功能和职责必须有责任明确的成员承担并负责。

图 14.13 为典型的项目管理组织机构。

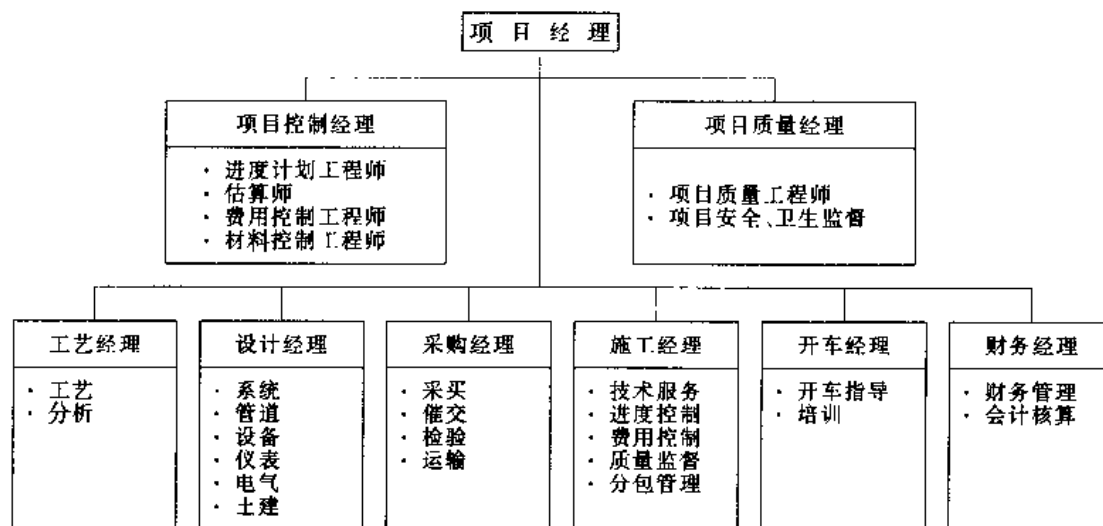


图 14.13 典型的项目管理组织机构

14.3.8 项目矩阵管理方式说明

项目组织是为实现具体项目的目标而组建的。从某种意义上说, 项目组织是临时性的, 其使命期为合同签订至合同任务完成或合同终止。项目管理组织的成员是从公司各职能部门或专业部、室中委派的。

公司的职能部门或专业部、室是公司的常设组织, 是各类管理人员和专业人员集中的部门和技术中心, 负责开发、总结和修订各类项目的程序、标准和方法。

项目组成员应向项目经理报告项目执行的情况, 同时向原属职能部门或专业部、室报告质量、标准和方法的执行情况。

职能部门或专业部、室的管理者应负责各个项目的人力资源的分派和管理, 以保证各个项目的进度都能按项目的要求完成。如果出现人力资源不足, 应报请公司人事部门临时聘用人员, 以满足项目实施的需要。

根据项目的规模大小、复杂程度和用户意见等因素, 项目组的成员有集中在一起办公和不集中在一起办公两种方式。集中在一起办公的好处, 是便于各专业之间及时和准确地沟通, 使项目组成员能集中精力致力于该项目的工作, 以提高效率。有的项目也可根据实际情况采取集中和不集中相结合的方式, 即在关键阶段集中, 一般实施阶段不集中。集中办公与不集中办公要从发挥矩阵管理的优越性出发, 并根据项目的实际情

况确定。集中办公的地点应配备必要的计算机辅助设计终端、文字处理终端和复印设备,并能放置模型,必要时还要为用户提供办公室。

所谓矩阵管理,实质上是指项目管理和专业职能部、室管理的矩阵关系。无论是集中办公或不集中办公,项目管理与专业职能部、室管理之间的矩阵责任关系都是不变的。

项目组成员的人事关系、工资关系、培训和考核等均归原所属专业职能部、室管理。项目结束时,项目经理向专业职能部、室提出对项目组成员的评价意见。

这种矩阵管理方式的优点,对于专业职能部、室来说,第一是考虑到管理专业和技术专业的特点,分别设置常设的组织机构,便于专业人员的培训和专业水平的提高;第二是便于专业人员的调配,充分利用专业人员的工时,以提高劳动效率;第三是便于对专业人员的考核管理。对于项目来说,第一是便于项目经理进行直接管理,有利于项目控制;第二是便于项目组成员间的联络和协调,提高工作效率;第三是有助于及时满足用户的要求。

典型的项目矩阵管理见图 14.14。

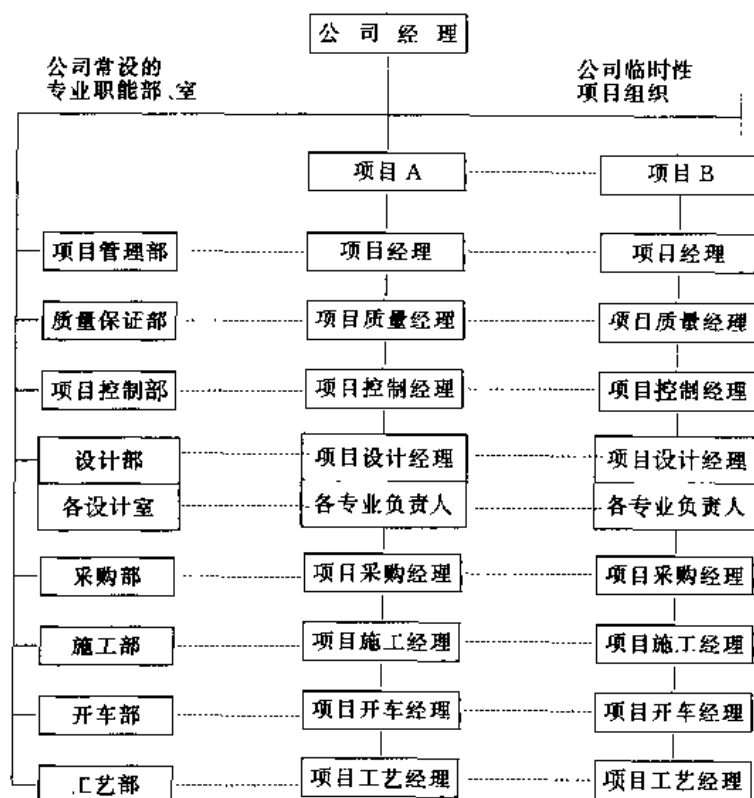


图 14.14 典型的项目矩阵管理图

14.3.9 项目管理能力的评价

(1) 对项目管理能力的评价

对项目管理能力进行综合评价,需要考察 8 个方面的能力:

- ① 一般能力(指处理同类工作业务的总的能力);
- ② 在职经验(指在某职位上工作经验的年限);
- ③ 熟练程度(指是否做过同类或类似项目);
- ④ 项目所在地区的经验(指在特定国家或地区的工作经验);
- ⑤ 适应性和稳定性;
- ⑥ 群体意识;
- ⑦ 合作精神;
- ⑧ 语言能力。

上述各个方面的能力对于项目管理中的不同职位其重要程度是不一样的。因此,在对不同职位的人员进行比较时,需要将所得评分乘上重要程度的加权因素。项目管理各类人员能力重要程度加权因素见表 14.2。其中很重要的能力为 2.5;一般重要的能力为 2.0;有用的能力为 1.5;不重要的能力为 1.0。

表 14.2 部分项目管理人员能力重要程度加权因素

加权因素	项目经理	项目控制 经理	设计经理	采购经理	施工经理	开车经理
一般能力	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
在职经验	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
熟练程度	1.5	2.0	2.5	1.0	2.0	1.5
地区经验	1.5	1.5	1.5	2.0	2.5	1.5
适应性和稳定性	2.0	2.0	2.0	2.5	2.5	2.0
群体意识	2.5	2.0	2.0	2.0	2.5	2.0
合作精神	1.5	1.5	2.0	2.5	2.0	2.0
语言能力	2.0	1.5	1.5	2.5	2.0	1.5

(2) 对项目组的整体评价

项目组的能力水平对实现项目目标有十分重要的意义,因此公司在组建项目组时应对其进行整体评价。要求项目组中每一个成员的能力均是高水平,那是不现实的,但要求项目组中的管理人员之间能够做到能力互补,或者对于某个特定项目在某项能力方面有特别要求,则在该方面的能力应满足要求。例如对于国外项目,地区经验和语言能力就很重要。而对地区环境恶劣的项目,则群体意识很重要。

对项目组的整体评价,主要针对高级项目管理人员进行。例如项目经理、项目控制经理、设计经理、采购经理、施工经理、开车经理等,对他们按上述8个方面的能力打分,然后把每一个方面能力的得分相加,则得出整个项目组每个方面能力的水平。如果某个方面能力的水平不能满足项目的要求,则对项目组中的某些成员应进行调整,以确保项目成功。

14.3.10 项目管理部

(1) 项目管理部的组织结构

项目管理部是工程公司的高级管理部门,它通常由负责合同执行的公司副经理分管。

项目管理部的人员组成应经过公司考核,由符合项目经理条件,确认能胜任项目经理工作的管理人员组成。大中型规模的工程公司中,项目经理人数较多,一般根据项目的性质和公司分管副经理的授权,负责处理具体项目的项目经理难于解决的重大问题。

项目管理部负责项目管理专业的基础工作和人员培训,并协助公司分管合同执行的副经理处理项目管理中重大问题。

对于项目经理人员,可以根据资历、能力和水平设立不同级别的职务,如高级项目经理、一级项目经理、二级项目经理、助理项目经理等。对工程项目来说,主要根据项目的规模、重要性、复杂程度以及投资额的高低等因素,分别任命不同级别的项目经理。对于大型项目,可根据需要配备助理项目经理或项目工程师,协助项目经理分管某个装置的项目管理工作(相当于装置负责人)。

项目管理部还设若干名项目秘书。每个项目均配备项目秘书。

(2) 项目管理部的主要任务

① 根据公司经理的指示,协助销售部参加投标活动,必要时选派项目经理担任具体项目的报价经理(报价经理在销售部领导下开展工作)。

② 项目中标后,负责派出项目经理,负责项目实施全过程的项目管理工作。

③ 项目实施过程中指导项目经理的工作。必要时由公司授权,代表公司审核项目的有关文件。

④ 负责项目管理专业的基础工作,编制项目经理工作手册,积累项目管理有关数据和资料。

⑤ 组织项目回访,总结项目管理经验,不断提高项目管理水平。

⑥ 负责对项目经理的考核、培训和素质的提高。

14.4 设计管理

14.4.1 概述

设计管理是项目管理全过程中的一个重要阶段。设计所产生的文件是项目管理后续几个阶段(采购、施工、开车)的依据。因此,设计工作对项目的费用控制、进度控制和工程质量起着决定性的作用。

设计是工程公司的主要职能,所以有“以设计为主体的工程公司”的提法。本节主要介绍国外化工工程公司典型的设计管理方法及其经验。

1987年9月,中国化工勘察设计协会已经编制出版了《化工设计手册》。该手册详细介绍了国外工程公

司的设计体制、程序和方法。本节仅介绍与项目管理系统有关的内容。详细内容请参见《设计管理和控制》以及《化工设计手册》。

14.4.2 工程公司的设计组织机构

(1) 工程公司设计组织机构设置的说明

① 设计是工程公司的主体。设计工作在项目实施的全过程中起主导作用。设计组织机构的设置不仅要考虑有利于设计工作和设计管理,而且要考虑有利于项目管理。

② 设计组织机构的设置采用专业室组织体制(区别于综合室组织体制)。项目管理和设计管理均采用矩阵方式管理。

③ 专业室分别由一个专业或几个专业组成。具体由一个还是几个专业组合成专业室,可根据工程公司的具体情况酌情确定,但专业设置和分工应保持稳定,以利于设计管理、基础工作以及专业技术水平的提高。

④ 国外工程公司有的在各专业室上面设置设计部,工艺室单独成为工艺部。部一级的设置可根据各工程公司的具体情况和管理要求确定。

⑤ 国外工程公司一般把估算和费用控制放在项目控制部,不单独设置估算室。考虑到目前国内的习惯,只要职责分工明确,不影响项目管理的实施,也可以单独设置估算室。

⑥ 国外工程公司进度计划工程师是由项目控制部派出的。国内工程公司有的把进度计划工程师放在计划管理室。从项目管理和控制的角度考虑,应逐渐过渡,将进度计划工程师放到项目控制部,以加强项目控制。

⑦ 设计组织机构各专业的职责分工,详见《设计管理和控制》分册。

(2) 典型的工程公司设计组织机构图

图 14.15 所示为典型的工程公司设计组织机构,可供国内工程公司参考使用。

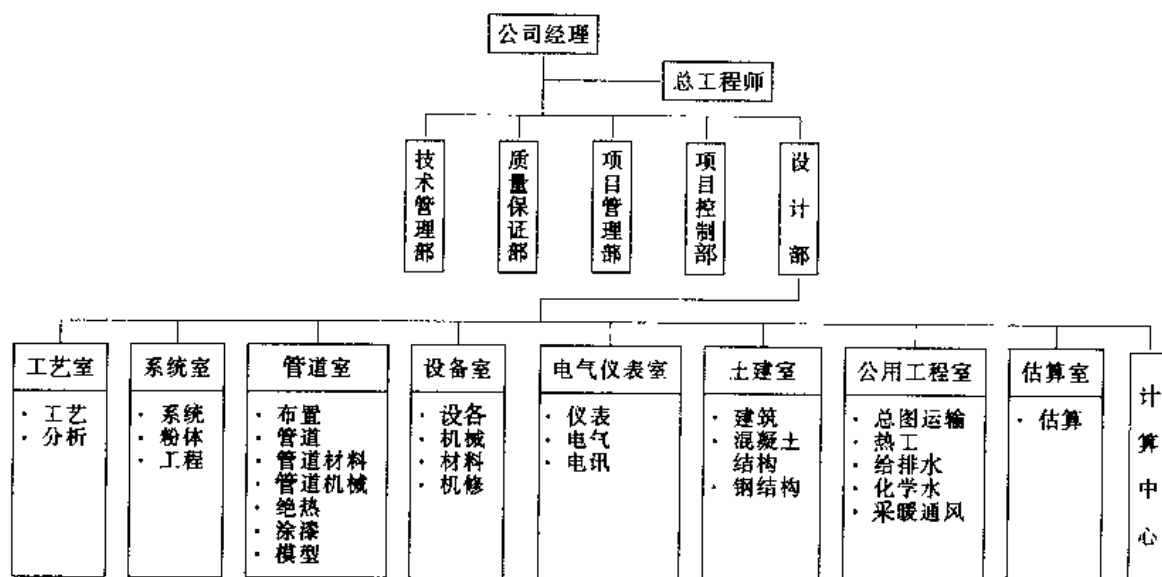


图 14.15 典型的工程公司设计组织机构

注: 1. 公用工程室可以独立设置,也可以将有关专业并入相关室。

2. 国外工程公司一般将估算专业放在项目控制部,不单独设置估算室。

14.4.3 项目的设计组织机构

(1) 项目设计组织机构的说明

① 项目设计组织机构是为完成特定项目设计任务而组织的临时性机构。项目设计经理由设计部派出。专业设计人员由设计部所属的各专业室派出。

② 根据项目的规模、性质或其他因素,项目设计组的成员可以集中办公,也可以不集中办公。无论集中或不集中办公,矩阵管理的原则和项目设计组成员的职责分工不变。

③ 项目设计组织机构根据合同规定的项目范围,由有关的专业组成。

④ 项目设计工作需要有关部门或技术人员的支持,如档案室、完成室、后勤部门等,这些人员不作为项目设计组的成员,由工程公司统一组织提供服务。

(2) 典型的项目设计组织机构

典型的项目设计组织机构见图 14.16。

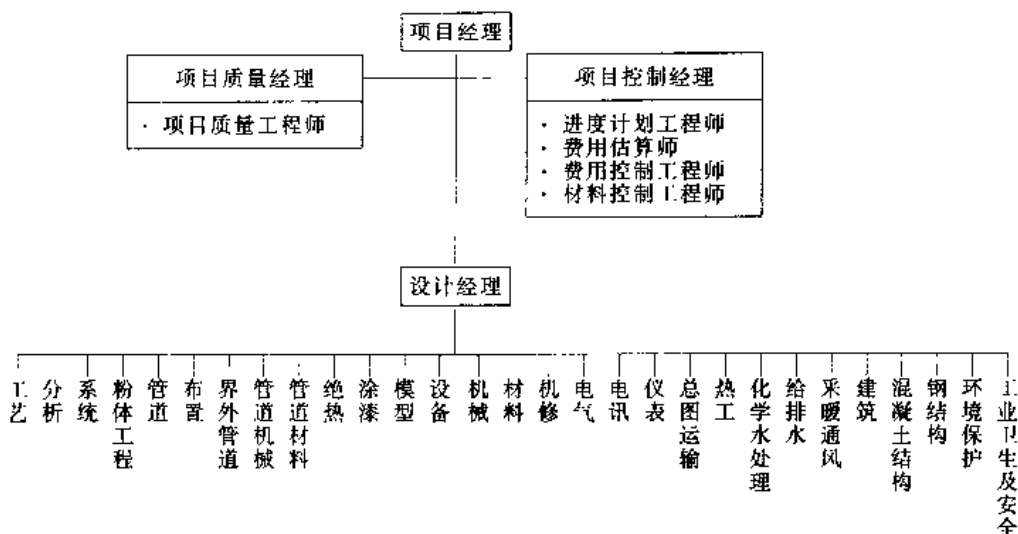


图 14.16 典型的项目设计组织机构

14.4.4 设计工作的矩阵方式管理

(1) 设计工作矩阵方式管理的说明

① 设计工作的矩阵方式管理与项目管理的矩阵方式是一致的，即设计经理从项目管理的角度保证项目目标的实现，专业部、室主任从专业管理的角度保证项目目标的实现。

② 从机构上说，专业部、室是工程公司的常设组织，具有行政职能。项目设计组是完成特定项目任务的临时性组织，项目完成之后即解散。

③ 从职责上说，专业部、室负责基础工作的制订，例如各专业的工作手册（desk manual）、工作流程图（work flow diagram）以及质量保证和质量控制程序手册（QA/QC procedures manual）等，负责项目设计标准、规范、程度、质量的审定，负责专业人员的调度、培训和管理。而项目设计经理则负责进行项目设计数据的管理，项目设计计划的编制，并协助项目经理进行设计进度和费用的控制。

④ 从组织关系上说，专业设计组是项目设计矩阵管理的交叉点。具体落实到专业设计组的工作任务，既是项目设计经理管理的目标，也是专业部、室主任管理的目标。项目专业负责人要接受原所归属部、室和设计经理的双重领导，即在设计标准、技术方案、工作程序和 design 质量方面要服从专业部、室的规定和指导，在项目范围、进度和费用方面要服从项目经理或设计经理的安排和领导。

⑤ 当项目经理或设计经理与专业部、室主任发生意见分歧时，可提交公司领导进行裁决。由于先进的工程公司在项目管理和设计管理的矩阵方式管理中职责和分工十分明确，积累了多年的运行经验，各级人员都已习惯和自觉，所以扯皮的现象比较少。

⑥ 在设计管理的组织机构中，专业组是基础。它是工程公司该专业的技术中心，负责专业的建设工作和技术水平的提高。它的水平就代表工程公司该专业的技术水平。专业组还负责已完项目经验的总结，并将取得的经验应用到未来的项目中去。

⑦ 在项目实施过程中，常设的专业部、室要对其派出的项目专业设计组提出贯彻执行工作手册、工作程序、质量保证程度的要求，对本专业采用的设计、计算表格和设计文件的内容格式等作出明确的详细规定。

⑧ 在项目实施过程中，项目管理系统要提出项目计划、项目设计计划、项目标准规范的采用、项目建设材料的选用以及项目设计数据等，使项目设计人员按照项目或合同的要求开展和完成所承担的工作任务。

(2) 典型的设计工作矩阵方式管理图示

典型的设计工作矩阵方式管理见图 14.17。

14.4.5 设计工作流程图

① 设计工作流程图按设计专业逐个编制。例如工艺专业设计流程图、系统专业设计流程图、仪表专业设计流程图等等。

② 专业设计工作流程图应标出下列活动：

- a. 其他专业提供给本专业的信息;
- b. 本专业编制的的数据、信息提供给其他专业;
- c. 专业内部产生的数据 (不提给其他专业);
- d. 必要的辅助活动。

③ 专业设计工作流程图是工程公司设计管理的基础工作,也是工程公司设计管理的基本制度。按照专业设计工作流程图组织设计,能使各专业职责分明,条件关系清楚,使设计工作有条不紊,保证设计质量。

④ 各专业设计工作流程图参见《化工设计手册》。

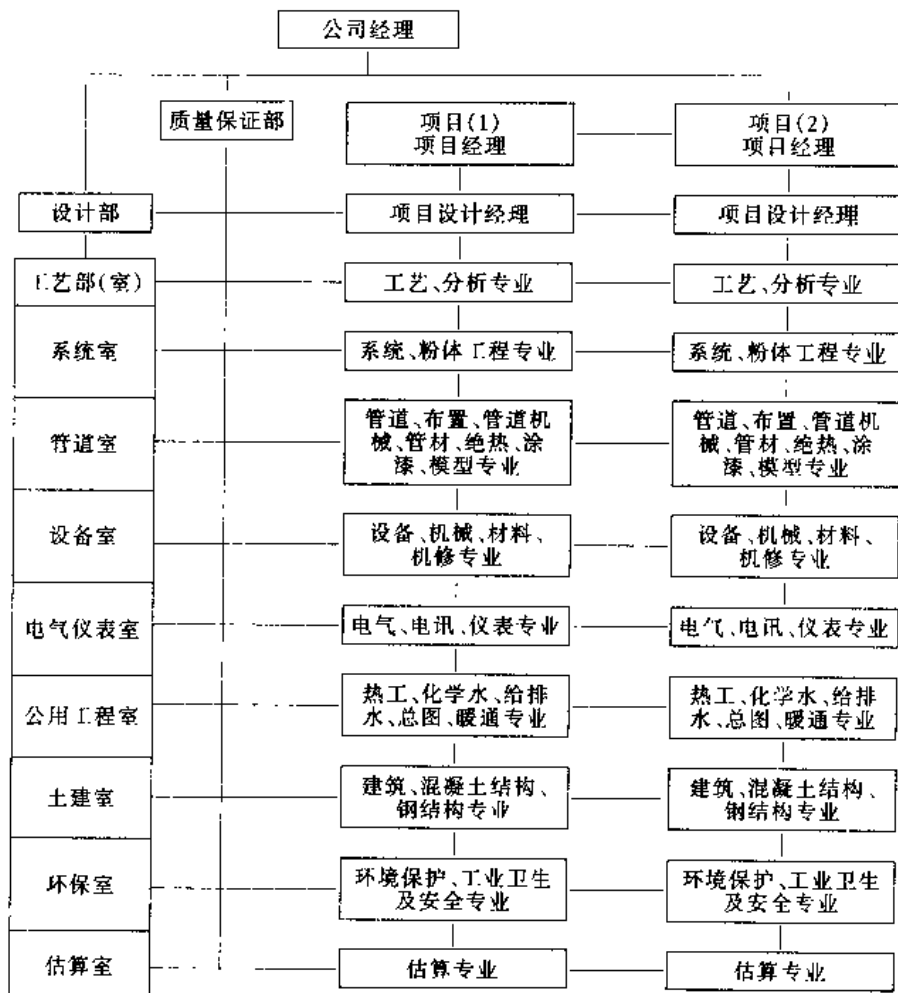


图 14.17 典型的设计工作矩阵方式管理

注: 1. 国外工程公司把估算专业放在项目控制部。

2. 公用工程室可以独立设置,也可以将有关专业并入相关室。

14.4.6 项目设计计划

14.4.6.1 项目设计计划 (project engineering plan) 的编制说明

- ① 项目设计计划是项目实施计划在设计工作方面的补充和深化。
- ② 项目设计计划由项目设计经理负责 (或组织) 编制。各专业负责人参与编制或提供有关资料和数据。
- ③ 项目设计计划经项目经理批准,并在设计开工会议上提交各专业审议。

14.4.6.2 项目设计计划的主要内容

(1) 设计工作范围

- ① 用户名称和地点。
- ② 项目合同范围的类型: 是 EPC 总承包,还是承担设计、采购任务,或仅承担设计任务等。
- ③ 工艺设计: 是专利商提供工艺包或基础设计,还是工程公司自己直接完成工艺设计等。
- ④ 设计分工,包括工程公司与用户的分工原则及分工界面。
- ⑤ 界外设计的要求。

- ⑥ 采购分工及要求。
- ⑦ 施工委托。
- ⑧ 开车服务委托。
- ⑨ 估算服务和费用控制要求。
- ⑩ 模型要求。
- ⑪ 分包合同的确定。
- ⑫ 预留和发展的规定。

(2) 设计原则

- ① 费用控制原则及对设计的要求。
- ② 设计人工时控制原则。
- ③ 用户的经济原则, 包括本项目是按照劳动密集型还是资本密集型设计等。
- ④ 保证条件的要求。
- ⑤ 特殊安全问题的要求。
- ⑥ 质量保证的要求。
- ⑦ 采用复用设计的情况。
- ⑧ 进度方面要点:
 - a. 计划的设计工期是否比正常需要短;
 - b. 是否有不按正常程序而要求提前交付的图纸资料;
 - c. 外部条件(如制造厂返回图纸等)拖延的考虑和措施。

⑨ 设计基础数据。

(3) 工艺设计

- ① 工艺装置组成。
- ② 设计能力。
- ③ 技术来源, 专利许可证。
- ④ 原料。
- ⑤ 产品。
- ⑥ 排出物。
- ⑦ 各工艺装置或与现有装置间的关系。
- ⑧ 工艺设计安全系统原则。
- ⑨ 备用设备原则。

(4) 工程设计

- ① 需要分包出去的内容。
- ② 环境保护要求和采用的标准。
- ③ 各专业的职责分工中与标准分工不同的部分。
- ④ 明确装置和系统公用工程之间的划分。
- ⑤ 用户的要求。

(5) 标准规范

- ① 工程设计采用标准规范的规定。
- ② 满足用户对标准规范要求的原则。
- ③ 采用国际标准、国家标准、行业标准、地方标准、企业标准的说明。

(6) 设备材料采购

- ① 对请购单编制的要求, 如用户的特别要求等。
- ② 需要早期订购的设备。
- ③ 对散装材料统计裕量的考虑。

14.4.7 设计质量的管理与控制

14.4.7.1 设计质量管理的组织

① 设计质量直接影响设备材料采购、施工和开车, 也影响投产后的连续、稳定和安全生产, 因此设计质量是项目质量管理最根本的因素。

② 为保证设计质量, 从工程公司管理的角度, 应建立公司质量体系, 组织制订质量体系文件, 并组织实施和持续运行。

③ 设计各专业部、室不设置专职的质量管理人员,设计质量的管理和控制主要通过贯彻执行质量体系文件(如设计质量保证程序、设计工作作业指导书等)得以实现。

④ 在项目组织中,应配备一名项目质量经理(对于大型项目)或质量工程师(对于中、小型项目),对项目的设计质量进行监督。项目质量经理或质量工程师由公司质量保证部派出,其组织和业务管理关系如图14.18所示。

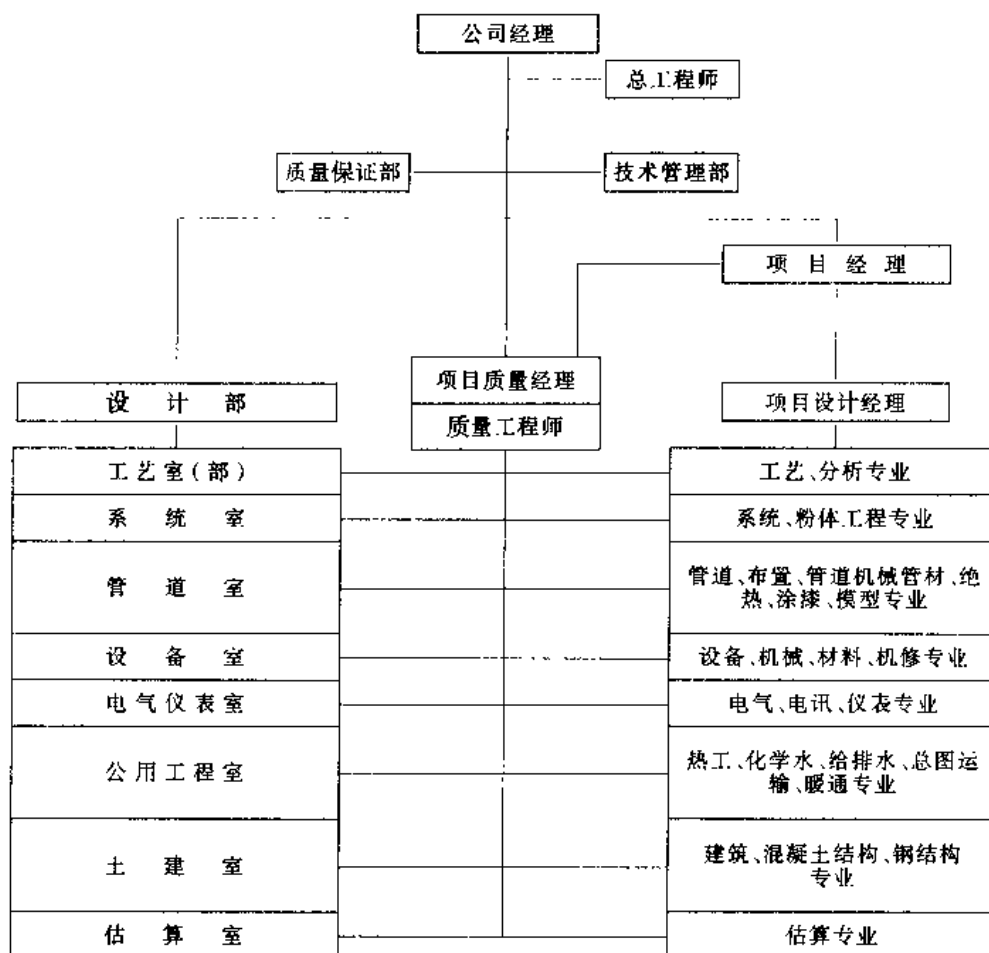


图 14.18 设计质量管理组织和业务关系

14.4.7.2 设计质量控制的职责分工

(1) 公司质量保证部的职责

① 向各项目组派出专职或兼职的项目质量经理或质量工程师。

② 指导项目质量经理或质量工程师履行检查、监督职责。

(2) 项目质量经理或质量工程师的职责

① 项目质量经理或质量工程师对项目设计负有质量责任,即有责任监督、检查各设计专业贯彻执行公司质量体系文件和项目质量计划,及时发现质量问题,并参与研究解决,或向有关部门直至公司经理报告。

② 项目质量经理或质量工程师负责编制项目质量计划,并监督实施。

③ 定期或不定期编写项目设计质量报告。

④ 出现质量问题时应组织或参加质量问题分析。如质量问题与业主或制造厂有关,还应参与协商并促成解决。

⑤ 项目质量经理或质量工程师对设计质量的监督和检查不代替设计各岗位的质量保证和质量控制,设计各岗位的质量保证和质量控制仍由设计质量保证程序中规定的各岗位(包括设计、校核、审核)的责任者负责。

(3) 项目设计经理的质量职责

① 项目设计经理对项目的设计质量负有责任,一方面是指项目设计经理有责任监督检查设计各专业在设计过程中严格执行公司质量体系文件及项目质量计划,一旦出现质量问题,要及时与项目质量经理一起研

究,提出解决对策和纠正措施;另一方面是指设计经理应对在设计质量保证程序中规定由设计经理负责审查的工作内容的质量负责。

② 项目设计经理有责任监督检查项目设计质量符合公司质量标准和满足用户的质量要求。

③ 项目设计经理应审查项目设计数据的可靠性。

④ 审查综合性的设计方案,协调各专业之间的条件关系。

(4) 专业部、室的质量职责

① 设计各专业室对项目设计负有质量责任,一方面是指有责任监督派往项目组去的设计人员严格贯彻执行公司质量体系文件及项目质量计划,执行专业部、室规定的工作程序、办法、手册以及质量保证程序;另一方面是指专业室应对设计质量保证程序中规定由专业室负责审核的工作内容的质量负责。

② 专业室在技术上要对专业技术方案的质量负责。

③ 总结以往项目中本专业设计的专门知识和经验,督促在以往项目中出现过的错误不再重犯。

14.4.8 设计数据的管理与控制

14.4.8.1 设计数据管理和控制说明

① 项目设计数据是项目设计和建设的基础,因此在工程公司与用户的任何有合同性质的协议中,必须包括项目设计数据,而且在项目实施过程中严格进行管理和控制。

② 项目设计数据有的是从用户那里获得的,有的是与用户协商之后确定的。项目设计数据由设计经理汇总整理,由项目经理审查签署后发表。

③ 项目设计数据在正式发表并用于工程项目实施之前,必须经用户确认。

④ 在项目实施过程中,如必须修改项目设计数据时,应列入用户变更通知之中。

⑤ 如果按规定程序批准了用户变更,项目经理应及时修改项目设计数据表,并注明版次,另行发表。

⑥ 项目设计数据的变更如果涉及总费用的增加或进度的推迟,需得到用户的确认之后才能向项目组发表和实施。

14.4.8.2 项目设计数据表的主要内容

(1) 总则

- 一般现场数据
- 气象数据

- 基础和结构
- 技术经济指标

(2) 公用工程

- 界区接管点蒸汽的水力热力条件
- 界区接管点蒸汽的设计条件
- 蒸汽冷凝液处理方式
- 界区(装置)内产生的蒸汽的成本
- 输入蒸汽要求条件
- 输出蒸汽要求条件
- 电力
- 电源、通讯和报警
- 危险区域划分
- 界区接管点锅炉给水的水力热力条件
- 界区接管点锅炉给水的设计条件

- 界区接管点冷却水回水的水力热力条件
- 界区接管点冷却水回水的设计条件
- 其他各种用水的水力热力条件
- 水质分析
- 空气及惰性气体
- 燃料油
- 燃料油分析
- 燃料气体
- 燃料气体分析
- 公用工程综合备注

(3) 原料

- 原料分析
- 原料(流体)界区接管点的水力热力设计条件

(4) 产品

- 产品分析
- 产品(流体)界区接管点的水力热力设计条件

(5) 化学物品

- 界区条件
- 入库数量

• 备注

(6) 排出物处理及排放

- 排出物质量要求

• 排出物处理原则

(7) 产品贮运

- 总则
- 操作时间(班/天, 天/周)
- 运输工具数据
- 产品装运比率
- 产品包装说明
- 散装产品数据
- 贮运方案选择要点

(8) 规程、规范和标准

- 规程和标准
- 工业采用规范
- 规范分类
- 法定和规定的工程设计准则
- 国家标准
- 行业标准和地方标准
- 企业标准
- 许可证

(9) 施工

- 现场施工公用工程条件
- 施工区域(制作及贮存)
- 临时建筑
- 运输
- 劳动法规
- 施工废料处理

14.5 施工管理

14.5.1 概述

① 工程施工是工程项目建设全过程中的重要阶段之一。工程施工阶段一般是指从现场施工开工至机械竣工这一段周期。机械竣工有两个标志:一是已经按照设计文件的内容全部建成;二是已经完成设备、管道的内部处理以及电气、仪表的调试工作。

② 施工管理是项目管理的重要组成部分。从系统工程学的观点和项目管理的全过程出发,施工管理不仅仅是施工阶段的管理,而是需从项目开始即着手施工问题的研究、规划和计划,机械竣工后,还要在开车阶段进行现场服务,直至项目考核验收。

③ 国外工程公司虽然一般不拥有自己的施工队伍,但都具有施工管理的功能,也就是都有施工部,负责EPC总承包工程的施工管理,或者单独接受施工管理委托。

④ 项目施工管理的主要任务有:

- a. 制订项目施工计划和进度计划,进行进度控制;
- b. 制订预算和进行费用控制;
- c. 确认质量保证条件,进行质量控制;
- d. 保证安全,提高劳动生产率;
- e. 配备和管理施工人员,包括施工管理人员和施工工人;
- f. 研究和落实施工方案,包括施工能力审核,设备吊装方案及设施,工地调查,临时暂设,特殊问题研究等;
- g. 施工分包合同的管理;
- h. 计划和落实施工机具和设备;
- i. 现场设备、材料的管理;
- j. 施工质量检验的方法和实施;
- k. 施工信息管理,包括报告制度、信息、数据的加工处理、历史数据的积累等。

14.5.2 工程公司施工部组织机构

① EPC全功能工程公司在机构设置中都设有负责施工管理职能的施工部(construction department)。

② 本章介绍的施工部组织机构是比较典型的一种。各工程公司可根据施工部的基本职能和公司的实际情况进行分组和分工。

③ 工程公司施工部是公司的常设组织。对于具体项目,要组成在项目经理领导下的项目施工管理组织。

④ 工程公司典型的施工部组织机构见图14.19。

14.5.3 工程公司施工部的职责范围和主要任务

① 施工部是工程公司负责组织项目施工的管理部门。根据项目合同类型、承包内容和承包方式的不同(如交钥匙工程,施工管理承包,委托施工单位分包,直接雇用施工工人承包等),采用相应的管理办法。

② 施工部代表工程公司负责委托施工分包单位,包括施工单位资格审查、招标文件编制、拟定分包合同条款、评标、签订分包合同以及分包合同的管理等。

③ 负责制定施工部的工作程序、规定及管理文件,并检查督促贯彻执行。

④ 负责编制施工管理标准、规范、方法、程序、手册等基础工作，并及时补充修订。

⑤ 负责施工部人员的培训和提高。

⑥ 报价阶段配合报价经理完成下列任务：

- a. 研究询价书的项目范围和合同类型，并提出施工分包的建议意见；
- b. 提出施工人工时及施工费用的初步估算；
- c. 参加项目实施建议书的编制，提出施工管理和施工进度安排的初步意见；
- d. 参加报价估算的审查会议；
- e. 必要时根据报价经理的邀请参加合同谈判。

⑦ 项目中标后，派出项目施工经理及施工管理人员，在项目经理领导下进行工作。施工部负责指导项目施工经理和施工管理人员工作。

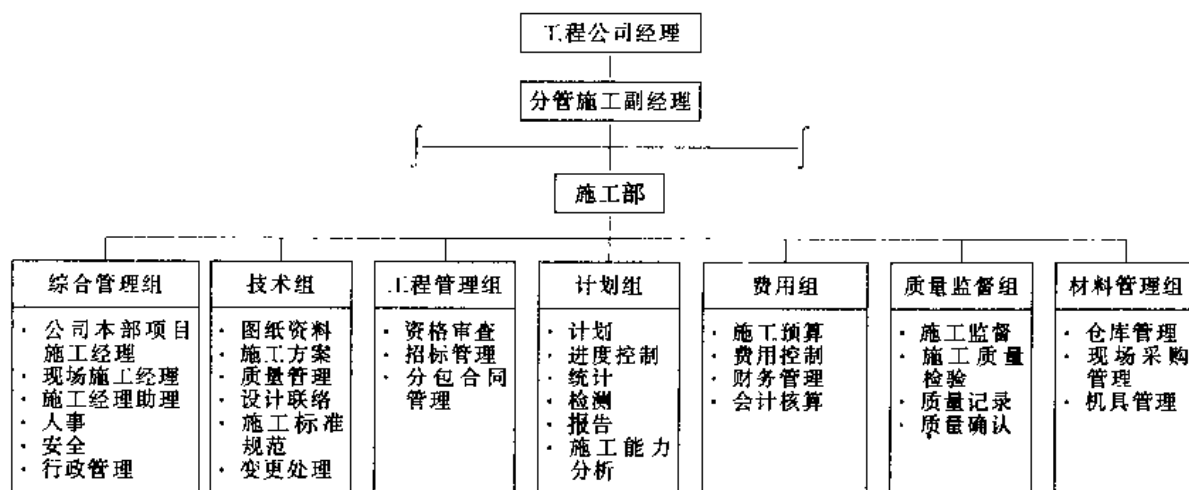


图 14.19 工程公司典型的施工部组织机构

14.5.4 项目实施各阶段施工管理的主要内容

(1) 项目初始阶段

① 任命项目施工经理，落实项目施工管理组织及人员。

② 编制项目施工计划。

③ 提出初步的施工进度计划并配合进度计划工程师编制项目总进度计划或装置主进度计划。

④ 组织现场调查，提出原则施工方案，供设计工作参考（现场调查之后提出的施工方案，可能会影响某些工程设计方案的确定）。

⑤ 准备工程施工分包内容。

⑥ 对拟参加施工投标的施工单位进行调查，了解其技术力量、装备水平和劳力资源等。

(2) 工程设计阶段

① 根据设计文件组织编制施工分包招标文件（询价书）。

② 组织招标、评标、决标，与中标施工单位签订施工分包合同。

③ 制订项目施工程序文件，包括项目施工计划、项目施工协调程序、分包合同管理办法、施工材料控制程序、保证施工安全程序以及事故处理措施等。

④ 编制各级施工进度计划。

⑤ 如果项目施工由几个施工分包单位承担，应编制总的施工组织规划，协调各施工分包单位之间的进度和施工方案。

⑥ 施工管理人员了解和熟悉设计部门各专业设计文件，从施工安装的角度审查有关施工方面的图纸。

(3) 现场施工阶段

① 项目施工经理和施工管理人员进驻现场。在施工现场，项目施工经理除领导现场施工管理工作外，还被授权代理一部分项目经理的职能，代表工程公司与业主和施工分包单位联系工作。

② 检查开工前的准备工作，落实三通一平以及施工单位的施工组织设计，确定开工日期。

③ 检查设计文件、设备材料到货及仓库准备的情况。

④ 编制装置施工进度计划和三月滚动计划，检查由施工分包单位编制的三周滚动计划，控制工程进度。

- ⑤ 对施工单位的施工质量进行监督和检查,在统计赢得值时负责质量确认。
- ⑥ 定期向工程公司本部报送工程施工进度、费用控制和质量问题的书面报告。
- ⑦ 现场设备、材料的库房管理。
- ⑧ 现场施工的安全和保卫管理。
- ⑨ 填写施工日记,做好工程施工总结和施工资料归档。

⑩ 在施工阶段,工程公司本部施工部要及时审查施工现场的报告,分析存在问题,及时处理需由公司本部协助现场解决的问题。

⑪ 督促、检查施工分包单位做好试车前的准备工作。其内容包括完成设备和管道的内部处理以及电气、仪表的调试等工作。

⑫ 施工工程竣工后,要做好工程的交接验收和现场收尾工作,包括施工机具的处理,多余材料的处理,竣工文件的整理和移交,人员的遣散以及开车阶段的服务工作等。

(4) 试车、考核阶段

- ① 根据合同规定负责机械设备的单机试车。
- ② 配合联动试车,处理联动试车中出现的施工问题。
- ③ 装置的工程交接。
- ④ 配合投料试车和生产考核,处理在试车、考核中出现的施工问题。

14.5.5 项目施工管理组织机构

① 项目施工管理分为公司本部施工管理和现场施工管理两部分。所谓公司本部施工管理,即在工程公司本部办公,负责项目施工开工以前的施工组织工作、施工计划、人员配备、施工招标以及与工程设计、采购等的协调配合工作。当工程设计完成约90%左右时,现场施工管理机构即进入现场,全面负责现场的施工组织和管理。此后,公司本部施工管理人员负责接受现场施工情况报告,协助项目经理对现场施工执行情况进行监督、检查和指导。

② 项目施工管理机构是为特定项目的施工管理面组织的临时性组织,在项目执行期间直属项目经理领导。它与施工部和有关职能室之间的关系,仍遵照矩阵管理的原则。

③ 典型的项目施工管理组织机构见图14.20。

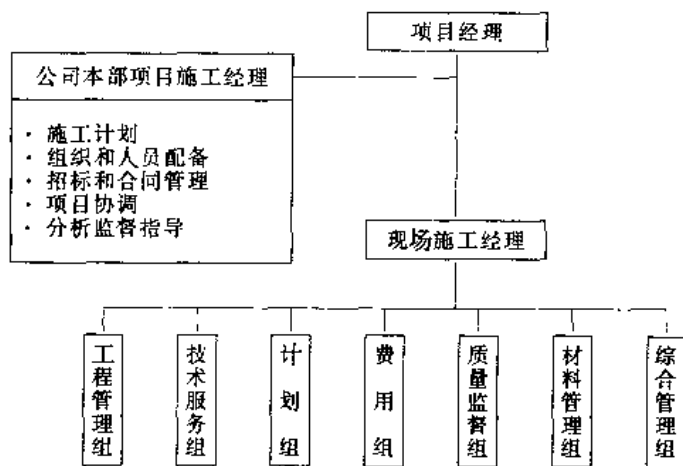


图 14.20 典型的项目施工管理组织机构

14.5.6 现场施工管理组织机构

① 现场施工管理可根据项目大小和承担施工管理的范围,相应确定不同规模的管理机构。本章介绍的是 EPC 总承包项目典型的现场施工管理组织机构。

② 现场施工管理机构由现场施工经理直接领导。按照矩阵管理的职责分工,它既要接受项目经理和公司本部项目施工经理的领导,又要接受施工部及有关职能部门的业务指导。

③ 典型的现场施工管理组织机构见图14.21。

14.5.7 项目施工经理

对于大型项目设置项目施工经理来说,一般要分别任命公司本部项目施工经理和现场施工经理。项目施工管理任务由公司本部项目施工经理总负责。但在现场施工阶段,由现场施工经理负责现场施工管理的全面

工作，并可以直接向项目经理报告工作。公司本部项目施工经理则作为项目经理的助手，参与对现场施工执行情况的监督、检查和指导。当然，根据具体情况，也可以只任命一名项目施工经理，兼任公司本部项目施工经理和现场施工经理两者的职责。

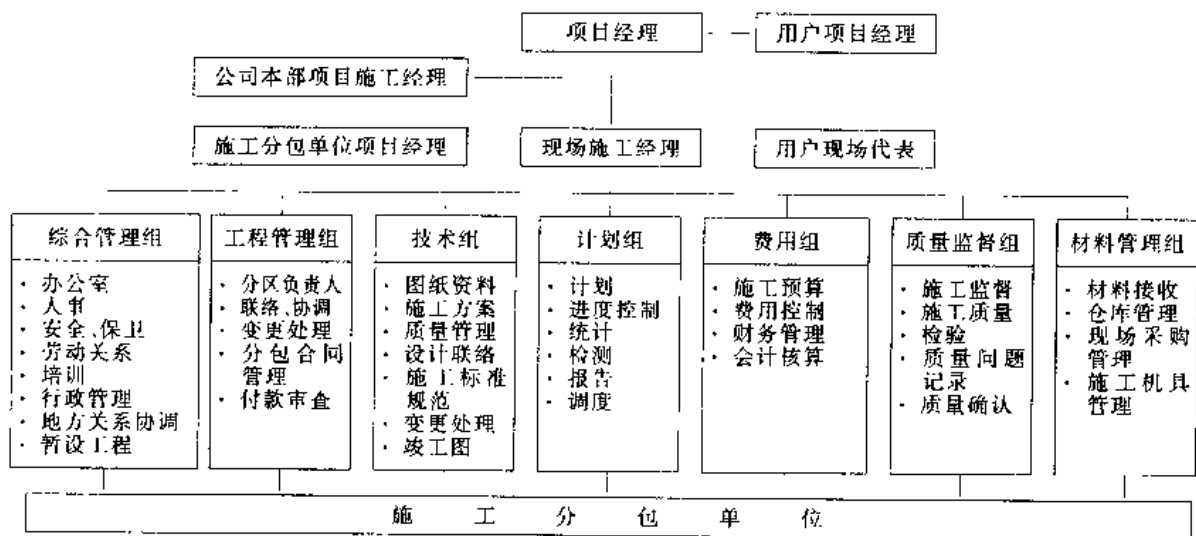


图 14.21 典型的现场施工管理组织机构

14.6 开车管理

14.6.1 概述

① 开车是项目管理全过程的最后一个阶段。国际上先进的工程公司均设有开车部或工厂服务部 (plant services department)，负责项目试车、考核和验收的管理及服务工作。

② 工程公司设置开车部作为常设的职能机构，是在多年项目管理实践中总结得出的经验。实践证明，开车服务（包括试车、考核和验收）是一门专业，工程公司设置开车部可以对开车服务的各项工作进行总结和积累经验，促进工程公司开车服务的质量和技术水平不断发展和提高，这对工程公司本身和对用户（业主）都是非常必要的。

③ 试车、考核和验收是项目实施目标的检验阶段，涉及专利商、供货商、工程公司、施工单位和用户等诸多方面，责任和协调关系比较复杂。为了组织好试车、考核和验收工作，工程公司应向有关单位提出明确的责任分工（有的内容应在合同中明确规定）以及密切协调配合的要求。

14.6.2 开车阶段的划分

① 国外工程公司对开车阶段的划分不完全一致，本章推荐分为试车和投料试车两个阶段。

② 开车阶段的划分以及与施工阶段的衔接见图 14.22。

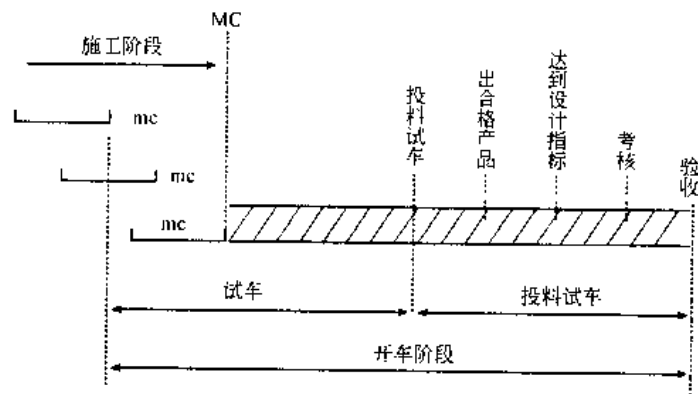


图 14.22 开车阶段的划分及与施工阶段的衔接

mc—按系统或单元机械竣工，进行中间交接，系统或单元开始试车；

MC—全装置机械竣工，进行工程交接，全面投入试车

14.6.3 工程公司开车部的组织机构

根据工程公司服务范围,公司开车部通常下设公司本部技术服务组、现场开车服务组、培训服务组以及安全和事故预防组。公司本部技术服务组负责开车程序的开发、经验总结、基础工作等,并负责编制现场开车所需的各种文件。现场开车服务组负责派出开车工程师,在项目开车经理的领导下,负责具体项目的现场开车服务。培训服务组为用户提供生产管理和检查,不经过安全专家检查和确认的装置不允许进入投料试车。

工程公司典型的开车部组织机构见图 14.23。

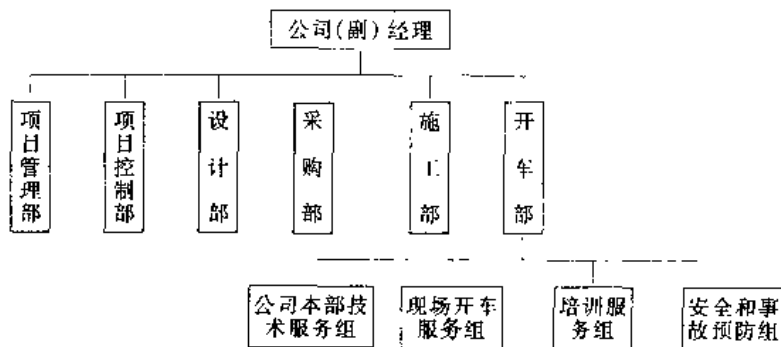


图 14.23 工程公司典型的开车部组织机构

14.6.4 开车部的职责范围和主要任务

(1) 开车部的职责范围

- ① 开车部是工程公司对用户提供开车服务的归口和负责部门。项目中标后向项目组派出开车经理。
- ② 根据用户的委托,开车服务的内容可包括开车准备、培训、安全和操作维修等。
- ③ 工程设计阶段主要配合设计工作,充分考虑操作的要求。
- ④ 编制向用户提供的有关项目开车服务的操作指导手册及其他资料。
- ⑤ 组织现场开车服务组参加项目试车、投料试车和生产考核。
- ⑥ 负责开车服务的基础工作,总结开车服务的经验,提高开车服务人员的业务水平。

(2) 开车部的主要任务

- ① 编制开车计划。
- ② 参加项目或装置主进度计划的编制。
- ③ 熟悉工艺部或设计部有关专业提供的设计文件,从开车、操作、停车、安全和紧急事故处理系统等对工艺流程图、管道仪表流程图和装置图等文件进行审查,使工程设计充分考虑和满足操作的要求。

14.7 工程项目计算机管理

工程项目管理软件 PMS 是工程项目综合管理系统 IPMS 的重要组成部分。其目标是为提高工程公司的项目管理水平,加速进入国际工程承包市场,为建设国际型工程公司创造条件。这套软件采用 20 世纪 90 年代国外工程公司通用的项目管理模式,为项目实施的全过程提供动态、定量、综合的管理和控制功能。同时,它又是实现本手册 PMM 所阐述的 IPMS 的原理和方法,对项目的费用、进度、质量和数据实行科学管理和综合控制的手段和工具。

14.7.1 工程项目管理软件 PMS 的主要特点

PMS 不同于单纯用来安排进度和编制网络计划的通用软件,也不同于企业的 MIS 信息管理系统,而是面向工程公司以工程项目管理数据库为核心的开放式、多用户的工程项目综合管理系统。它可以同时支持多个项目的运行,也可以只用来对一个项目进行管理;既可对项目实行设计、采购、施工、开车全过程的管理,也可对其中的某个过程单独进行管理。同时,它将项目的资源和进度作为互不可分的处理对象,在安排进度时不仅规定工作的起止时间,还同时确定了其资源的分布,从而实现了进度/费用的综合控制。特别是这套软件的数据库包容了 IPMS 配套开发的工程项目管理基础数据 PMD 的全部成果,提供了系统运行所需的各类数据,这是它区别于其他项目管理软件的一个重要方面。

14.7.2 工程项目管理软件 PMS 的组成

PMS 软件系统的组成包括它的客户/服务器结构、代码和编码系统、工程项目管理数据以及应用软件包。

(1) 客户/服务器结构

PMS采用 Sybase 客户/服务器结构。在这种结构下,服务器提供数据和文件的管理以及打印、通讯接口等标准化服务,而客户机则运行前端的应用程序以及提供开发应用程序的工具,并可通过网络获得服务器的共享资源。在微机网络系统的支持下,客户机的应用程序运行于 Windows 环境之下。服务器的工程项目管理数据库则由 Sybase 数据库管理系统支持,并保证两者之间的协调工作与调用。

(2) 代码和编码系统

代码和编码系统是 PMS 的重要组成部分,是对项目资源、进度、质量和数据分门别类实现动态和量化管理的重要基础和手段。代码和编码是数据的载体,用于关联一项或一组数据,以便使该项或该组数据能够在数据库中按一定规则和需要进行存取、更新和调用。

PMS 的代码是给每个被管理对象命名的标记,由字母或(和)数字构成,具有标识的唯一性。这些代码按照一定的关系规则有机地组合成为系统的编码。编码能够表明被管理对象在整个项目中的层次、属性以及与其他对象的关系。这是对项目资源、进度、质量和数据实行管理与控制并建立追溯关系的基础。

PMS 的代码与编码系统包括:工作分解结构 WBS 编码,组织分解结构 OBS 编码,散零材料编码,设备位号编码,采购文件编码,变更单及其内部转换单编码以及文件和图纸编码等。其中最重要的是 WBS 编码和 OBS 编码,两者均为树型结构,并建立了相互对应关系,它们是分解项目任务、落实组织分工的工具。

(3) 工程项目管理数据库

工程项目管理数据库是 PMS 软件系统的基本资源和系统运行的核心。它包括应用 IPMS 管理工程项目所必需的标准数据和参考数据,主要内容有:

- ① 库表 100 余个;
- ② 标准化的代码与编码;
- ③ 缺省的 OBS 编码;
- ④ WBS-OBS 责任分配矩阵;
- ⑤ 已建项目投资参照数据;
- ⑥ 设计、采购、施工定额;
- ⑦ 设计、采购、施工的里程碑权值;
- ⑧ 设计工作包进度周期相对时标值;
- ⑨ 采购工作包里程碑周期;
- ⑩ 工作包辞典;
- ⑪ 质量控制点;
- ⑫ 各类管理文本;
- ⑬ 其他数据。

由于 PMS 的设计考虑到能同时管理多个彼此独立的工程项目,需要为每个项目建立一个项目数据库,使各个项目的管理就在它自己的项目数据库。由于“样板”库的结构和数据均是完备的,因此复制项目库只需根据具体项目的需要进行剪裁,而无需增加或改动任何结构即可完成。但由于“样板”库不直接参与项目的运行,不可能包含在具体项目实施时才能产生的数据(动态数据),因此在各个具体项目实施中产生的有积累价值的数据库,需要由各个项目不断向“样板”库提供补充,以便使“样板”库中的数据逐步积累充实,并进行合理更新。

(4) 工程项目管理应用包

PMS 应用包由以下七个子系统构成:

- 项目经理子系统 PMR
- 进度管理和控制子系统 SCH
- 估算和费用控制子系统 EST
- 采购和材料控制子系统 MAT
- 质量管理和控制子系统 QUL
- 费用进度综合检测子系统 CSM
- 数据管理子系统 DTM

项目管理人员可在客户机上通过以上七个子系统的用户界面来获得 PMS 的全部功能。

14.7.3 PMS 实施项目管理和控制的基本流程

PMS 采用赢得值原理作为工程项目管理和控制的基础。通过对计划工作量的预算费用 ECWS、已完工作量的预算费用 BCWP 和已完工作量的实耗费用 ACWP 这三项数据及其曲线图形的动态生成、测量、分析和预测项目进展情况,来定量说明该项任务的进度和费用的执行效果,进而实现费用进度的综合控制。PMS

支持用户按照综合控制的 12 个步骤实施这种管理,其基本流程如下。

① 用工作分解结构把项目任务自上而下地分解至记账码或(和)工作包,并把每个记账码所含的工作任务分配给组织机构中的专业(组)。

② 编制项目估算和进度计划,并将经批准的控制估算按 WBS 自上而下地分配至记账码和(或)工作包,同时按进度计划分期安排(即按时间断面分布资源)。

③ 分别按主要记账码累计生成其计划工作量的预算费用 BCWS 曲线,作为检查执行效果的检测基准。从记账码按 WBS 逐级向上叠加,即可生成不同组码组的检测基准、各装置的检测基准乃至整个项目的总检测基准。

④ 在项目执行过程中,要对实物完成量和实耗费用进行检测。实物完成量按事先确立的里程碑来测量,即以实际到达某里程碑的加权值乘以该工作包(或记账码)的预算值,即可求得其赢得值。此赢得值按检测周期分布的累计值所形成的曲线,即是已完工作量的预算费用 BCWP 曲线,将赢得值按 WBS 逐级向上叠加,即可生成任一级别的 BCWP 曲线。

实际消耗费用和实耗人工时根据记账凭证和人工时卡按月或按周进行统计,并生成记账码、组码、装量乃至整个项目的已完工作量的实耗费用 ACWP 曲线。

⑤ 对计划值曲线、赢得值曲线和实耗值曲线进行分析比较,即可提供反映项目进展的进度差异 SV、费用差异 CV、进度执行效果指数 SPI、费用执行效果指数 CPI 以及竣工差异 ACV。通过计算机处理,可将这些数据生成相关报告,提供项目管理人员进行决策和采取相应的措施。

参 考 文 献

- 1 刘伯才等,工程项目管理实用手册,北京:中国化学工程公司,1996
- 2 吴凤池等,项目管理手册,北京:中国勘察设计协会,中国化工勘察设计协会编,1988

第 15 章 化工标准化

15.1 标准化情报工作

15.1.1 标准化情报工作概念

15.1.1.1 标准化情报概念 (见图 15.1)

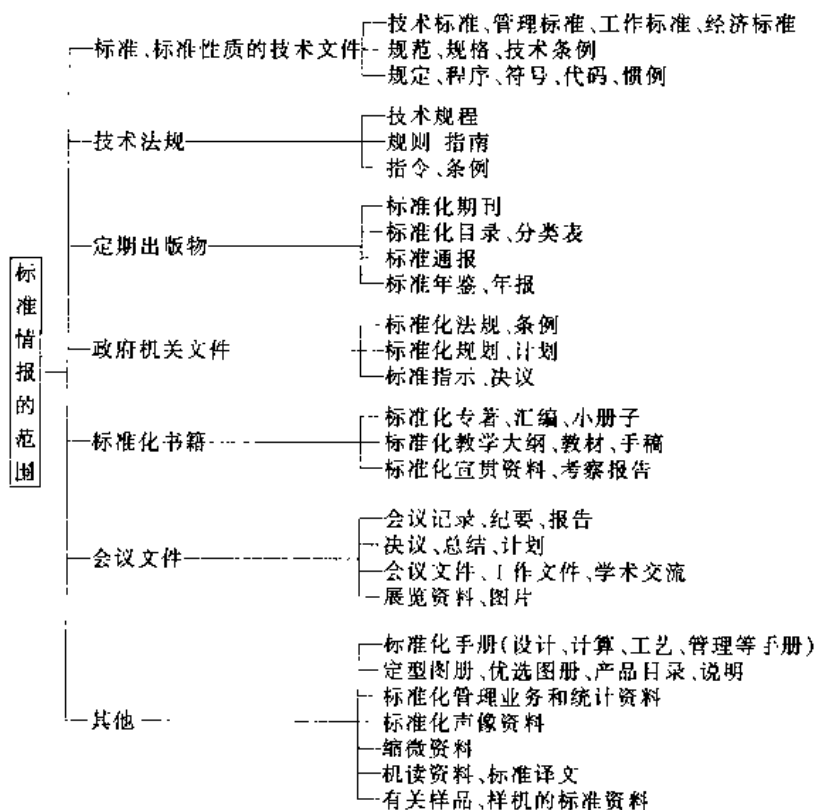


图 15.1 标准情报的范围

标准化情报，一般包括：标准、标准性质的技术文件；技术法规；有关标准的定期出版物；有关标准的政府机关文件；标准化书籍；与标准有关的会议文件及其他（包括标准手册，标准化声像资料等）。

15.1.1.2 标准化情报的作用

在市场经济条件下，标准化情报对企业生存至关重要。它的主要作用如下。

(1) 保障企业实现质量管理

企业在实现质量管理和质量保证中，除了有完善的技术标准外，还要保证质量体系影响产品质量的各要素处于受控状态，企业就需要制定大量的管理标准和工作标准，并保证这一系列标准得以实现，在这方面，国内外有很多标准化资料值得借鉴。

(2) 帮助企业生产先进化工产品

企业生产产品，是为了销售、赢利、满足国内外市场需要。为此，企业应及时了解国内外标准的变化，及时按国内外最新的标准去组织生产。

(3) 帮助企业采用国际标准和国外先进标准

企业必须认识到，采用国际标准和国外先进标准是最廉价的技术引进。为赢得市场，企业必须认真地研究和采用国际标准和国外先进标准。

(4) 帮助企业新产品开发和技术引进

为满足企业不断开发新产品需要及从国外引进新技术、新工艺、新设备，要周密地收集、分析研究国内外标准资料。在产品鉴定时，要进行标准审查，在引进技术时，更应进行标准化审查，防止国外已落后的技

术和工艺、国外已淘汰的设备进入我国。

(5) 它是保护环境的需要

一般来说,化工产品是有毒、易燃、易爆、有腐蚀性的产品,在生产过程中经历高温、高压的反应条件,生产中排放的“三废”是有害的。对国家已制定的强制性标准,要坚决执行。对国家没有制定标准的,要参照国内外有关资料,制定本企业的企业标准。

15.1.2 化工标准化情报的分类、检索和收集

15.1.2.1 标准化情报的分类

标准资料由于物质载体的不同,可分为两类。一类是以纸张作为物质载体的标准化资料,如书本式的标准、标准化期刊、标准通报、标准年鉴、标准化专著、汇编、小册子、标准目录等,这种形式的标准化资料是最基本的、最普及的标准化资料,使用十分方便,大多数用手工检索和阅读。另一类是以声像等信息材料作为物质载体的标准化资料,如标准化电影、录像和录音磁带、光盘、缩微资料、计算机软盘等。

15.1.2.2 标准化情报的检索

标准化情报的检索是指按用户的需要和规定的课题,使用检索工具,从众多存贮文献中查找所需文献的全部过程。通常包括三个方面:首先要将大量的文献按科学规律分类进行存贮;然后组织检索工具,如编目、文献、题录等;最后利用检索工具和方法查找所需文献,为用户提供服务。

从目前来看,使用书本式检索工具,用手工检索,是查找标准化文献的主要方法。例如用各种标准目录、标准化期刊查找国外标准;还可采用追溯法,即从已有的标准文献中所列出的参考文献(或相关标准)逐一地追查并不断扩检的方法。例如根据德国 DIN 标准附录中所列的标准编号及名称,可进一步查找许多对应的适用标准。根据文献的外部特征和内部特征的不同,有两种检索途径:一是从文献的外部特征进行检索的途径,如著作、书名、刊名、篇名、号码、文献类型等特征;二是从文献的内部特征进行检索的途径,如分类号、主题词、关键词等途径。最常用的是分类、主题和号码等途径。

另一类以声像等信息材料作为物质载体的标准化资料,如标准化的电影、录像和录音磁带、光盘、计算机软盘、缩微资料等由于体积小,便于贮存,便于加工和实现情报信息的现代化,它可利用声像设备、缩微照片阅读和复制,利用计算机等阅读和复制,还可以利用计算机和现代通讯技术实现联网检索和传递等自动化服务。从20世纪90年代开始,在北京中国科技信息中心、中国化工信息中心等一批部委和省市的信息中心,可以通过计算机联网系统检索到美国标准和规格数据库中贮存的标准,达到了标准信息资源共享。近些年来,中国标准情报中心也已建成了国家标准、国际标准和国外先进国家标准的数据库,可以为用户提供检索服务。

目前我国已建立的标准数据库来说,由于标准的制定、修订速度很快,标准的制定、修定情况输入数据库的速度又远远落后。因此,单靠计算机检索是不够的,还必须采用书本式检索工具进行手工检索复检。

15.1.2.3 化工标准情报的种类

(1) 国内化工标准和主要标准化情报

① 化工行业标准和化工国家标准

a. 各种化工行业标准和化工国家标准单行本,化工行业标准由化学工业出版社出版和发行。化工国家标准由中国标准出版社出版和发行。

b. 国家标准汇编。是不定期出版物。按国家标准的顺序号编印,由中国标准出版社出版发行,它收编了包括化工国家标准在内的全部国家标准。

c. 各种化工行业标准汇编。是不定期出版物,由化学工业出版社出版和发行。

② 标准化出版物和化工标准化出版物

a. 《中国标准化年鉴》 国家技术监督局编,中国标准出版社出版发行。第一部年鉴是1985年出版的,汇编了1984年底以前发布的全部现行国家标准目录。以后的年鉴,仅汇编上一年发布的所有国家标准目录。中国标准化年鉴是一本介绍全国标准化工作发展情况的综合性资料,也是检索最新国家标准发布信息的工具。

b. 《中国标准化》 月刊,国家技术监督局标准化司与中国标准化协会合办,国内外公开发行,主要报道国家标准化的方针政策、标准化工作研究、标准化学术论文、标准化会议报道以及国家标准批准发布信息、国家标准修改信息及发布的修改单。

c. 《世界标准信息》 月刊,中国标准情报中心主办。主要发表我国已收到的国际标准和国外先进标准的中文目录。

d.《标准化文摘》月刊,由河北省技术监督信息研究所编辑出版。主要摘录了国内标准化、质量、计量刊物中发表的研究论文、政府方针政策、标准评价、信息报道以及部分国外标准化和质量方面的论文等,是国内唯一一本标准化文摘刊物。

e.《化工标准化与质量监督》月刊,由原化工部标准化研究所等五家单位联合主办,主要报道化工标准化政策、工作研究、标准评价以及化工国家标准和化工行业标准批准发布信息。

f.《化学工业国家标准、行业标准和国际标准目录》为不定期出版物,原为化工部标准化研究所出版发行,自1998年起改由化学工业出版社出版发行。内容包括化工产品技术标准、化工机械技术标准及化工工程建设标准的目录。

g.《化工、石化产品国内外标准速检手册》中国标准化协会化工标准化分会信息咨询网组织编写,1994年出版。它汇集了主要化工、石化产品及试验方法的国内外标准目录30余万条,是检索主要化工产品和石化产品国内外标准的很好的检索工具。

此外,中国标准出版社每年出版一次《国家标准目录及信息总汇》;中国标准出版社1994年出版了《中华人民共和国行业标准目录》。1979年翻译出版的《各国标准对照手册》第一卷—化学标准,1985年由甘肃省标准情报研究所翻译出版《世界工业标准速检手册》第一册—材料和化学篇,这两部书是检索国外标准的主要参考工具。

③ 标准化法规 1989年4月1日施行的《中华人民共和国标准化法》;1990年4月6日国务院发布的《中华人民共和国标准化法实施条例》,原化工部颁布的《加强化工企业标准化工作的若干规定》、《化学工业产品标准化工作管理办法》、《化学工业产品标准审查细则》等。

④ 国外化工标准译文汇编 比较早的译文集有4部:《化工产品质量标准汇编》、《国外化工产品质量规格汇编》、《“七五”期间采用国际标准的主要化工产品国内外质量规格对比汇编》、《美国军用标准(化工、橡胶部分)译文汇编》。比较近期译文汇编有《涂料、涂层、颜料及其原料标准》(ASTM)(上、下册)、《化工产品国际和国外标准译文集》(有机、无机)、《全国进出口化工产品质量规格》(上、下、续)三集。上述三本书是由化工部标准化研究所编辑出版。

(2) 国际标准化组织(ISO)标准和标准化出版物

国际标准化组织(International Organization for Standardization)是世界上最大、最有权威的国际标准化专门机构,它的主要任务是制定国际标准,协调世界范围内的标准化工作。组织成员国和该组织的各技术委员会进行情报交流,与其他国际机构进行合作,共同研究有关标准化的问题。

ISO下设专业技术委员会(TC)、分技术委员会(SC)和工作组(WG),进行国际标准制定工作。到1995年底为止,国际标准化组织已成立了212个技术委员会。

ISO标准和标准化出版物简介如下。

① ISO各种化工标准 ISO各种化工标准为英文版单行本。

② ISO标准目录(ISO Catalogue) ISO标准目录由国际标准化组织每年2月出版发至各成员国。每年的ISO目录,报道至上年底为止的全部现行标准和作废(代替)标准目录。ISO标准目录采用的是《国际标准分类法》。

1991年国际标准化组织(ISO)受世界贸易组织(WTO)委托,组织编制完成了《国际标准分类法》(International Classification for Standards,简称ICS)并向各成员国推荐ICS分类体系。ISO组织从1994年开始,在ISO标准目录上采用ICS分类法作为主标准目录。德国和法国的主标准目录从1994年开始采用ICS分类法。我们国家规定从1997年起,在国家标准和行业标准的封面上标明ICS分类号,逐步取代原UDC分类号,实现我国标准文献工作与国际接轨。预计世界各国都会很快采用ICS分类体系,到那时各国标准检索工作将完全一致。

国际标准分类法采用三级分类,第一级类目由41个大类组成,第二级类目有387个中类,第三级类名为789个小类。每级类目采用数字编号,第一级类目和第三级类目采用两位数,第二级类目采用3位数,各级类目之间以圆点相隔。例如无机盐的分类号为71.060.50,表示无机酸为“化工技术”大类,“无机化学”中类,“无机盐”小类,凡无机盐类的所有标准,都入此类。

国际标准分类法大类的分类情况见表15.1(共41大类)。其中化学工业有关的第二、第三级类目(71化工技术、83橡胶和塑料工业、87涂料和颜料工业)的分类见表15.2~表15.4。

用这种分类方法编成的标准目录检索比较方便。但是,同样一个标准会出现在不同的第一级类目或者第二级类目和第三级类目的情况。例如由TC47制定的标准ISO 3760:1976《工业磷酸(含食品级)—总五氧化磷含量的测定—喹啉磷酸盐重量法》就分别出现在“67.220.20 食品技术 香料的调料·食品添加剂 食品添加剂类”和“71.060.30 化工技术 无机化学 酸类”中,像这样的情况,在国际标准目录中不是很

多,这种情况一般不影响检索,而且还有利于标准的检索。

表 15.1 国际标准分类法大类的分类情况

ICS 分类号	类 名	ICS 分类号	类 名	ICS 分类号	类 名
01	综合、术语学、标准化、文献	33	电信	71	化工技术
03	社会学、服务、公司(企业)的组织和管理、行政、运输	35	信息技术、办公设备	73	采矿和矿产品
07	数学、自然科学	37	成像技术	75	石油及相关技术
11	医学卫生技术	39	精密机械、珠宝	77	冶金
13	环境和保健、安全	43	道路车辆工程	79	木材技术
17	计量学和测量、物理现象	45	铁路工程	81	玻璃和陶瓷工业
19	试验	47	造船与海上建筑物	83	橡胶和塑料工业
21	机械系统和通用部件	49	航空器与航天器工程	85	造纸技术
23	流体系统和通用部件	53	材料贮运设备	87	涂料和颜料工业
25	机械制造	55	货物的包装和调运	91	建筑材料和建筑物
27	能源和热传导工程	59	纺织和皮革技术	93	土木工程
29	电气工程	61	服装工业	95	军事工程
31	电子学	65	农业	97	服务业、文娱、体育
		67	食品技术	99	(没有标题)

表 15.2 国际标准分类法中“71 化工技术”的分类情况

ICS 分类号	类 名	ICS 分类号	类 名
71.020	化工生产 [包括设备的布置和运行、工艺设计和控制、操作规程、安全措施等]	71.080.30	有机氮化物
71.040	分析化学 [该类包括通用标准]	71.080.40	有机酸
71.040.01	分析化学综合	71.080.50	酐
71.040.10	化学实验室、实验室设备 [包括液体比重计、酒精比重计等;体积、质量、密度、粘度测量用仪器,见 17.060;光学测量仪器,见 17.180.30;温度测量仪表,见 17.200.20;实验室器皿,见 71.040.20]	71.080.60	醇、醚
71.040.20	实验室器皿和有关仪器	71.080.70	酯类
71.040.30	化学试剂 [包括标准物质]	71.080.80	醛和酮
71.040.40	化学分析 [通用方法入此,专用化学方法入各专业类;此类包括气体分析]	71.080.90	酚
71.040.50	物理化学分析方法	71.080.99	其他有机化学
71.040.99	有关化学分析方法的其他标准	71.100	化工产品 [消毒剂 and 防腐剂,见 11.080;摄影用药品,见 37.040.30;橡胶和塑料用原料,见 83.040;涂料和油漆,见 87.040;墨水,见 87.080]
71.060	无机化学	71.100.01	化工产品综合
71.060.01	无机化学综合	71.100.10	铝生产用材料
71.060.10	化学元素	71.100.20	工业气体 [液化石油气,见 75.160.30]
71.060.20	氧化物 [包括二氧化物,过氧化物等]	71.100.30	爆炸物、烟火
71.060.30	酸	71.100.40	表面活性剂及其他助剂
71.060.40	碱	71.100.45	制冷剂和防冻液
71.060.99	盐	71.100.50	木材防护化学药品
71.080	有机化学	71.100.55	硅树脂
71.080.01	有机化学综合	71.100.60	香精油
71.080.10	脂族烃	71.100.70	美容品、化妆品
71.080.15	芳香烃	71.100.80	水净化用化学试剂
71.080.20	卤代烃	71.100.99	其他化工产品
		71.120	化工设备 [危险化学品的运输,见 13.300]
		71.120.01	化工设备综合
		71.120.10	反应容器及其组件
		71.120.20	蒸馏塔
		71.120.30	热交换器
		71.120.99	其他化工设备

表 15.3 国际标准分类法中“83 橡胶和塑料工业”的分类情况

ICS	类 名	ICS	类 名
83.020	橡胶和塑料的生产工艺	83.140.01	橡胶和塑料制品综合
83.040	橡胶原理和塑料原料	83.140.10	薄膜和薄板
83.040.01	橡胶原料和塑料原料综合	83.140.20	层压薄板
83.040.10	胶乳和生橡胶	83.140.30	塑料管、配件和阀门
83.040.20	橡胶合成配料 [包括炭黑、高岭土、粘土等]	[通用塑料管、配件和阀门, 见 23.040.20, 23.040.45 和 23.060]	
83.040.30	塑料的辅料和添加剂 [包括填充剂、补充剂、硬化剂、颜料、增塑剂]	83.140.40	软管 [通用软管, 见 23.040.70]
83.060	橡胶	83.140.50	密封件 [通用密封件, 见 21.040 和 23.040.80]
83.080	塑料	83.140.99	其他橡胶和塑料制品
83.080.01	塑料综合	83.160	轮胎 [包括内胎和气门嘴]
83.080.10	热固性塑料 [硅树脂, 见 71.100.55]	83.160.01	轮胎综合
83.080.20	热塑料塑料	83.160.10	汽车轮胎 [包括自行车轮胎]
83.100	泡沫材料	83.160.20	飞机轮胎
83.120	增强塑料 [塑料增强材料, 见 59.100]	83.160.30	农业机械用轮胎
83.140	橡胶和塑料制品 [模压制品应在具体制品类中; 传动带, 见 21.220.10; 输送带, 见 53.040.20; 橡胶和塑料涂覆织物, 见 59.080.40; 鞋靴, 见 61.060; 轮胎, 见 83.160]	83.160.99	其他轮胎
		83.180	粘合剂和胶粘产品
		83.200	橡胶和塑料工业设备

表 15.4 国际标准分类法中“87 涂料和颜料工业”的分类情况

ICS 分类号	类 名	ICS 分类号	类 名
87.010	涂料和颜料工业综合		[染料入此]
87.020	涂料涂覆工艺 [包括涂覆预处理]	87.060.20	涂料粘合剂
87.040	涂料和清漆	87.060.30	溶剂
87.060	涂料配料	87.060.99	其他涂料配剂
87.060.01	涂料配料综合	87.080	墨水、油墨 [绘图材料, 见 37.100.20]
87.060.10	颜料和填充剂	87.100	涂料涂覆设备

我国化工产品技术标准, 大部分集中在 71、83、87 三个大类外, 还有少部分标准分布在其他大类, 如化学矿在 73, 农药在 65, 感光材料在 37, 磁带在 35, 食品用化学品在 67, 胶鞋在 61 等。为便于我国化工产品技术标准使用 ICS 分类法和检索, 原化工部技术监督司专门做了一个按原中国标准文献分类法的分类号和 ICS 分类号的对照表, 对照表见表 15.5。

表 15.5 化工产品技术标准原中国标准文献分类号与 ICS 分类号对照表

原分类号	类 名	ICS 分类号
G01	技术管理	技术管理 01.140.30; 71.020
G04	基础标准与通用方法	基础标准与通用方法 71.040.40; 71.040.50 术语 01.040.71; 71.040 基础标准 71.020; 71.040
G08	标志、包装、运输、贮存	标志、包装、运输、贮存 71.020 危险品储存、运输、标志、标签 13.300
G09	卫生、安全、劳动保护	卫生、安全、劳动保护 71.020; 13.100
G10	无机化工原料综合	通用方法 71.060.01; 71.060.99 术语 01.040.71; 71.060.99

续表

原分类号	类 名	ICS 分类号
G11	无机酸、碱	三酸、硼酸等 71.060.30 碱 71.060.40
G12	氧化物、单质	单质 71.060.10 氧化物 71.060.20
G14	其他无机化工原料	其他无机化工原料 71.060.01; 71.060.99
G15	有机化工原料综合	通用方法 71.080.01; 71.080.99 术语 01.040.71; 71.080.01
G16	基本有机化工原料	脂族烃 71.080.10
G17	一般有机化工原料	芳香烃 71.080.15 卤代烃 71.080.20 有机氮化物 71.080.30 有机酸 71.080.40 酐 71.080.50 醇、醚 71.080.50 酯类 71.080.70 醛和酮 71.080.80 酚 71.080.90 其他有机化学 71.080.99; 71.080.01
G20	化肥基础标准与通用方法	方法 71.040.40; 65.080 术语 01.040.715.080
G21	化肥、化学土壤调理剂	化肥、化学土壤调理剂 65.080
G23	农药基础标准与通用方法	方法 65.100; 71.040.40 术语 01.040.71; 65.100
G24	农药中间体	农药中间体 65.100
G25	农药	农药 65.100
G31	合成树脂、塑料基础标准与通用方法	方法 83.080.013.010.01 术语 01.040.83; 83.080.01
G32	合成树脂、塑料	离子交换树脂、热固性塑料和专用方法 83.080.10 热塑性塑料和专用方法 83.080.20 硅树脂和专用方法 71.100.55
G34	合成橡胶基础标准与通用方法	方法 83.040.01 术语 01.040.83; 83.040.01
G35	合成橡胶	产品和方法 83.060; 83.040.10
G38	胶粘剂基础标准与通用方法	方法 83.180 术语 01.040.83; 83.180
G39	胶粘剂	产品 83.180
G40	橡胶制品综合	基础 83.140.01 通用方法 83.140.01; 71.040.50 术语 01.040.83; 83.140.01
G41	轮胎	轮胎(包括内胎、气门嘴)专用方法 83.160.01 轮胎(包括内胎、气门嘴)术语 01.040.83; 83.160.01 汽车轮胎(包括自行车轮胎) 83.160.10 飞机轮胎 83.160.20 农业轮胎 83.160.30 其他轮胎 83.160.99

续表

原分类号	类 名	ICS 分类号
G42	胶管、胶布、胶带	带和方法 21.220.10; 83.140.01; 53.040.20 塑料管和方法 23.040.70 软管(和组合件)及方法 23.040.70; 23.040.01 涂覆织物和方法 59.080.40; 83.140.01 船用救生筏 83.140.99
G43	橡胶密封制品	方法 83.140.50; 83.140.01 术语 83.140.01; 01.040.83 一般密封制品 83.140.50 液体系统密封制品 21.140 管和软管组件用密封件 23.040.80
G44	胶乳制品	术语 83.040.10; 01.040.83 泡沫材料和方法 83.140.10 薄膜和方法 83.140.10 其他胶乳制品和方法 83.140.99
G45	医用和食品工业用橡胶制品	输血管、手套等和方法 83.140.99; 11.140 避孕套和方法 83.140.99; 11.200 奶嘴、食品管、高压圈 83.140.99
G47	其他橡胶制品	术语 01.0140.83; 83.140.01 产品和方法 83.140.99 泡沫材料 83.100
G48	再生胶	再生胶 83.040.01; 83.040.99
G49	炭黑	方法 83.040.30 术语 01.040.83; 83.040.30 炭黑产品 83.040.30
G50	涂料基础标准与通用方法	方法 87.020; 71.040.50 涂料涂覆工艺 87.020 术语 01.040.87; 71.100.01 产品 87.040
G51	涂料	产品 87.040
G52	涂料辅助材料	涂料配料 87.060 涂料粘合剂和专用方法 87.060.20 其他涂料配料和专用方法 87.060.99 溶剂 87.060.30
G53	颜料基础标准与通用方法	方法 87.060.10 术语 01.040.87; 87.060.10
G54	颜料	产品 87.060.10
G55	染料基础标准与通用方法	方法 71.040.40; 87.060.10 术语 01.040.87; 87.060.10
G56	染料中间体	无机染料中间体 71.100.01; 87.060.10 有机染料中间体 71.100.01; 87.060.10
G57	染料	产品 71.100.01; 87.060.10
G60	化学试剂 化学试剂综合	方法 71.040.40; 71.040.30 术语 01.040.71; 81.040.30
G61~63、 65~G66	化学试剂	化学试剂 71.040.30
G70	化学助剂基础标准与通用方法	方法 71.100.40 术语 01.040.71; 71.100.40

续表

原分类号	类 名	ICS 分类号
G71	化学助剂	产品 71.100.40
G72	表面活性剂基础标准与通用方法	表面活性剂基础标准与通用方法 71.100.40
G73	表面活性剂	表面活性剂 71.100.40
G74	催化剂、分子筛基础标准与通用方法标准	方法 71.100.99 术语 01.040.71; 71.100.99
G75	催化剂、分子筛	产品 71.100.99
G76	水质和水处理基础标准与通用方法	方法 71.040.40
G77	水质和水处理剂	无机化学试剂 71.100.80 有机化学试剂 71.100.80 无机净水剂 71.100.01; 13.060.01 有机净水剂 71.100.99; 13.060.01 工业水处理剂 13.060.99 有机酸类 71.100.40 有机酯 71.100.99
G80、G81	感光材料基础标准与通用方法、感光材料	相纸、胶卷和方法 37.040.20; 71.040.50 电影胶片和方法 37.060.20; 71.040.50 印刷 PS 版等和方法 37.100.99
G83	磁记录材料	磁带 35.220.01 录像带和方法 35.040.30
G84	照相级化学品	照相级化学品和方法 37.040.30
G85	其他化工产品综合	术语 01.040.71; 71.100.01 方法 71.040.40
G86	化学气体	产品 71.100.20 方法 71.100.20; 71.040.40
B46	畜禽饲料添加剂	产品和方法 65.120
D51	化工原料矿	方法 73.080 产品 73.080
X42	合成食品添加剂	方法和产品 67.220.20
Y75	鞋	方法 61.060 术语 01.040.61; 61.060
Y78	鞋、靴	鞋、靴 61.060 防护用鞋 13.340.10; 61.060

注：由于 ICS 分类粗细不均，为便于查阅，我们把化学试剂、染料等方法与产品标准入同一类。

ISO 标准目录中除了主目录（分类目录）外，还有标准号顺序索引、技术委员会标准顺序索引、ISO 作废标准目录和主题词索引。

主题词索引是根据标准文献的中心内容，从标准的名称中选出一个或几个词构或一级、二级甚至三级主题词，并按字母顺序编制的索引。ISO 主题词索引著录的项目有：主题词、简化的标准名称或标准全名、标准号及在主目录中的页次，从而可以在主目录中找到标准的全称、版次、页数、价格等内容。

标准的顺序号索引也是检索工具的一部分，它是按标准的顺序号编排。顺序号索引著录的项目一般有：标准号、制定年份、价格、在主目录中的页次等。这种目录编制容易，使用方便。缺点是须事先知道标准号，与其他检索配合才能较好地发挥作用。

技术委员会标准顺序索引是 ISO 标准目录特有的，它的著录项目为 TC、标准号（包括年代号）、页次。从目录中可以了解各技术委员会制定标准的数目等。须事先知道技术委员会代号和标准号才能使用。它最方便用途为核查已知标准是否为现行标准。例如某企业中有一个 ISO 标准是 1972 年制定的，我们只要看一下顺序号索引中该标准的年代号，就可判断该标准是否失效，如果年代号是 1972 说明该标准有效，年代号

是1996年,表明该标准已经失效。

(3) ISO 通报 (ISO Bulletin)

ISO 通报是月刊,由ISO出版。主要报道该组织的各种会议信息、各TC的活动、各成员国的标准化信息,新出版的国际标准等。

(4) ISO 标准目录 (中译本)

ISO 标准目录 (中译本)是不定期出版物。中国标准情报中心和化工部标准化研究所都曾翻译出版。

15.1.2.4 其他国家标准和标准化出版物

(1) 法国

① 法国国家标准 (NF) 法文,单行本,首页的标准名称为法、英对照名称。

法国国家标准是由法国标准化协会 (AFNOR) 组织制定,由法国政府有关部一级批准,它对政府机关或受政府资助的机关在订货和采购中是一定要执行的,但对企业是自愿的,只有在双方协议规定时,才有法律约束力。

法国标准在标准目录出现的标准代号有三种,它的意义是:

NF——表示 AFNOR 正式标准;

XP——试行标准,由 AFNOR 总会长批准;

FD——表示活页文献或文献分册,是对标准的补充说明及参考资料,帮助用户正确理解和使用标准,由 AFNOR 总会长批准。

② 法国标准目录 (AFNOR Catalogue) 法文,每年出版一次。主目录是按 ICS 分类法编的分类目录,从1994年开始采用 ICS 分类法,一级类的 ICS 完全相同 41 大类,二级类 350 个。此外,法国标准目录还有主题词索引、顺序号索引、替代标准目录、采用国际标准及欧洲标准的目录等。按法文字母顺序编排。

③ 博奕 (法国标准化动态, Enjeux) 月刊,法文。主要报道标准化在各部门应用情况、法国国家标准的制定、修订和发布信息及国际标准化动态。

④ 法国国家标准目录 (中译本) 不定期出版物。

(2) 德国

① 德国国家标准 (DIN) 德文,单行本,首页标准名称为德、英对照名称。

德国国家标准由德国标准化学会组织制定,一般来说 DIN 是自愿采用的,有的标准被政府法规引用时,则具有法律效力。

② 德国技术规程目录 (DIN Katalog für Technische Regeln; DIN Catalogue of Technical Rules) 德、英对照,年刊。

目录分两卷出版,第一卷为按 ICS 分类法编的分类目录,第二卷是按德文字母顺序排列的德文主题词索引和按英文字母顺序排列的英文主题词索引及标准顺序号索引。

每年的德国技术规程目录报道至前一年底的德国国家正式标准、暂行标准、标准草案及一些专业标准和各州政府部门公布的技术法规等。

③ 德国标准化学会通报 (DIN Mitteilungen) 月刊,辟有专栏介绍最新的德国标准。

④ 德国国家标准目录 (中译本) 不定期出版物。

(3) 日本

① 日本工业标准 (JIS) 分单行本和合订本两种。单行本为日文,合订本分日文本与英文本。

日本工业标准就是日本国家标准,由日本工业调查会组织制定、审批和发布。日本工业标准除安全、卫生、环境保护以及出口产品外,一般都是推荐性的。

日本工业标准不包括药品、化肥、农药和食品添加剂标准。

② 日本工业标准目录 有日文和英文两种版本,日文版称《JIS 总目录》,英文版称为日本工业标准年鉴《JIS yearbook》。每年出版一次,报道当年1月底前的全部现行日本工业标准。

日本工业标准目录 不论是日文版还是英文版,都由两个部分组成:主目录和分类目录,另一部分是主题词索引。

主题词索引日文版、英文版编排不同,日文版是将日文主题词按五十音图顺序排列,而英文版是将英文主题词按英文字母顺序排列。

③ 标准化杂志 (标准化ジセーナル) 月刊,日文,由日本标准化协会出版。主要报道日本、ISO/IEC 以及其他国家的标准化动态,如会议、标准出版、标准制订、修订和作废信息;日本标准化协会审议新标准方面的进展;日本专业标准介绍以及标准化论文等。

④ 日本工业标准目录 (中译本) 不定期出版物。

(4) 俄罗斯

① 俄罗斯国家标准 (ГОСТ) 俄文, 单行本。

俄罗斯国家标准由前苏联国家标准和俄罗斯独立后制定的国家标准组成。

② 俄罗斯国家标准目录 共分四个分册, 包括按专业分类顺序号编排的分类目录 (主目录) 主题词索引和标准顺序号索引等三个部分。

③ 俄罗斯国家标准通报 俄文, 月刊。主要报道 ГОСТ 标准修改单号、ГОСТ 标准勘误表、新批标准的 ГОСТ 目录, 被替代和废止的 ГОСТ 标准目录以及被修订的目录等。

④ 俄罗斯 (或前苏联) 国家标准目录 (中译本) 不定期出版物。

(5) 美国

在美国, 和化学工业有密切联系的主要有三种标准: 美国国家标准、美国材料与试验协会标准、美国军用标准。

① 美国国家标准 (ANSI) 美国国家标准由两部分组成。一个是美国国家标准学会 (ANSI) 主持制定的, 按专业分成 24 个大类, 用大写英文字母表示; 二是美国专业标准和国际性标准直接采用为美国国家标准的, 其中美国材料与试验协会标准 (ASTM) 被采用的最多。

a. 美国国家标准 (ANSI) 单行本, 英文。

b. 美国国家标准目录 英文, 每年出版一次。其主目录是主题词目录, 同一主题之下的各个标准按字母顺序排列。美国国家标准目录内还有分类顺序索引和作废 (修改) 标准索引。

c. 美国国家标准学会通讯 (ANSI Reporter) 和美国国家标准学会动态 (ANSI Standards Action)。

d. 美国国家标准目录 (中译本) 不定期出版物。

② 美国材料与试验协会标准 (ASTM)

a. 美国材料与试验协会年鉴 英文, 每年出版一次, 将全部 ASTM 现行标准以合订本的形式出版。

b. 美国材料和试验协会标准化新闻 月刊, 英文。主要报道 ASTM 新闻、动态、研究论文及 ASTM 标准制定修订和发布信息。

c. 美国材料和试验协会标准目录 (中译本) 不定期出版物。

③ 美国军用标准 指美国国防部标准化文件联邦供应分类目录 (FSC) 所列标准。

军用标准由两部分组成。一部分由国防部各有关部门组织制定标准, 如军用规格 (MIL)、美国军用标准 (MIL-STD)、美国联邦规范 (FS)、美国联邦标准 (FEO-STD) 等; 另一部分是美国国防部直接采用其他美国标准, 如 ANSI、ASTM 等。

a. 美国军用标准 (MIL) 英文, 单行本。

b. 美国国防部标准化及文件联邦供应分类目录 (简称 FCS) 英文本。

c. FCS 中译本 不定期出版物, 由航空工业总公司 301 所翻译出版。我国引进的全套美国军用标准都集中在航空工业总公司 301 所。

(6) 英国

① 英国国家标准 (BS) 英文, 单行本。英国国家标准由英国标准学会 (BSI) 制定。根据英国公司法, 由 BSI 制定的技术标准具有法律约束力, 一旦被政府法令所援引, 即成为强制性标准。

② 英国标准学会标准目录、英文, 简称 BS 目录 BS 目录的主目录是标准顺序号目录, 每一标准条目标明标准编号、年代号、标准名称、修改单号、修改年月等内容。BS 目录中还有主题词顺序索引, 在主题词下有一级说明词、二级说明词, 甚至还有三级说明词, 在说明词后面注有标准号。另外, 目录中还有 ISO/IEC 标准与 BS 标准的对照表。

③ 英国标准学会新闻 英文, 月刊。刊中列有英国国家标准的更换、补充和新标准发布的新闻报道。

④ 英国国家标准目录 (中译本) 不定期出版物。

15.1.2.5 标准的识别和检索

(1) 化工标准的识别

一个标准的封面、首页或者标准目录, 由四部分组成: 标准代号、标准编号、制定/修订年号 (确认年号)、标准名称。

标准代号 一般是由标准制定部门名称的字头缩写面成。例如, 我国国家标准的代号是“GB”, 就是“国标”两字的汉语拼音字头; 化工行业标准的代号“HG”, 就是“化工”两字的汉语拼音字头; “ASTM”就是美国材料和试验协会 (American Society for Testing and Materials) 英文名的字头。我国的标准代号后面加 T, 表示是推荐性国家标准, 不加 T 表示是强制性国家标准。

制定/修订年号 (确认年号) 国际标准 (ISO/IEC) 用 4 位数表示。我国从 1995 年开始用 4 位数表

示。如：

ISO 1388: 1981 《工业用乙醇》

GB 6026—89 《工业丙酮》

GB/T 7815—1995 《工业用季戊四醇》

ANSI 标准和 DIN 标准也用四位数表示，但表示方法与国际标准不同，如：

ANSI K596—1984

DIN 53247—Date 1984 《溶剂和涂料—酮——要求和检验》

其他 JIS、ГОСТ、ASTM 标准都用两位数表示，如：

JIS K 1901—83 《电石》

ASTM D 304—85 《正丁醇》

ГОСТ 19710—83 《乙二醇技术条件》

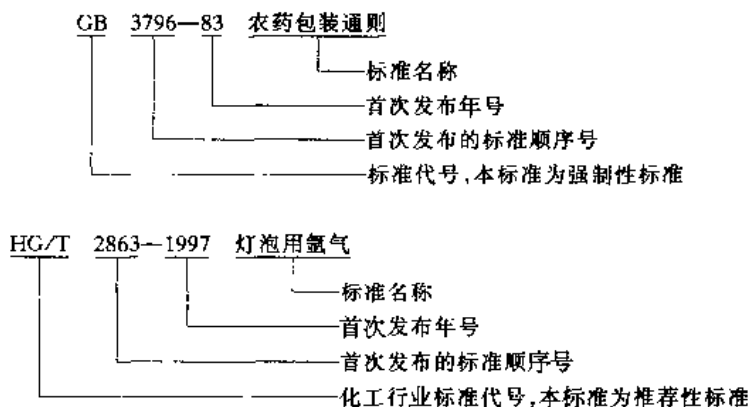
标准中写的年号应是首次发布或修订的年代号。当标准确认时，在制定（或修订）年代号之后用括号标明确认年代号即可。

标准的编号 标准的编号形式有六种。

① 按标准首次发布的顺序号编写

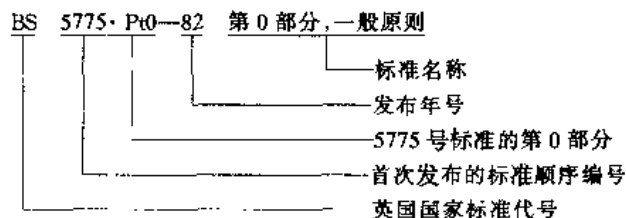
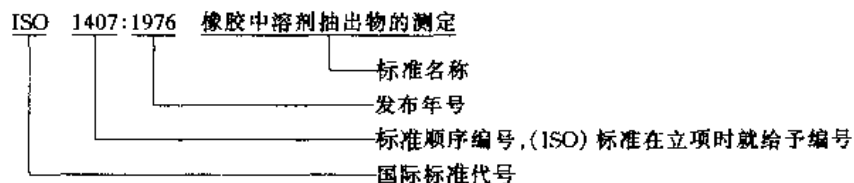
a. 我国国家标准和化工行业标准

【例】

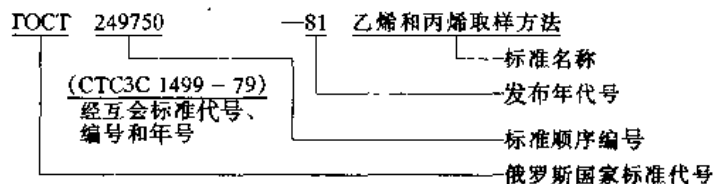


b. ISO 国际标准和英国、俄罗斯、德国国家标准

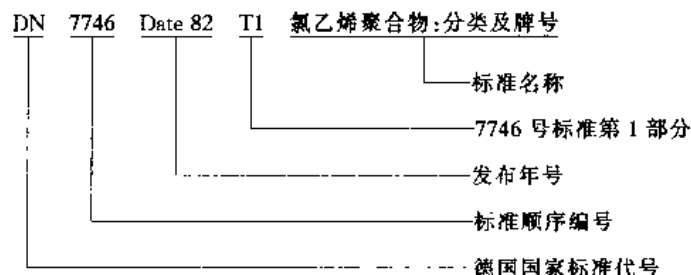
【例】



【例】



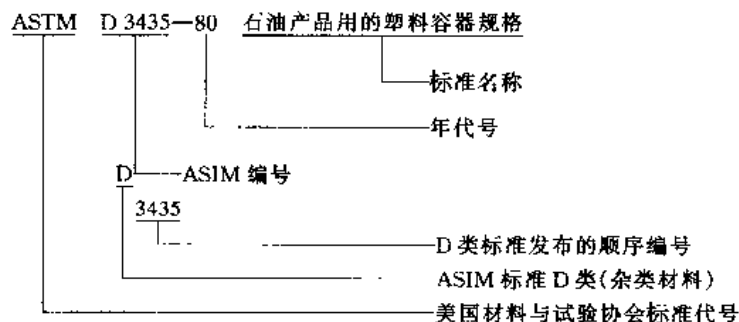
注：俄罗斯国家标准号下写的经互会标准代号、编号和年号代表本标准采用 1979 年制定的 1499 号经互会标准。



② “标准分类号 + 本类顺序号” 的标准编号

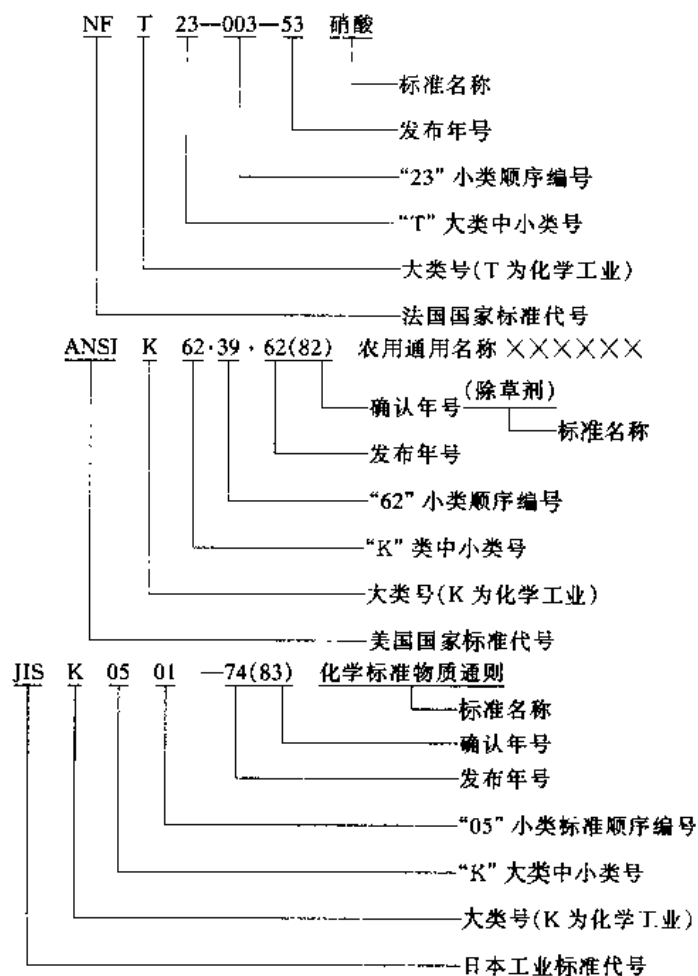
a. “字母分类号 + 本类标准顺序号” 的标准编号方法。ASTM 标准就是这种编号。

【例】



b. “字母分类号 (大类) + 00~99 两位数字分类号 (小类) + 本小类标准顺序号” 的标准编号方法。法国、美国 (由美国标准化学学会自定标准部分)、日本的国家标准就是这种编号。

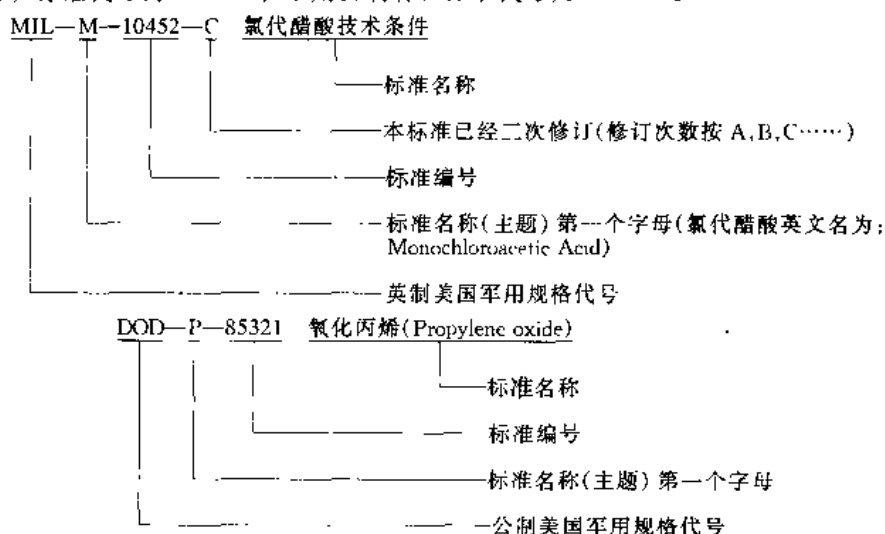
【例】



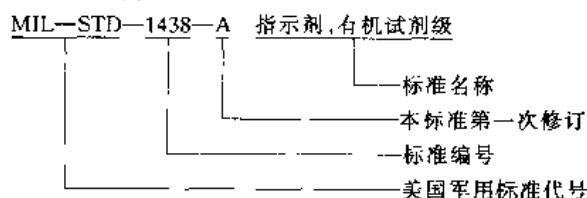
③ 美国军用标准组成比较复杂, 代号和编号也很不一致, 现举例说明。

【例】 美国军用规格。

采用英制者，标准代号为“MIL”；采用公制者，标准代号为“DOD”。



【例】 美国军用标准 (MIL—STD)。



④ 美国国家标准当采用美国专业标准或国际标准时，在专业标准和国际标准前直接冠以“ANSI”字样而不再编号。

例如：ANSI/ISO 8174:1986 《工业用乙烯》

⑤ 欧洲一些国家和欧共体成员国，当采用国际标准或欧共体标准时，不再编号而采取直接冠以这个组织或国家标准代号。例子如下。

欧共体直接采用国际标准：

EN ISO 757:1982

法国国家标准直接采用国际标准：

NF ISO 6860:1984

欧共体标准直接采用国际标准，而法国标准又直接采用欧共体标准：

NF EN ISO 3690:1987

⑥ 当国家标准等同采用国际标准时，也可采用双重或三重编号的方法，我国常采用此法。

【例】 NF T01-070—1995 分析实验室用水规格和试验方法

NF ISO 3696:1987

【例】 GB/T 4650—84 工业用化学产品采样词汇

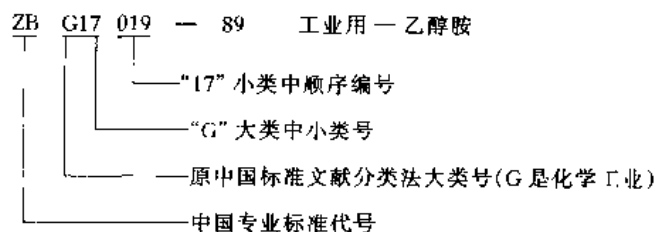
ISO 6206:1979

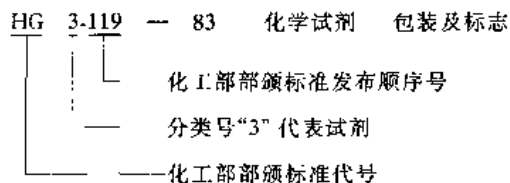
【例】 NF T60-181—1994 石油产品浊点的测定

NF EN 23015

ISO 3015:1992

另外，我国的化工标准中还保留少量现行的专业标准和部颁标准，它们的代号和编号是：





(2) 国内外化工标准的检索

① 国内化工标准检索 利用国内各种出版物、标准目录,如《化学工业国家标准、行业标准和国际标准目录》一般都可以检索到。要注意标准目录截止日期,并复查截止日期后的《化工标准化与质量监督》等杂志,看有无新的化工标准发布,老标准是否已经修订、代替、修改等情况。

② 国外化工标准的检索 首先可充分利用国际标准和各类进步国家的国家标准的中译本目录、馆藏标准卡片、《化工、石化产品国内外标准速检手册》等中文出版物进行检索,还必须检索最新的国际标准和国外先进标准作为复查,有条件的还要利用各国标准化期刊再复查一次。

用原版国际标准和国外先进国家标准目录进行检索的方法如下。

a. 主题词和分类目录的检索方法 当你不知道国外哪些国家有你需要的标准时,一般可采用主题词索引和分类目录进行检索。

【例】查硫酸有什么国际标准

方法一:用1996年版的分类目录检索。根据ICS分类法,硫酸应在71大类(化工技术)、060中类(无机化学)、30小类(酸)中,分类号为71.060.30。翻到273页,在71.060.30Acid类中,可以找到11个标准。ISO 910:1977……等。

方法二:用1996年版的主题词索引。硫酸的主题词比较简单,选acid或Sulfuric都可以。翻到485页,在主题词Acid下说明词Sulfuric里找到与分类目录法查得的相同的11个同样在954页主题词Sulfuric下说明词Acid里找到与上述完全相同的11个标准。

一般来说,索引中查得的标准名称不一定是全称,有的索引本来就没有名称,因此,必须按照索引指出的主目录中的页次,找到标准的全称、版次、页数、价格等信息。

德国、法国的标准目录都已采用了ICS分类法,其检索方法与ISO目录相同。

对于美国军用标准、日本工业标准和俄罗斯标准用分类目录的检索方法是比较方便的。

而对美国国家标准(ANSI)、ASTM标准、英国国家标准(BS),用主题词目录(索引)检索比较方便。

【例】查硫酸在JIS和ГОСТ中的制定情况

用分类目录法检索比较方便。

硫酸在JIS分类目录中在K类10~19小类中,翻到1996年《JIS总目录》的311页,即可找到硫酸的日本标准;同样翻到1996年《JIS yearbook》94页,也可找到此标准。

硫酸在ГОСТ分类目录中在JI大类J11小类中,翻到第二分册225页(ГОСТ目录1996)就能找到ГОСТ 667—73《蓄电池用硫酸》和ГОСТ 2184—77《硫酸》两个标准。

b. 标准编号的顺序号索引检索方法 利用标准编号的顺序号索引检索,主要是用来复核已知标准是否是现行标准,复核已知标准号的标准名称以及了解该标准的其他一些信息,如采标情况、页数、价格等。

c. 其他标准化文献检索 对于国内标准化文献的检索,可以利用《标准化文摘》月刊进行手工检索。

对于国外标准化文献,靠手工检索较困难,一般委托中国科技信息中心、中国化工信息中心按照你的检索主题和要求,如检索内容、主题词、需检索的国外标准化期刊、何年代或年代范围等进行计算机联网检索和复制。

15.1.3 标准化情报的管理

15.1.3.1 了解情况,及时更新

及时收集各国标准化情报要树立这样的观念:采用国际标准和国外先进标准是一种无偿的、不花钱的技术引进。

当代科学技术不断进步,标准化领域不断地扩大,标准的制定和修订速度在不新地加快,老标准的更新和替代也十分频繁。时代要求化工企业及时了解国内外标准和标准化的情报,及时更新与本企业有关的标准和标准资料。

当前在全世界范围内向企业全面推行质量管理和质量保证的ISO 9000系列标准。标准规定:企业要向用户提供质量的承诺,以满足顾客和用户的期望和要求。为此,企业必须建立和健全内部的和外部的质量管理和质量保证体系,这一质量管理和质量保证体系的中心环节是要对企业影响产品质量的各个要素进行有效的、全面的控制。在这些要素中,文件和资料的控制也是要素之一。为了确保及时而明确地向企业、向企业

生产用原材料供货方提出控制要求和规定。化工及流程性材料企业一般应收集和采购如下一些标准和标准资料。

① 产品的质量要求（一般包括在详细规格说明中，供内部使用或向需方提供），其中有：

- a. 化学成分指标和允许误差范围；
- b. 物理结构和各组分含量分布及允许误差范围；
- c. 性能值和允许误差范围；
- d. 取样和检验试验方法；
- e. 包装标志和运输；
- f. 质量保证要求；
- g. 生产产品所执行的质量体系标准；
- h. 质量体系和工艺更改的通知；
- i. 管理要求。

② 原材料的质量要求和方法（向原材料供应商提出的和内部使用的），一般包括：

- a. 质量规格和等级；
- b. 检验规程和适用范围；
- c. 所采用的质量保证体系的适用范围；
- d. 有些特殊物质，如药物、压力容器、放射性物质等应选择相关的专用标准；
- e. 供货方提供的过程控制证据，如测试记录、化验报告、过程控制因素；
- f. 包装、标志、运输和交货期的要求，如货盘、容器、输送设备、车辆、船舶、贮罐、管道的具体要求。应规定包装运输图示标志；
- g. 化验及分析方法的规范及指导书等。

15.1.3.2 搞好企业标准化情报工作

对企业收集到的标准资料、本企业已制定标准及有关资料进行加工整理，对资料进行分类、建卡、建档。对外部收集来的标准采用双重编号的方法进行编号（既保留原有标准的代号和编号，也规定好本企业标准的代号和编号）。根据企业条件，可以输入计算机，建立数据库；同时还要建立手工检索工具，最好是卡片式（便于补充和取出），应有两套卡片，一套分类排放，一套按标准顺序号排放，也可建立书本式标准目录。

要对企业使用的标准化资料进行有效的控制。控制的方法是对使用 and 作废、更新、更改的标准化资料进行严格控制，即对使用、作废、更新、更改的资料要有批准手段。

对本企业自己制定的标准要经过对企业负有执行职责的最高管理者批准、发布执行。对外来标准资料，如果直接作用于本企业，按照 ISO 9000 标准的要求，须经过企业最高管理者批准发布才能使用。

企业内部标准文件和资料的更改，应由该文件的原审批部门进行审批。标准文件更改，由文件控制部门统一实施，并制作标准文件更改一览表。一览表内容包括更改内容、版号、批准人、更改人、生效日期、更改次数等。对文件更改情况进行登记，在对质量体系有效运行起重要作用的各个场所，都应及时得到相应的标准化文件的有效版本，同时及时撤出失效或作废的标准文件，防止误用。严格执行新文件生效、旧文件作废的原则，任何场所不得存在新旧文件并存的现象。标准资料保管部门为法律和积累知识目的所保存的任何已作废资料，应作适当标记。

15.2 标准体系和标准体系表

15.2.1 化工标准体系和标准体系表

15.2.1.1 化工标准体系的行业分类

按照国际标准分类法（ICS），我国化学工业所占的大类有三个：化工技术、橡胶和塑料工业、涂料和颜料工业，另外还有化工信息材料、化学矿、农药、食用化学品、食用和医用橡胶制品等分布在其他大类之中。

根据我国实际情况，按照国民经济性质的同一性和表征化工产品质量的主要特性指标（或代用特性指标）同一性原则，将我国化工产品标准体系分为四大类。

① 化工基本原材料标准体系 其标准的主要特征是：表征各专业产品质量特性的主要指标是它们化学成分的含量，即主含量（或纯度）及各种杂质的化学成分含量。

② 化工机械标准体系 与机械工业标准大致相似。

③ 化工高聚物和橡胶制品标准体系 其标准的主要特征是：表征各专业产品质量特性的主要指标是它

们的物理性能和加工性能,如力学性能指标、热性能指标、电性能指标、光学性能指标等。

④ 信息用化学品标准体系 目前我国信息用化学品,除了成品标准外,还包括它的原材料标准及其他辅助材料标准。信息用化学品标准起步较晚,在本次体系表编制中与化工高聚物标准体系合并在一起。

15.2.1.2 化工标准体系表内容介绍

我们将化工标准体系表分为三个子行业标准体系表 G_1 , G_2 , G_3 。

G_1 : 化工基本原材料标准体系表

此表由化工基本原材料综合基础体系表(行业第一层标准)和化学矿、化学气体、无机化工产品、有机化工产品、化学试剂、化肥、农药、染料及中间体、颜料、表面活性剂、水处理药剂、化肥催化剂、食品化学品十三个专业标准体系表组成。

G_2 : 化工高聚物、信息材料标准体系表

此表由化工高聚物、信息材料综合基础标准体系表(行业第二层标准)和合成树脂及塑料、涂料、合成橡胶及胶乳、轮胎轮辋及气门嘴、软管、涂覆织物、输送带及传送带、橡胶密封制品、胶乳制品、胶鞋、橡胶杂品、食品用医用橡胶制品、胶粘剂、化学助剂、炭黑、感光材料、磁记录材料十七个专业标准体系表组成。

G_3 : 化工机械标准体系表

此表由化工机械综合基础标准体系表(行业第二层标准)和化工机械、非金属化工机械、搪玻璃设备、橡胶机械和橡塑通用机械、化工用仪器仪表、橡胶测试仪器设备六个专业标准体系表组成。

本体系表还另设 G_0 。

G_0 : 化工综合性标准体系表

此表由化工综合性标准、化工用能、化工安全、化工工业卫生、化工信息分类编码五个标准体系表组成。这五个体系表中的标准,实质上与三个子行业标准体系表中各行业综合基础标准同属第二层标准,由于它们是三个子行业标准体系共同的标准,所以另设此标准体系表。

化学工业标准体系表由属于国家标准体系第二层 8 个标准体系表和 36 个各专业标准体系表,共 44 个独立的标准体系表组成。

每个独立的标准体系表,由如下三部分组成。

① “体系表框架图” 它表示体系标准之间的层次关系和同一层标准之间的展开关系。

② “化学工业各级各类标准统计表” 从表 15.6 中可以了解到截止于某一年份的化学工业中国家标准、行业标准、基础标准、通用方法标准等的数量及相互关系。

③ “标准明细表” 明细表和标准体系表的框图密切相对应,从明细表上可以看出如下信息: a. 标准的名称; b. 是否为相关标准,在序号中未编号的代表此标准为相关标准; c. 标准的代号和编号; d. 宜定级别和标准属性; e. 采用的国际标准和国外先进标准号和已定标准修订时应采用的国际标准和国外先进标准号。

表 15.6 化学工业各级、各类标准统计表

标准级别、类别及属性		现有标准数		清理后标准数		应有标准数		清理后数(个) 应有数(个), %
		项	个	项	个	项	个	
国家标准	强制	1679	1945	587	632	1090	1153	54.8
	推荐	165	206	793	127	1397	1768	63.7
行业标准	强制	1231	1318	574	649	1379	1472	44.1
	推荐	254	267	1003	1089	2719	2865	38.0
合计	强制	2910	3263	1161	1281	2469	2625	48.8
	推荐	419	473	1796	2216	4116	4633	47.8
基础标准	强制	302	377	181	248	577	662	37.5
	推荐	46	55	135	155	484	510	30.4
通用方法标准	强制	935	1062	64	66	141	157	42.0
	推荐	142	146	844	1038	1578	1804	57.5
产品标准	产品	强制	1498	1513	905	949	1714	53.9
		推荐	161	162	608	623	1748	34.7
	专用方法	强制	95	231	6	13	9	81.3
		推荐	21	56	99	285	154	78.1

续表

标准级别、类别及属性		现有标准数		清理后标准数		应有标准数		清理后数(个) 应有数(个), %
		项	个	项	个	项	个	
零部件标准	强制	80	80	5	5	28	28	17.9
	推荐	49	54	110	115	152	157	73.2
合 计	强制	2910	3263	1161	1281	2469	2625	38.8
	推荐	419	473	1796	2216	4116	4633	47.8

注：表中数字统计至 1992 年年底。

为进一步阐明体系表的框图、各级各类标准统计表和明细表的关系，下面以《G100 化工基本原材料综合基础标准体系表》为例说明。

“化工基本原材料综合基础标准体系表框图”见图 15.2。

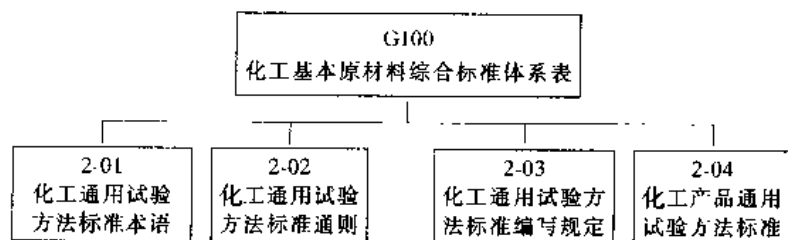


图 15.2 化工基本原材料综合基础标准体系表框图

“G100 化工基本原材料综合基础标准各级、各类标准统计表”见表 15.7。“化工基本原材料综合基础标准体系表明细表”见表 15.8。

表 15.7 G100 化工基本原材料综合基础标准各级、各类标准统计表

标准级别、类别及属性		现有标准数		清理后标准数		应有标准数		清理后数(个) 应有数(个), %	备注
		项	个	项	个	项	个		
国家标准	强制	19	24	1	1	4	4	25.0	
	推荐	1	1	16	21	53	58	36.2	
行业标准	强制	1	1	0	0	0	0	0	
	推荐	0	0	4	4	5	5	80.0	
合 计	强制	20	25	1	1	4	4	25.0	
	推荐	1	1	20	25	58	63	39.7	
基础标准	强制	16	19	1	1	4	4	25.0	
	推荐	0	0	15	18	31	34	52.9	
通用方法标准	强制	4	6	0	0	0	0	0	
	推荐	1	1	5	7	27	29	24.1	
合 计	强制	20	25	1	1	4	4	25.0	
	推荐	1	1	20	25	58	63	39.7	

注：表中数字统计 1992 年底。

表 15.8 化工基本原材料综合基础标准体系表明细表

序 号	标 准 名 称	标准号	宜订级别和标准属性	采用的国际国外标准号 (1) 已用的 (2) 准备采用的	备注
2-01 化工通用试验方法标准术语					
2 01 01	物理与物理化学特性分析术语		GB/T	≈ASTM E 12-70 (1986) (2)	待批
2-01 02	分析化学术语		GB/T		
2-01-03	气相色谱法术语	GB 4946-85	GB/T		

续表

序 号	标 准 名 称	标准号	宣订级 别和标 准属性	采用的国际国外标准号 (1) 已用的 (2) 准备采用的	备注
2-01-04	液相色谱法术语 柱液相色谱法和平面色谱法	GB 9008—88	GB/T	≈ANSI E 682—79 (1)	
2-01-05	分子吸收光谱法术语	GB 8322—87	GB/T	≈ISO 6286—82 (1)	
2-01-06	火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析法术语	GB 4470—84	GB/T	≈ISO 6955—82 (1)	
2-01-07	工业用化学产品采样词汇	GB 4650—84	GB/T	≈ISO 6206—79 (1)	
2-02 化工通用试验方法标准通则					
2-02-01.1	化工产品采样总则	GB 6678—86	GB/T	≈BS 5309pt1—76 (1)	
2-02-01.2	固体化工产品采样通则	GB 6679—86	GB/T	≈BS 5309pt4—76 (1)	
2-02-01.3	液体化工产品采样通则	GB 6680—86	GB/T	≈BS 5309pt3—76 (1)	
2-02-01.4	气体化工产品采样通则	GB 6681—86	GB/T	≈BS 5309pt2—76 (1)	
2-02-02	化工产品试验方法精密度 室内试验重复性与再现性的确定	GB 4471—84	GB/T	≈ISO 5725—81 (1)	
2-02-03	化工产品密度、相对密度测定通则	GB 4472—84	GB/T	≈JIS K 0050—83 (1)	
2-02-04	化工产品化学分析方法标准编制通则	HG 0—1475—82	HG/T	≈JIS K 0114—82 (88) (2)	
2-02-05	气相色谱分析通则		GB/T	≈JIS K 0114—82 (88) (2)	列入
2-02-06	液相色谱分析通则		GB/T	≈JIS K 0124—83 (89) (2)	1992 年
2-02-07	分子吸收光谱分析通则		GB/T	≈JIS K 0115—83 (89) (2)	计划
2-02-08	化工产品用红外光谱定量分析方法通则	GB 6040—85	GB/T		列入
2-02-09	原子吸收光谱分析通则		HG/T	≈JIS K 0121—82 (88) (2)	1992 年
2-02-10	电流、电量滴定法通则		GB/T	≈JIS K 0113—90 (2)	计划
2-02-11	电位滴定分析通则		GB/T	≈ISO 6353/1—82 (2)	
2-02-12	离子选择电极分析通则		GB/T	≈JIS K 0122—81 (86) (2)	
2-02-13	化工产品用质谱分析方法通则	GB 6041—85	GB/T		
2-02-14	色谱、质谱联用分析通则		GB/T	≈JIS K 0123—82 (87) (2)	
2-02-15	pH 值测定通则		GB/T	≈ISO 6353/1—82 (2)	
2-02-16	筛分试验方法通则		GB/T	≈JIS Z 8815—88 (2)	
2-02-17	分析试验室用水规格和试验方法	GB 6682—93	GB	≈ISO 3696—87 (1)	
2-02-18	工业用化学产品采样安全通则	GB 3723—83	GB/T	≈ISO 3165—76 (1)	
2-02-19	化工产品容量分析用标准溶液的制备		GB		
2-02-20	化工产品杂质测定用标准溶液的制备		GB		
2-02-21	化工产品试验方法所用试剂与制品的制备		GB		
2-03 化工通用试验方法标准编写规定					
2-03-01	气相色谱分析法标准格式	GB 2307—86	HG/T	≈ISO 2718—80 (1)	
2-03-02	液相色谱分析法标准编写规定		GB/T		
2-03-03	分子吸收光谱分析方法标准编写规定	GB 10713—89	HG/T	≈ISO 78/3—83 (1)	
2-03-04	化工产品用原子吸收光谱分析方法标准编写格式	GB 6042—85	HG/T	≈ISO 78/4—84 (1)	
2-03-05	电化学分析方法标准编写规定		GB/T		
2-03-06	极谱分析方法标准编写规定		GB/T		
2-03-07	质谱分析方法标准编写规定		GB/T		
2-04 化工产品通用试验方法标准					
2-04-01	化工产品沸程测定通用方法		GB/T	≈ISO 918—83 (2) ≈ISO 6353/1—82 (2)	
2-04-02	化工产品沸点测定通用方法		GB/T		
2-04-03	化工产品结晶点测定通用方法		GB/T	≈ISO 1392—77 (2)	
2-04-04	化工产品熔点测定通用方法		GB/T		
2-04-05	化工产品粘度测定通用方法		GB/T	≈JIS Z 8803—78 (89) (2) ≈BS 188—77 (2)	

续表

序 号	标 准 名 称	标准号	宣订级 别和标 准属性	采用的国际国外标准号 (1) 已用的 (2) 准备采用的	备注
2-04-06	化工产品折光率测定法	GB 6488—86	GB/T	≈JIS K 0062—78 (1)	
2-04-07	化工产品色度测定通用方法		GB/T	≈ISO 2211—73 (2)	
2-04-08	化工产品浊度测定通用方法		GB/T		
2-04-09	化工产品闪点测定通用方法 (闭口)		GB/T	≈ASTM E 502—84 (2)	
2-04-10	化工产品液体体积和重量的计算的通用方法		GB/T	≈ASTM E 201—70 (86) (2)	
2-04-11	化工产品旋光率测定通用方法		GB/T	≈JIS K 0063—66 (89) (2) ≈ISO 6353/1—82 (2)	
2-04-12	化工产品粒度试验通用方法		GB/T		
2-04-13	化工产品比表面测定通用方法 色谱法		GB/T	≈DIN 759—1981 (2) ≈BS 4359 (2)	
2-04-14	化工产品残渣测定通用方法		GB/T	≈ISO 759—1981 (1) ≈ISO 6353/1—82 (2)	
2-04-15	化工产品灰分测定通用方法		GB/T	≈ISO 6353/1—82 (2)	
2-04-16	化工产品筛余物试验通用方法		GB/T	≈JIS K 0069—66 (89) (2)	
2-04-17.1	化工产品中水分含量的测定 气相色谱法	GB 2366—86	GB/T		
2-04-17.2	化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法	GB 6283—86	GB/T	= ISO 760—78 (1)	
2-04-17.3	化工产品中水分含量的测定 重量法	GB 6284—86	GB/T	≈ICOT 14870—77 (1)	
2-04-18	化工产品中铁含量测定的通用方法 邻菲罗啉分光光度法	GB 3049—86	GB/T	= ISO 6685—82 (1)	
2-04-19	化工产品中重金属含量的测定通用方法 目视法	GB 7686—87	GB/T	≈ISO 6353/1—82 (2)	
2-04-20	化工产品中砷含量测定的通用方法		GB/T	= ISO 2590—73 (1)	
2-04-21	化工产品中硅含量测定的通用方法 还原硅钼酸盐分光光度法		GB/T	≈ISO 6382—81 (2) ≈NF T 20—058—82 (2)	
2-04-22	化工产品总磷含量测定的通用方法 喹啉磷酸盐重量法		GB/T	≈ISO 6598—85 (2)	
2-04-23.1	化工产品氯化物测定的通用方法 电位测定法		GB/T	≈ISO 6227—82 (2)	
2-04-23.2	化工产品氯化物测定的通用方法 汞量法		GB/T	= ISO 5790—79 (2)	
2-04-24.1	化工产品氮测定的通用方法		GB/T		
2-04-24.2	化工产品总氮量测定的通用方法		GB/T		
2-04-25	化工产品中痕量硫酸盐测定的通用方法 还原滴定法		GB/T	= ISO 6228—80 (1)	

专业标准体系表是化工标准体系表的独立组成单元,由三个层次的标准组成:专业基础标准和专业通用方法标准(本标准体系表的第一层,在全国专业体系表中属第三层);门类通用标准(本标准体系表的第二层,在全国标准体系表中属第四层);产品标准(包括产品技术要求和产品专用方法标准)。下面以“G106 化肥(含土壤调节剂)专业标准体系表框图”为例来说明(见图 15.3)。

15.2.1.3 化工标准体系表的优点

(1) 严格执行有关法律、法规

在制定化工标准体系表时,严格遵循《中华人民共和国标准化法》、《中华人民共和国标准化实施条例》中的有关规定,如关于标准分级的规定、标准属性划分的规定等。指明了采用国际标准和国外先进标准的情况,包括等同、等效、非等效采用情况。

在制定体系表时,充分体现了国家对现行标准清理整顿的结果,在预计发展的项目上,注意到重点发展标准体系的配套项目和高新技术项目。

(2) 具有一定的科学性

① 在本体系表中,上下层标准间的主从关系十分明确。上层标准指导制约下层标准,下层标准贯彻执行上层标准。应该在化工行业内协调统一的标准,各专业不再重复制定。

② 可以引用上层标准或其他专业标准作为本专业系的“相关标准”,避免不同行业间和不同专业间的许多标准的重复制定。

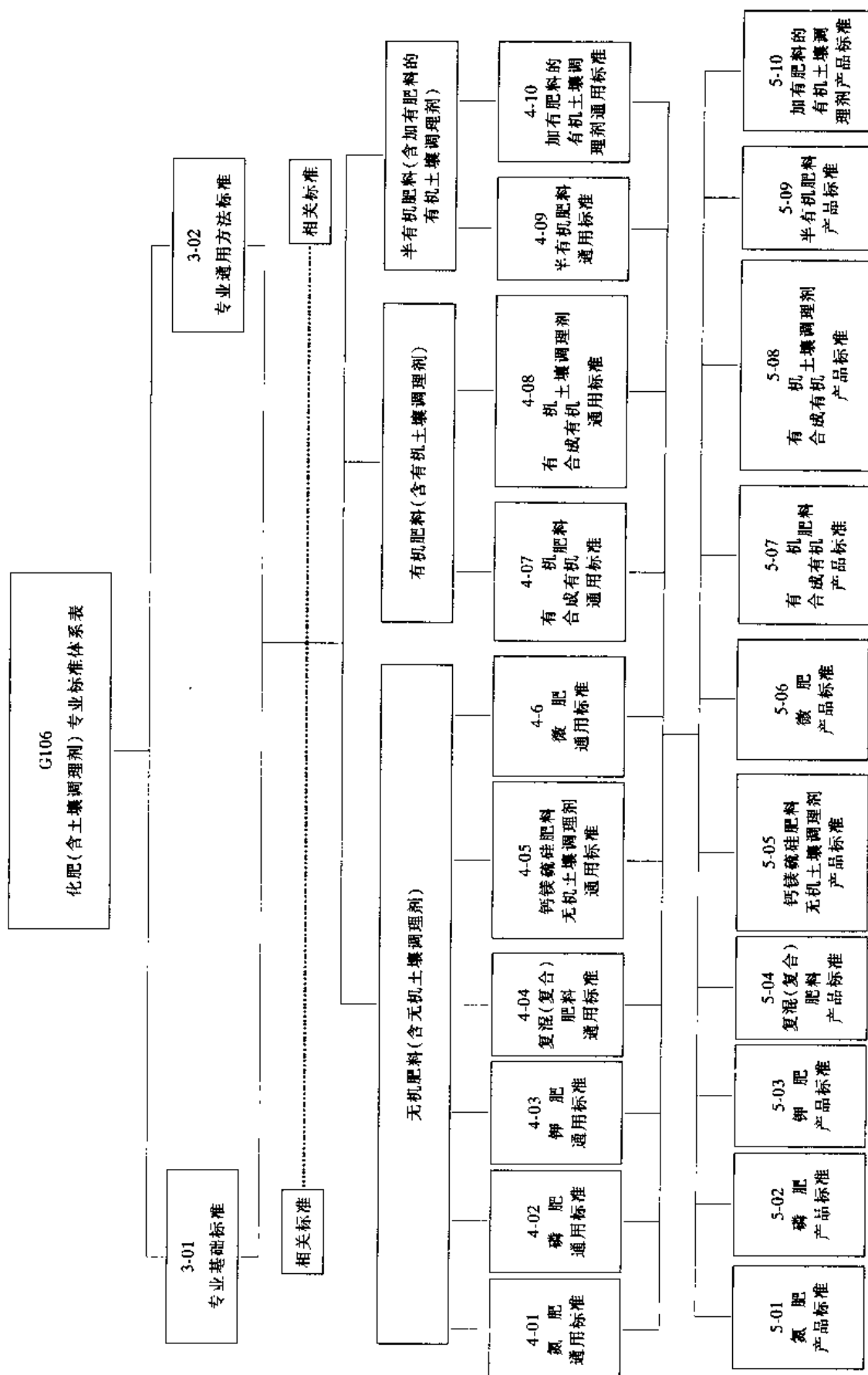


图 15.3 化肥(含土壤调理剂)专业标准体系表框图

③ 重点完善了化工基础标准、产品的专用试验方法标准和通用试验方法标准,既反映了国际标准和多数先进国家化工标准的构成发展趋势,也反映了化工标准特点和我国国情,为消除国际间贸易壁垒、提高化工产品质量、顺利进入国内外市场奠定了基础。

(3) 符合标准化的简化、统一和协调原理

我们对化工一些专业已制定的 760 个产品标准作出统计,发现一些常见共性测试项目在许多标准中重复出现。如水分测定、铁含量测定等见表 15.9。

表 15.9 对已制定的 760 个产品标准中,测定项目的统计表

测定项目	760 个产品标准有该测定项目的个数	占 760 个产品的百分数, %	测定项目	760 个产品标准有该测定项目的个数	占 760 个产品的百分数, %
水分测定	193	25.4	灼烧残渣测定	234	30.8
水不溶物	249	32.8	氯含量测定	240	31.6
重金属测定	120	15.8	硫酸盐含量测定	225	29.6
铁含量测定	256	33.7			

从统计表中可以看出,产品标准中这些测定项目占产品标准总数中的比例较大,如果我们将这些共性因素制定成测试方法标准,并配成套,就可以在相应的产品标准中避免重复制定这些标准。例如,我们可以制定“化工产品铁含量测试方法”。方法一:菲罗琳分光光度法;方法二:重量分析法;方法三:络合滴定法;方法四:重铬酸钾法;方法五:高锰酸钾法……等。

15.2.2 化工企业标准体系表及编制方法

15.2.2.1 化工企业标准体系表

化工标准体系表是全国标准体系表的组成部分,全国各行业的各个企(事)业单位的标准体系表和全国标准体系表共同构成了我国标准化体系。

化工企(事)业标准体系,是指化工企业内的标准由其结构的内在联系所形成的科学的有机整体。无论是国家标准、专业标准、化工企业标准,还是采用国外先进标准,最终都将体现在化工企业的生产和经营活动中。由于它们之间的相互衔接、相互作用、相互影响和相互兼容,形成一个协调的有机整体。因此,化工企业标准体系是各类标准的归宿和集成。工业发达国家的公司,并不十分关心或要求国家、行业标准是否形成完整的体系,但却十分关心本公司建立起一个科学、严密和完整的标准体系,尤其在开发、设计、制造、工艺、管理标准方面,各公司都有自己的诀窍,形成具有本公司特色的专有技术,这是他们赖以生存和竞争的重要手段。为保证化工企业标准体系的完整性和先进性,首先,要积极贯彻与本企业有关的现行国家标准和专业标准,积极采用国际先进标准;其次还要结合本企业发展需要,及时地把科学技术成果和生产经验的结晶订入标准。

根据标准之间相互关系,把化工企业标准体系内的标准,按一定形式排列起来,构成化工企业标准体系表,该表由技术标准、管理标准和工作标准三部分组成(见图 15.4)。

① 技术标准 是对技术性的事物和概念作的统一规定,其体系由产品标准、基础标准、工艺设备标准、工装设计标准、零部件标准、材料标准、方法标准构成。

② 管理标准 是对标准化领域中需要协调统一的管理事项制定的标准。管理标准体系由经营计划管理标准、生产安全管理标准、技术管理标准、质量管理标准、设备能源管理标准、劳动工资管理标准、财务审计管理标准、物资运输管理标准、其他标准等组成。

③ 工作标准 是对标准化领域中需要协调统一的工作事项所作的规定。由管理业务标准、现场作业标准、操作规程构成。

15.2.2.2 化工企业标准体系表的编制原则和要求

要编制好化工企业标准体系表,必须做到:

① 用系统分析的方法,研究化工企业标准的内在联系,从标准的个性特征中抽取共同特征,分出层次结构;

② 在选择标准化对象时,要遵守 ISO 技术工作指南中规定的三原则:最大自由度原则、目的性原则和可论证原则;

③ 领导重视,由企业最高管理者或他指定的代表来动员、组织企业内各职能部门的力量来共同完成企业标准体系表的工作;

④ 所编制的企业标准体系表应该满足企业标准化管理、企业质量管理和企业现代化管理三者的共同需要,要最大限度满足标准体系的成套性的需要;

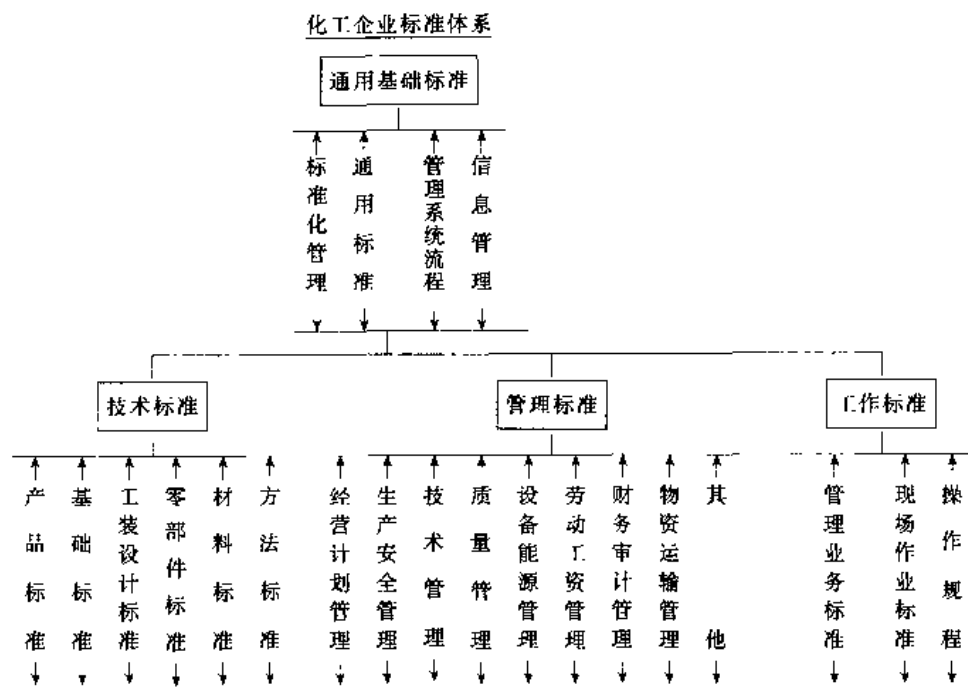


图 15.4 化工企业标准 WSG 系结构

⑤ 相关要素应考虑周全并尽量扩大通用标准的使用范围；

⑥ 层次恰当，范围明确，标准数量适当。

15.2.2.3 化工企业标准体系表的编制程序和方法

① 关于企业标准体系的编制，我国从 1990 年起，共颁布 5 个推荐性国家标准、3 个推荐性专业标准。它们是：

- a. GB/T 13016—91 标准体系表编制原则和要求；
- b. GB/T 13017—91 企业标准体系表编制指南；
- c. GB/T 15496—1995 企业标准化工作指南；
- d. GB/T 15498—1995 企业标准体系——管理工作标准体系的构成和要求；
- e. GB/T 15497—1995 企业标准体系——技术标准体系的构成和要求；
- f. ZB/T G01004—90 化工企业标准体系；
- g. ZB/T G01005—90 化工企业管理标准编写规定；
- h. ZB/T G01006—90 化工企业工作标准编写规定。

此外中国标准化协会化工标准化分会企业工作部也起草了一个化工行业标准征求意见稿《化工企业标准体系表编制原则、程序和格式》，我们应严格按上述九个文件办事，并结合企业当前实施 GB/T 19000《质量管理体系和质量保证标准》把企业编制企业标准化体系表和建立健全化工企业质量保证体系有机地结合起来进行。

② 召开编制工作会议。编制企业标准体系表是一项复杂细致的系统工程，工作量较大，应统一领导，吸收各职能部门人员参加。要召开编制工作会议，学习国家、行业有关规定，统一认识，统一工作方法，并对编制工作的分工、工作进度、各部门职责作出决定。

③ 应到工作现场深入调查研究，对国内外标准资料广泛收集，完成征求意见稿并开始广泛征求意见。

④ 反复修改、征求意见后，尽快完成企业标准体系送审稿。对送审稿的基本要求是应有标准体系表结构框图、标准明细表、标准统计表和编制说明书四个部分，并且全面成套、结构合理和具有可操作性。

送审稿的审定工作应由企业最高管理者或由他指定的代表主持，对审定组提出的修改意见，编制小组应认真加以处理，经修改后，最终完成企业标准体系表的报批稿。

⑤ 报批稿是根据审定会审定意见修改而成，报批稿除了有标准体系表结构框图、标准明细表、标准统计表和编制说明书之外，还应包括意见处理汇总表、审定会结论等。化工企业标准体系表应由企业负责执行职责的最高管理者批准后发布实施。

15.3 标准的制定和修订

我国标准分为四级：国家标准、行业标准、地方标准和企业标准。需要在全国范围内统一的技术要求应该制定国家标准；需要在全国某行业范围内统一的技术要求，可制定行业标准；需要在省、市（直辖市）、自治区范围内统一的技术要求，制定地方标准；企业根据国家标准、行业标准的情况及市场情况制定企业标准。我国国家标准、行业标准分强制性标准和推荐性标准（T）。

15.3.1 制定、修订标准的原则

制定标准，应有利于贯彻国家的有关方针、政策、法律、法规；有利于合理开发和利用国家资源、推广科学技术成果；积极采用国际标准和国外先进标准，促进对外经济技术合作与对外贸易的发展；保障安全和人民的身体健康，保护环境；充分考虑使用要求，维护消费者利益；做到技术先进、经济合理、安全可靠、协调配套。

15.3.1.1 贯彻国家的有关方针、政策、法律、法规

第一，我国即将参加世界贸易组织（WTO），为与国际上接轨，应将原有的“生产型”标准体系，转变为“贸易型”标准体系，使标准成为贸易合同中的一种“技术支撑”，作为交货的技术依据。

第二，标准必须贯彻我国的有关法律。

① 必须贯彻执行《中华人民共和国标准化法》第二章要求的标准级别的划分、标准属性的划分、制定标准原则的规定。

② 必须贯彻执行《中华人民共和国产品质量法》：

- a. 要有产品质量检验合格证；
- b. 有中文标明的产品名称、生产厂厂名和厂址；
- c. 有产品规格、等级、所含主要成分的名称和含量；
- d. 对限期使用产品，必须标明生产日期和安全使用期或者失效日期；
- e. 使用不当容易造成产品本身损坏或者可能危及人身、财产安全的产品，应有警示标志或者中文警示说明。标明贮运注意事项。

对于剧毒、危险、易碎、贮运中不能倒置以及其他特殊要求的产品，其包装必须符合相应的要求，有警示标志或者中文警示说明，标明贮运注意事项。

③ 必须贯彻执行《中华人民共和国计量法》。计量是制定标准的基础，标准中所用的重要计量器具符合《计量法》的要求，要经过国家法定计量机构的审定。

第三，制定标准要符合我国现有的行政性法规与技术性法规的要求。

① 行政性法规

a. 国家技术监督局发布的“采用国际标准和国外先进标准管理办法”、“国家技术监督局国家标准管理办法”、“国家技术监督局行业标准管理办法”、“国家技术监督局企业标准管理办法。”

b. 铁道部发布的“铁路危险货物运输管理规则”，原化工部发布的“化工工业产品标准化工作管理办法”。

c. 其他政府部门发布的行政文件。如“化工产品采用国际标准和国外先进标准工作细则”、“关于报批国家标准要求和注意事项”。

② 技术性法规 我国目前主要以强制性标准代替技术法规的功能，制定的标准也必须符合我国强制性标准的要求。经常遇到的强制性标准有 GB 190《危险货物包装标志》、GB 191《包装贮运图示标志》、GB 3100~GB 3102 量和单位系列标准。

15.3.1.2 合理开发和利用国家资源，推广科学技术成果

(1) 结合我国资源实际情况制定标准

① 如我国地理气候条件比前苏联温暖，夏天空气湿度比前苏联大，某些有机产品中的水分指标 TOCT 控制得非常严，他们容易达到，而我国要达到这样高指标就十分困难，只要满足用户要求，就可降低有机产品水分控制指标。我国锰、钒、钛矿产丰富，我国的合金钢标准应当以锰、钒、钛合金钢为主，不必照搬西方的镍铬钢。

② 如我国磷矿资源多属中低品位，以磷矿岩居多，难以富集加工。考虑到这种磷矿资源情况和农业对磷肥的要求，制定了如下八个磷肥标准，使我国磷矿资源得到了充分利用。这八个标准是：ZBG 51001 酸法加工磷肥磷矿；ZBG 51002 黄磷用磷矿；ZBG 51003 钙美磷肥用磷矿；GB/T 10205 磷酸一铵、磷酸二铵；GB 10206 料浆法磷酸一铵；GB 10510 硝酸磷肥；ZBG 21003 过磷酸钙；HG 2557 钙美磷肥。

(2) 推广科技新成果、协调配套制定标准

① 把工作标准、管理标准、技术标准融合到工业工程中去制定,可以大大提高企业活力,使企业获得较高经济效益。

② 组合化制定标准新方法,使标准的协调能力、配套能力得到充分发挥。

③ 在标准中采用先进试验方法。制定的 GB/T 2366《化工产品水分测定——气相色谱法》在染料标准、农药标准中测试产品纯度,与经典的卡尔-费休法相比,准确性相当,但简单、快速、无污染,大大方便了有机溶剂类产品水分的测定。在 HG 2505—93《有机硫加氢催化剂》标准中,制定催化剂活性这一关键性指标,用 P-MR-C(脉冲-微反-色谱试验装置)装置进行评价,实现了操作自动化,不仅比原先模拟工业反应装置评价方法准确,而且省人力、物力,速度快。这种活性评价办法已为国家节约了大量外汇,同时也为其他加氢催化剂评价的改进提供了经验。

15.3.1.3 充分考虑使用要求,维护消费者利益

产品质量与国家建设和人民群众生活有密切的关系。我们制定标准必须从市场需要出发,以满足用户需要作为制标的核心问题。

满足用户要求要贯彻到制标的每个环节,包括技术要求的项目设置及量值大小,试验方法简捷准确,质量评定程序合理,产品说明书通俗、简明,包装适用,贮运安全方便等等。总的来说是产品性能良好、安全可靠、耐用、适用、维修方便、外表美观、价格便宜、服务优良等等。

一个化工标准涉及到生产者、使用者及运输、销售、贮存等使用标准单位的利益。就从化工产品包装来说,包装不好不仅使产品质量无法得到保证,有的还会涉及到安全与环境污染问题。为了使标准使用者(生产厂、用户)都有利可图,标准起草者对各种个体意见就要综合分析,恰当取舍,制定出最佳的社会经济效益的标准来。

15.3.1.4 保障安全和人民身体健康,保护环境

危险品中绝大多数是化学品,大部分化工产品是易燃、易爆、有毒和有腐蚀性,在制定化工产品标准时要考虑保障安全、人体健康和保护环境。

① 对危险品,在包装容器上必须有 GB 190《危险货物包装标志》规定的标志。包装容器应不易破损,以免造成环境污染及人身伤害。

② 在产品标准中要规定有害杂质的安全限量,如食品添加剂要规定砷和重金属的指标,电石和乙炔中磷化氢、硫化氢也必须严格控制。

③ 标准试验方法应尽量少用有害于安全、卫生的试剂与制剂。在操作过程中有可能出现安全问题之处,应有警告提示及受到伤害后的紧急处理和救护方法。

15.3.1.5 积极采用国际标准和国外先进标准,促进对外经济技术合作与对外贸易的发展

采用国际标准或国外先进标准,是我国一项重要技术经济政策,是技术先进的重要组成。采用国际标准或国外先进标准,应当同我国的技术引进、技术改造、新产品开发相结合。在我国标准化工作中,“采标”都被列为第一条,在制定和修订标准时,“采标”是首先要考虑的。

15.3.1.6 其他原则

① 各种相互关联标准应协调一致,相互配套。例如产品标准应与相关基础标准协调和衔接,与原材料标准协调和衔接,与包装标准协调和衔接等等。

② 注意军民通用原则,战时保证军用品生产,和平时能生产民用产品。

15.3.2 技术标准制定与修订的一般程序

15.3.2.1 产品标准与试验方法标准制定修订一般程序

标准化计划项目确定以后,标准起草单位按标准制定修订程序图(见图 15.5)的程序展开工作。

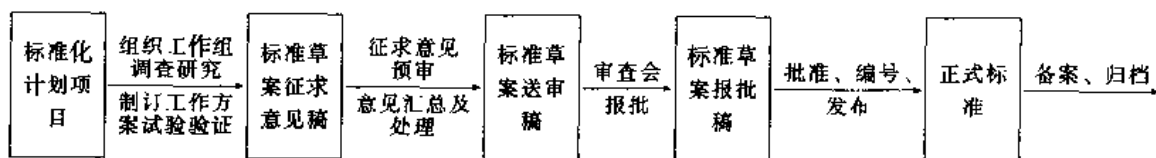


图 15.5 标准制修订程序图

(1) 组织工作班子,制定工作方案

国家标准和行业标准的制定修订,是根据国家技术监督局和国家石油化工局标准化计划的安排和下达的任务,在全国专业标准化技术组织的指导下,由承担任务的单位负责完成。

① 成立工作班子 标准化项目计划下达后,承担任务的单位要及时确定参加人员。一般除了“负责单

位”以外,还有“参加单位”,共同组成标准制定修订工作组。工作组由较高技术水平和实际经验的标准化人员和生产、使用、科研、营销等方面人员组成。

② 进行调查研究 工作组成立以后首先进行调查研究,摸清情况。

a. 到生产厂了解产品的性能,到使用、流通单位了解产品的用途,对产品质量和性能的要求(包括包装、运输、贮存)。调查方式可采用函调、走访、开座谈会形式。

b. 尽可能收集企业标准、国内外有关标准、国外著名公司的实物样品。收集国家的行业的一些基础性标准或通用方法标准,以便方法中引用、协调、配套,标准起草人对收集到的资料全面整理,作为制定工作方案的依据之一。

c. 收集国外出版物、科技文献、样机、样本、新仪器、新包装等科技成果资料。

d. 如果是修订标准,要重点了解有关用户对标准的意见及标准执行情况。

③ 制定工作方案 工作方案一般包括以下内容:

a. 项目名称;

b. 任务地点;

c. 国内外相应标准及有关科学技术成就的简要说明,结合本标准的情况提出采用国际标准或国外先进标准的论证意见;

d. 对产品标准而言,产品要求的项目及试验方法的确定;

e. 工作步骤及计划进度;

f. 工作单位及分工;

g. 制定修订标准的过程中可能出现的主要问题及解决途径;

h. 标准化技术经济效益预测;

i. 经费预算。

(2) 标准草案的制定

标准草案的制定大体上经历如下三步:调查研究,试验验证;编写标准草案,广泛征求意见;修改加工,形成送审稿。调查研究和试验验证贯穿于草案编制的全过程。

① 试验验证

a. 对工作方案中确定的试验方法进行试验验证,求取各个试验方法的准确度和允许误差,以便对试验方法进行取舍。

b. 试验方法确定以后还要对实际产品进行分析验证。

c. 对于新产品,特别是危险品,如果没有现存的包装方法需进行包装和储存试验。

d. 拟标准征求意见稿、送审稿或报批稿。

在完成所有试验以后,根据调查研究结果和市场(用户)的要求就可以进行标准草案编写工作。

标准草案的内容主要有要求(技术指标)、试验方法、检验规则等。

② 编制说明 完成标准草案之后,应编写《编制说明》及有关附件,其内容一般包括:

a. 任务来源、工作简要过程、起草单位和协作单位、起草人;

b. 标准编制原则和确定标准主要内容(要求、参数、试验方法、检验规则)的依据。修订标准时,应增列新旧标准水平的对比;

c. 主要试验(验证)数据,也可单独编写“试验报告”;

d. 采用国际标准或国外先进标准的程度及与国际、国外同类标准水平的对比情况,或与测试的国外样品有关数据对比情况,技术经济论证、预测经济效果;

e. 与现行法律、法规或强制性标准的关系,以致废止现行有关标准的建议,以及作为强制性标准或推荐性标准的建议;

f. 重大分歧意见的处理经过和依据;

g. 贯彻标准的要求和措施建议(包括组织措施、技术措施、过渡办法)。

③ 征求意见 标准草案和编制说明编写完毕之后应寄给主要的有代表性的生产单位和用户,也可发寄给标准化技术委员会部分委员去征求意见。有条件的单位收到标准草案后,最好能进行试验验证,而后提出自己的意见。如果返回意见较多,在重要的问题上还有分歧意见,此时起草单位还应进一步作补充试验或修改标准草案,然后召开标准预审会,取得协商一致后最后完成送审稿。

(3) 标准草案的审查、报批与发布

① 审查 化工标准草案必须经过审查才能报批。审查由原化工部专业标准化技术委员会或化工专业标准技术归口单位负责组织。

标准的审查可以用会议审查和函审两种形式。现在多数标准是在专业标准化技术委员会年会上审查。按规定,到会委员必须超过在册委员人数的三分之二以上表决时,赞成票必须达到与会委员四分之三以上方为有效。函审时,回函率须达到三分之二,四分之三的回函同意方能通过。

对标准草案(送审稿)审查的内容包括:

- a. 技术内容是否符合制定标准的各项原则;
- b. 标准的编写是否符合 GB/T 1《标准化工作导则》的规定;
- c. 贯彻标准的要求、措施建议和过渡办法是否适当;
- d. 对标准草案提出的修改意见是否进行了恰当处理。审查后应对标准报批稿达到的水平、标准的属性作出审查结论,并记入会议纪要。

② 报批 标准起草人根据审查会的意见,对标准草案及有关附件进行修改,形成正规报批稿后,交标准技术归口人审核,再报上级审批,时间在一个月以内。报批材料内容见表 15.10。

表 15.10 报批材料内容

资 料 名 称	国标份数	行标份数	资 料 名 称	国标份数	行标份数
(1) 报批稿	7	5	(6) 送审稿	2	
(2) 编制说明及有关附件	4	3	(7) 采用国际或国外标准原文、译文	各 2	各 2
(3) 意见汇总处理表	3	2	(8) 化工产品技术标准审查表	1	1
(4) 会议纪要、代表名单或函审结论	3	2	(9) 墨线图	1	1
(5) 函审投票单	2	1	(10) 标准报批公文	3	3

③ 标准的审批和发布 标准必须经过主管机关审批、发布才有效力。我国的标准分四级。工农业产品和军用、民用通用标准报国家技术监督局审批、编号、发布;行业标准报国务院主管部门审批发布;地方标准报本地区标准化主管部门审批、发布;企业标准由本企业法人审批、发布。

标准化的领域十分广阔,除工农业生产、交通运输外,还有其他领域的一些标准。医药、兽药方面的国家标准分别由国务院卫生主管部门、农业主管部门审批、编号、发布;食品卫生、环境保护国家标准,分别由国务院卫生主管部门、环境保护主管部门审批,国务院技术监督局编号、发布;工程建设国家标准由国务院工程建设主管部门审批,由国家技术监督局和工程建设主管部门联合发布。

15.4 化工技术标准的编写

15.4.1 编写基本要求

标准的编写必须达到如下四个基本要求。

① 标准的文字叙述要简明、准确、无技术错误。标准内容的表述要准确、简明、通俗易懂,不要用“可能”、“是否”等模棱两可的术语或句子,要用肯定句方式写,是非分明:“是”或“不是”、“可以”或“不可以”、“应该”或“不应该”,避免产生不易理解或不同理解的可能性,不易理解之处应有注释。适宜用文字表达的用文字,宜用图表的用图表,对难以用文字、图表表述清楚的可以写上见实物标样。标准中的图样、表格、数值、公式、化学分子式(结构式)和其他技术内容要准确无误。特别是标准中的每个数值要可靠准确,使人容易理解。

② 编写的标准要与国家法律、法规、有关标准协调一致。编写产品标准或试验方法标准时不能与基础标准的规定有矛盾,企业标准的编写应与现行国家标准、行业标准和地方标准协调一致。

③ 所用名词、术语、符号要统一。在同一标准中的名词、术语、符号、代号要前后统一,与有关国家标准一致。同一概念应始终用同一名词术语来表达,如“采样”、“抽样”在同一标准内不要混用。对于化学分析方法标准用“分析步骤”较适宜;对“密度”、“粘度”、“折光率”一委物理常数的测定,用“测定步骤”比较常见。

④ 标准中所规定的“要求”应当准确。“准确”对产品标准而言:一是“技术要求”项目的设置及数值的高低要适当,既能满足市场需要,又符合健康、安全、环境保护等方面的规定;其次是试验方法要能推广,准确度、精密度正好满足判定指标量值的需要;其他还有“保质期”、“有效期”、贮存时的压力、温度等规定也力争做到准确,充分的试验验证工作是做到“准确”的基础。

15.4.2 标准编写的办法

标准编写的办法已在 GB/T 1《标准化工作导则》作了详细叙述(与 IEC/ISO 导则第三部分内容完全相同)现介绍如下。

15.4.2.1 标准编写的基本规定

(1) 标准三大要素 (见表 15.11)

① 概述要素 包括标准的封面、首页、目次、前言等要素,它的内容为识别标准、介绍标准内容,说明标准背景、标准制定及与其他标准的关系等。

② 标准要素 这是标准的正文部分,包括一般要素与技术要素两类,它规定了标准的要求和必须遵守的条文。一般要素包括标准名称、范围、引用标准、技术要素,以产品标准为例可包括定义、符号和缩略语、要求、抽样、试验方法、分类与命名、标志、标签、包装和标准的附录等内容(见表 15.10)。

③ 补充要素 包括提示附录、脚注,采用国际标准或国外先进标准的注。补充要素提供使用标准的补充信息或帮助对标准的理解。

(2) GB/T 1.1—1993 与 GB 1.1—87 差异对比

标准一经发布,就会被有关企业、事业单位采用。为避免使生产、用户和其他各方面造成损失,必须十分重视标准的编写方法和规则,提高标准编写质量。编写前必须认真学习《标准化工作导则》。

GB 1.1—87《标准化工作导则》已在我国强制执行多年,比较熟悉,我们只要知道 GB/T 1.1—1993 与原 GB 1.1—87 的差别就容易掌握和使用 GB/T 1.1。

GB 1.1—1993 与 GB 1.1—87 差异对比如表 15.12。

表 15.11 产品标准要素的编排

要素的类型		要素
概述要素		封面 目次 前言 引言 首页
标准要素	一般要素	标准名称 范围 引用标准
	技术要求	定义 符号和缩略语 要求 抽样 试验方法 分类与命名 标志、标签、包装 标准的附录
补充要素		提示的附录 脚注 采用说明的注

表 15.12 GB/T 1.1—1993 与 GB 1.1—87 的主要差异

名称	GB 1.1—87	GB/T 1.1—1993
标准属性	强制性标准	推荐性标准,标准自身是推荐性的,但它被“国家标准管理办法”、“采用国际标准和国外先进管理办法”等引用,所以具有强制性
适用范围	适用于国家标准和行业标准,地方标准和企业标准也应参照采用	适用于我国各级标准

续表

名 称	GB 1.1—87	GB/T 1.1—1993
引用标准	<p>引用标准不加导语, 不注明年代号; 引用标准有了新版本则旧版作废; 但平级引用, 下级标准引用上级标准基本不变</p> <p>不许直接引用国际标准和国外先进标准; 必要时可将引用的部分内容直接写入标准, 内容过多时, 可作为附录 (补充件); 或先将其制定为我国标准, 然后引用</p> <p>只引用标准, 不引用法规、规程和规范等</p>	<p>1. 引用标准一览表前要加导语: “下列标准所包含的条文, 通过在本标准中引用而构成本标准的条文, 在标准出版时, 所示版本均为有效。”</p> <p>所有标准都会被修订, 使用本标准的各方应探讨使用下列标准的可能性</p> <p>2. 引用了 GB/T 1.22—1993, 规定了引用标准的基本原则要求和表示方法, 如:</p> <p>(1) 引用标准要注明年代号 (四位数)</p> <p>(2) 可直接引用国际标准和国外先进标准, 企业标准可直接引用国外企业标准, 但译文需经相应归口单位认可, 方能有效</p> <p>(3) 规定引用标准的限定条件, 要求表示方法可引用法规、规程和规范等</p>
采标问题	<p>等同、等效, 参照采用 ISO、IEC 标准, 应在引言中表示; 引用国外先进标准的情况写在附加说明中; 因而无法表明采标的主要情况; 编写格式按 GB 1.1—87, 这样延长了制标周期, 派生出技术上的错误, 与国际标准不一致, 影响了我国标准的配套等弊端</p>	<p>1. 等同、等效采用国际和国外先进标准时应保留被采用标准的前言, 并增写前言, 写明采用标准的名称、编号、采用程度、采用理由及差异</p> <p>2. 编写格式与方法可与被采用标准一致; 如被采用的标准编写格式与国际标准化导则不一致时应按 GB/T 1.1 重新编写, 这是项重要的改革</p> <p>“参照采用”现改为“非等效采用”</p>
标准的构成	<p>由三部分组成:</p> <p>1. 概述部分: 封面与首页目次, 标准名称, 引言</p> <p>2. 正文部分: 主题内容与适用范围、引用标准、术语、符号、代号、技术内容, ……</p> <p>3. 补充部分: 附录、附加说明</p> <p>共计九章三个附录</p>	<p>由三部分组成 (以产品标准为例):</p> <p>1. 概念要素: 封面、目次、前言、引言、首页</p> <p>2. 标准要素</p> <p>(1) 一般要素: 标准名称、范围、引用标准</p> <p>(2) 技术要素: 定义、符号和缩略语、要求、抽样、试验方法、分类与命名、标志、标签、包装、标准的附录</p> <p>3. 补充要素: 提示的附录、脚注、采用说明的注</p> <p>现为 6 章 6 个附录, 原四、五、六、七章合并到第四章中</p>
标准名称	<p>标准名称一般由标准化对象的名称 (说明部分) 和所规定的技术特征两部分组成, 属于标准的概念部分</p>	<p>标准名称通常不应超过下列三个要素:</p> <p>1. 引导要素: 指出标准所属的总领域;</p> <p>2. 主体要素: 指出标准化的对象;</p> <p>3. 补充要素: 技术特征和区别于其他标准的内容</p> <p>标准名称属于标准正文部分</p>
引言	<p>引言主要用来表明采用国际标准的程序, 如等同、等效、非等效采用, 并写明国际标准编号和名称</p>	<p>引言应写标准中对技术内容的说明及该标准制定目的说明, 以说明标准的重要性或其中部分内容的重要意义; 引言是可酌情处理的概念要素</p>
前言	<p>不设前言; 当时考虑在标准的封面、首页、引言、附加说明、编制说明中已有一些有关信息</p>	<p>标准必须有前言; 当等同或等效采标时, 应在被采用标准的前言之前, 增设 (本国) 前言, 内容包括专用部分和附加说明两部分 (见 GB/T 1.1 中 4.2.3 条)</p>
标准中的注	<p>“注”要少用, 只能用来对标准中某些规定的解释或说明, 不得改变规定和技术要求, 分:</p> <p>1. (说明性) 注, 直接在要说明条文之后注如: ①、②、…</p> <p>2. 角注: 图表、公式、标准数字、符号需用角注时, 在注对象右上角以 1)、2) 编号, 在下面写注释内容</p> <p>3. 采用说明的注: 等效采用国际标准, 某条文的技术内容有小差异时, 该条文右上角用 [1]、[2] 编号在该页左下方划一条细实线后写出差异的内容</p>	<p>有脚注, 条文中的注, 表注, 图注, 采用说明的注</p> <p>1. 脚注给出附加信息, 不应包含要求; 在应注的词, 条文右上角写上 1)、2) 等编号或 *, * * * 后在本页左下方划条细实线注出内容:</p> <p>1) …… (参见 GB/T 1.1 附录 E)</p> <p>2) ……</p> <p>2. 条文中的注释: 以了解文中所需要的信息, 不含有要求; 常放在章条成段后面, 写上 (另起一行)</p> <p>注:</p> <p>1. ……</p> <p>2. …… (参见 GB/T 1.22 中 3.3 条)</p> <p>3. 表注应放在有关表格内、有关图形标题上方, 它们应使用单独的编号顺序, 这样注可以包含要求, 表注可参见 GB/T 1.1 附录 C</p> <p>4. 采用说明的注与 GB 1.1—87 相同</p>

续表

名 称	GB 1.1—87	GB/T 1.1—1993
标准附录	包括“补充件”与“参考件” 1. 附录 A (补充件) 标准层次编号示例 2. 附录 B (补充件) 标准条文排列格式示例 “补充件”是标准技术内容的一个组成部分, 但又属标准的补充部分 (不属正文部分) 3. 附录 C (参考件) 标准英文名称撰写方法	包括标准附录 (A, B, C) 和提示的附录 (D, E, F), 前者是标准内容的不可分割部分, 属标准正文, 后者是给出附加说明, 属标准的补充要素 标准的附录 附录 A 标准名称的起草 附录 B 术语和定义的起草与表述 附录 C 动词形式 提示的附录 附录 D 基础国家标准 附录 E 标准层次编号示例 附录 F 标准条文编排示例 这两种附录在标准的前言和正文的有关处说明与提示
其他	1. 表格: 表格两边不封闭, 两个以上表格编表 1, 表 2... 2. 图: 有两个图以上应编图 1, 图 2... 3. 检验规则: 规定了检验分类、抽样、与判定规则等 4. 以不同类的标准讲标准编写的技术内容	1. 表格画法采用封闭式, 只有一个表格也注明表 1 2. 图: 只有一个图也应编上图 1, 并对图中字体、符号、单位作了明细规定 3. 取消了检验规则, 将抽样单独列出, 并不包括抽样条件, 方法及样品的保存等; 而检验类型和判定方法归到试验方法中 4. 以产品标准为对象讲标准的编写的技术内容

从上表可以看出, 新旧标准最主要差异在如下四点:

第一, 标准的性质有了很大变化, 由强制性标准变成为推荐性标准;

第二, 采标时, 等同、等效采用其编写格式和方法可与被采用的国际标准一致, 这将大大加快我国“采标”的步伐;

第三, 引用标准有更加完整的规定, 大大有利于采标、制标和标准文本的简明, 也有利于与国际标准和国外先进标准接轨;

第四, 灵活性。总的出发点是面向市场, 以满足用户需要作为标准的宗旨, 所以在条文中显示出更多的灵活性, 要素可增可减, 引言、定义、分类可省去, 检验规则、安全条目如有需要可以加上, 在编写层次和编排方式有了更多灵活性。

15.4.2.2 GB/T 1.3—1997 产品标准的编写规定

GB/T 1.3—1997 与 GB 1.3—87 相比, 结构和内容都有较大改动。GB 1.3 中原有七章, GB/T 1.3 现变为六章, 即范围、引用标准、定义、总则、结构和内容、层次划分和编辑细则。每章内容也有较大变化。这主要是 GB/T 1.1 中对标准编写主要内容已作了规定, GB/T 1.3—1997 就可以直接引用了, 结构变动情况见表 15.13。

表 15.13 GB/T 1.3, GB/T 1.1, GB 1.3—87 总体结构的异同对比

GB/T 1.3	GB/T 1.1	GB 1.3—87	差 异 说 明
前 言	前言 ISO 前言		GB/T 1.3 无对应的国际标准
1 范围	1 范围	1 主题内容和适用范围	GB/T 1.3 编写适用于我国各级标准
2 引用标准	2 引用标准	2 引用标准	GB/T 1.3 比 GB 1.3 多了 7 个引用标准
3 定义			给“产品标准”下了定义
4 总则	3 总则	3 产品标准编写的基本要求	三个相对应的章
5 结构和内容	4 格式、结构和内容	4 产品标准的构成 5 产品标准的概念部分 6 产品标准的正文部分 7 产品标准的补充部分	三个相对应的章
6 层次划分和编辑细则	5 层次划分 6 编辑细则		GB/T 1.3 按 GB/T 1.1 执行
	附录 A~附录 F	附录 A 附录 B 附录 C	GB/T 1.3 将 GB 1.3 的附录 A 的内容纳入第 4 章总则中, 将附录有关内容纳入技术要素, 检验规则中

GB/T 1.3 与 GB 1.3—87 相比,有以下差异。

第一, GB/T 1.3 已由原来 GB 1.3—87 的强制性标准变为推荐性标准。

第二, 与 GB 1.3—87 相比, 适用范围拓宽了, 本标准适用于编写各级产品标准。

第三, 引用标准, 一是按 GB/T 1.1 规定加了“导言”, 一是引用标准由 2 个增到 9 个。增加的标准有:

GB 190—90 危险货物包装标志;

GB 191—90 包装贮运图示标志;

GB/T 3935.1—1996 标准化有关领域的术语、第一部分通用术语;

GB 5296.1—1996 消费品使用说明总则;

GB 6379—86 测定方法的精密度, 通过实验室间试验确定标准测定的重复性和再现性;

GB 6388—86 运输包装收发货标志;

GB 9969.1—88 工业产品使用说明书总则;

GB/T 14436—93 工业产品保证文件总则。

第四, 对“产品标准”下了新的定义, 即“规定一种产品或一类产品应符合的要求, 以保证其适用性的标准。”

① 一个产品标准除了适用性要求外, 可以直接包括或以引用的方式包括诸如术语、抽样、试验、包装和标志等方面的内容, 还可以包括工艺要求。

② 一个产品标准可以是全面的或部分的, 依其所规定的是全部的要求或只是其中的一部分必要要求而定。在这一方面, 标准可以按照尺寸、材料和验收规则等标准来区分标准之间的差异。

新的产品标准的定义比老的定义更灵活, 这就决定了“产品标准”编写时要素的选择更灵活。

第五, 总则部分对产品标准的选择、技术内容的原则(目的性原则、性能特性原则、可检验性原则)及采用国际标准和国外先进标准的编写作出了一些规定, 但与原来 GB 1.3—87 中要求有所差别。

产品标准的总体安排一般按表 15.10 规定, 这是常用的编排示例。可根据特点和使用要求增减、合并和重新排序。标准的结构和技术内容按 GB/T 1.1—1993 的规定执行。GB/T 1.3 中增加了要素“质量评定程序或检验规则”, 为适应市场的要求, 不同的行业、不同产品可以在二者之中任选一种。

15.4.2.3 化学分析方法标准编写的规定

本标准是根据 ISO/DIS 78—2:1996 编写的, 具体规定有:

- a. 条与分条的编号应从头至尾用阿拉伯字母编号;
- b. 单位和符号应一律采用法定计量单位;
- c. 符号 % (百分) 用于表示数位 0.01, 所以用 % (m/m) 或 % (V/V) 表示质量百分比和体积百分比基本上没有意义, 表示的方法应是“体积分数是 0.75”或“体积分数是 75%”;
- d. 试验方法的选择应尽可能选择通用的试验方法;
- e. 化学专门用语应采用国际纯粹化学和应用化学协会 (IUPAC) 直接制定的有关高纯化学品的术语;
- f. 数值与公差。当一个参数(如一个温度或一时间段)被定量时, 确定此量值的公差是重要的。

标准的编号格式和顺序 (ISO 78—2) 如下:

引言		仪器与设备	9
标准名称	1	采样与样品	10
警告与安全措施	2	分析步骤	11
范围	3	分析结果的表述	12
引用标准	4	精密度	13
定义 (术语、符号、代号)	5	质量保证和控制	14
原理	6	特殊情况	15
反应式	7	试验报告	16
试剂与材料	8	附录	17

引言, 这是一个可选择的要素。如有必要可给出补充信息, 如有关标准技术内容的评论或促使标准制定的理由解说。方法所需要的特定资料也应包括在此条中。

(1) 标准名称

标准名称表达要简明, 一般包括试验方法适用的产品、被测定成分和测定方法的性质, 标准名称不多于三个要素。

例如:

化工产品中——水分含量的测定——卡尔-费休法

有机化工产品——灰分的测定

(2) 警告与安全措施

如果分析的产品试剂在操作过程中有危险性, 必须用黑体字注明“注意危险”, 并且要写清楚预防危险的措施。

(3) 范围

① 应简明描述试验方法及它所适用的产品, 并应指明检出极限, 即一个化合物浓度最小检出值和这个测定的极限值。

② 应提供充分的信息, 使使用者能尽快了解此试验方法适用于什么产品或测定浓度范围。

③ 应描述影响本实验的干扰因素及其避免干扰的方法。

(4) 引用标准

全部被引用标准, 一般按标准序号排列。

(5) 定义

正文中所用术语应给出其定义。建议尽可能采用已经现存的定义。

(6) 原理

应叙述所用方法的主要步骤、基本原理及方法的性质, 如有必要, 还要说明选择这一操作过程的理由。

(7) 反应式

应写出主要反应式, 如适宜, 以离子反应式表示。特别是当测定元素的氧化状态中可发生连续的几种变化, 显得更为必要。

(8) 试剂、材料、溶液

① 试剂与材料 所用试剂为分析纯试剂 (除非另有说明), 所用的水至少为 GB 6682 中的三级水。

试剂与材料条目应以下列顺序排列, 所列试剂与材料应编号:

- 市售试剂
- 溶液与悬浮液, 标明大约浓度
- 标准滴定液与标准溶液
- 指示剂
- 辅助物料

② 溶液

a. 水溶液 未指明溶剂的溶液均为水溶液。

b. 确定浓度的溶液 如果需配制的溶液浓度确定为用体积比或质量比表示, 应表明测量体积时的温度。

• 标准滴定溶液 确定了准确浓度, 用于滴定分析的溶液。一般用摩尔每升 (mol/L) 表示。某些场合, 可用质量浓度表示, 如克每毫升 (g/mL)。在使用物质的量浓度时必须指明基本单元。

如: $C(1/2 H_2SO_4) = 3 \text{ mol/L}$ 这相当于以前 3N 的物质的量浓度, 即每升中含有 $3 \times 49 \text{ g}$ 硫酸, 基本单元为硫酸分子的二分之一。 $C(1/5 KMnO_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ 在酸性介质中反应的情况, 这相当于以前 0.1N 的物质的量浓度, 每升中含高锰酸钾 3.16g, 基本单元是高锰酸钾分子的五分之一。

• 标准基准溶液 由基准物质制备或用多种方法标定过的溶液, 用于标定其他溶液。

• 标准溶液 由用于制备溶液的物质而准确知道某种元素、离子、化合物或基团浓度的溶液。这些溶液的浓度均以克每升 (g/L) 或分倍数表示。

• 标准比对溶液 已准确知道或已规定有关特性 (如色度、浊度) 的溶液, 用来评价与该特性有关的试验溶液, 如“标准比色溶液”、“标准比浊溶液”。

• 其他溶液 溶液的浓度以质量比或体积比给出, 应以 mg/kg, mL/L 或 g/g 表示。类似的…% (m/m) 或…% (V/V) 已经不允许使用, 应表示为质量分数为…%, 体积分数为…%。

溶液浓度是用不同的量纲的质量和体积单位来表示, 浓度应以“克每升”或其适当分倍数表示。

如果一种溶液用另一特定溶液稀释配制, 应奉行下述惯例: “稀释 $V_1 \rightarrow V_2$ ”, 指将体积 V_1 的特定溶液, 以某种稀释方式, 使其混合后的体积为 V_2 ; “稀释 $V_1 + V_2$ ”, 是指体积 V_1 的溶液加到体积为 V_2 的溶剂中。注意“ $V_1:V_2$ ”或“ V_1/V_2 ”的表示方法不同的国家有不同的理解, 应避免使用。

(9) 仪器和设备

当仪器设备较多时应编号。实验室的玻璃仪器和有关仪器, 应推荐使用符合国家标准的仪器。特殊的仪器, 按国家标准制图的要求, 用绘图的方式说明。

(10) 采样的样品

① 定义

a. 实验室样品：为送往实验室检验或测试而制备的样品。

b. 试样：从实验室样品制取并从它取得试料的一种样品。

c. 试料：用于进行检验或观察所取的一定量试样。

② 采样 采样是采用有关标准或产品标准中所规定的方法准备实验室样品。采样方案及采样步骤应保证产品平均值不变，要规定采样量、保存方法、保存时间。采集的样品需要进一步加工成试样、试料时，应写明制取的每一个步骤，如研磨、干燥到什么程度等。

(11) 分析步骤

应按命令语气准确叙述操作步骤。分析步骤一般应包括以下内容：

① 试料 试料如果从实验室样品制取，应写清楚制取试料全过程。写明称取或量取试料的方法（包括准确度）。如“称取 $2\text{g} \pm 1\text{mg}$ 试样”、“称取约 1g 试样，准确至 1mg ”、“用移液管量取 5ml 试验溶液”、“量取 $10\text{ml} \pm 0.1\text{ml}$ 的试验溶液”等。

② 校正试验或预试验 如果需要对仪器做预先校正，用标准样品或标准物质，用具有可靠性的已知纯度的样品检验试验方法，并应给出全部进行校正的详细细节。

③ 测定或试验 测定操作要按完成测定的先后顺序准确地叙述，通俗易懂，便于使用者了解掌握本实验。在操作过程中要保留某一步骤的产物（如滤液、沉淀和残渣）用作以后某测定的试料时，必须明确说明，并要编号或注上字母，以便以后试验项目需要用它时，可以识别。

④ 空白试验 空白试验是不加料用完全相同的操作步骤的平行试验。这可以消除环境（如温度、湿度）、仪器带来的一部分系统误差，但不能排除试样中有可能存在的杂质干扰。

⑤ 校准曲线绘制 分析方法需绘制校准曲线，应另立一条并写明制作的详细步骤。

(12) 分析结果的表述

① 写明结果的表示方法、计算公式及简化公式、式中符号、代号和系数的含义与单位及结果所取的小数位数。

② 字母符号要写准确，量的符号为斜体，单位符号为正体。

如 m （小写斜体字）表示质量， m （写正体字）表示米； V （大写斜体字）表示体积， V （大写正体字）表示伏； c （小写斜体字）表示物质的量浓度， C （大写正体字）表示库仑。当同一量的单位符号表示有不同含义时，字母符号右下方加脚注以示区别。例如： m_1, m_2, m_3, \dots ； V_1, V_2, V_3, \dots ； c_1, c_2, c_3, \dots 等等。

(13) 重复性与再现性

为了使人们了解同等联系的实验室间检验结果，指定测定数据的精密度是必要的。精密度可用重复性条款和再现性条款两种表示形式。

① 重复性条款

【例】当精密度以“绝对差”表示时，“在重复性条件下，两次平行试验结果的绝对差，不应大于 0.5mg/kg ”。

【例】当精密度用“相对差”表示时，“在重复性的试验条件下，两次平行试验结果的绝对差不应大于两个检验结果中较大值的 2% ”。

② 再现性条款

【例】当精密度用“绝对差”表示时，“在再现性条件下，两次平行试验结果间的绝对差不应大于 0.8mg/kg ”。

15.4.2.4 其他技术标准的编写

(1) 术语的标准化

术语标准是制定其他标准的基础。据统计我国已颁布的各个事业范围内的术语标准 300 多个，在化工产品标准中术语标准已有 30 多个，如 GB/T 14666《化学分析术语》、GB/T 6325《有机化工产品分析术语》、GB/T 6274《肥料术语及其定义》、GB/T 2035《塑料术语及其定义》等等。

准确的符合科学的标准化术语，有利于正确地指导各项标准的制定、修订工作，避免因对术语的理解不同而产生的混乱与误解。如在贸易中，不至使生产者与消费者从自身的利益出发，各自现解，造成贸易上的障碍或经济上的纠纷。标准化的统一概念和术语对出版、教育、翻译等工作，也具有重要意义。由于科学技术的迅速发展，每一行业所涉及的学科越来越多，制定出与现代科学技术水平相适应的、概念统一的术语标准，可以促进从事各个不同领域工作的人们尽快了解、掌握其他学科的基本知识。可以说，概念统一的术语，是联系各行业各学科的纽带，在信息技术蓬勃发展的今天，术语标准化更具有现实意义。概念和术语的一一对应，可以大大提高计算机使用效率和准确程度。

术语标准化和作用可简单概括为:

- a. 减少国际科学技术和经济合作交流中因概念不统一造成的障碍;
- b. 提高各种文献和译著、出版物的科学技术水平;
- c. 为促进各种功能自动控制系统处理的信息相互一致, 并为有效地开发和使用信息检索系统创造条件。

① 编写术语标准的基本要求

- a. 术语标准编写应贯彻有关法令, 并不得与国家语言文字方面的规定相抵触。
- b. 术语标准应根据 GB/T 1.1 编写, 还应符合 GB 10112《确立术语的一般原则与方法》的要求。
 - 术语语言的正确性 术语应该符合汉语的语言习惯和语法规则;
 - 术语的准确性
 - 术语的简明性
 - 术语的单义性
 - 术语的稳定性和通用性
- c. 在同一标准或同一组标准相同概念的术语应统一, 与已发布的有关国家标准或行业标准协调一致, 标准中的术语还应与相关学科的术语一致, 并与全国自然科学名词审定委员会公布的术语协调统一。

② 术语标准的构成 术语标准的编写与 GB/T 1.1 的规定是一致的, 只是在“技术要素”这部分有自己的具体内容。

术语标准的技术要素有:

- | | | |
|---------|-----------|-------|
| • 词条编号 | • 定义或说明 | • 同义词 |
| • 术语 | • 图、公式和符号 | • 索引 |
| • 外文对应词 | | |

③ 术语与定义的区别

a. 术语是指专业概念的词或词组。在选择构成术语时, 要求做到语言上准确、表意准确、表达要简明、易于构成或派生出与其有关的新术语。尽可能单义, 一个术语只一种概念, 保持相对稳定、协调统一。在一个专业、一个部门或一个行业的术语尽可能协调一致。

b. 定义是用已知概念对一个概念的综合描述。在大多数情况下必须确定该概念的内涵与外延。内涵从经典意义上讲是列举被定义概念的特征, 即描述概念的内涵。为此目的, 必须给出最近的属, 并给出限定该属中被定义概念的特征, 这些特征中的一个或几个也使被定义概念与同一横向列中的其他概念相区别。外延是列举同一抽象层面的全部的物种, 有时列举全部个体对象。当下定义有困难时, 可用简短说明替代, 可用图、公式补充说明定义。

c. 下定义的原则, 表达定义中所用的概念词语, 应该是在该体系中已经用过, 或者是众所周知的。在任何情况下, 下定义时应有把握使全部词语都能被正确理解, 要求做到简明、贴切、系统、适度反映代表该事物的概念的本质特征。

(2) 产品包装标准的编写

化工产品的包装对保证产品质量、保证安全、防止环境污染、便于流通有着重要作用。近几年来化工产品的包装标准已越来越多引起重视, 因此掌握 GB 1.7 产品包装标准编写的规定是很有必要的。

① 产品包装标准编写的基本要求:

- a. 将包装、流通环境条件具有共同要求的产品划分为一类, 每类产品单独制定包装标准;
- b. 产品包装标准中规定的技术要求, 应能用试验方法等加以验证;
- c. 产品包装标准的编写应符合 GB/T 1.1 等有关的规定。

② 包装标准的构成 包装标准的编写与 GB/T 1.1 的规定是一致的, 只是“技术要素”有自己的具体内容。

技术要素含有:

- | | | |
|------------|---------|--------|
| • 术语、符号、代号 | • 包装件运输 | • 试验方法 |
| • 包装分级 | • 包装件贮存 | • 试验规则 |
| • 包装技术要求 | | |

③ 包装技术要求

a. 产品包装的准备 ④对包装场所的环境条件, 如温度、湿度、清洁度、有害物及安全防护措施应作出规定; ⑤包装产品是否符合标准, 是否要预处理等; ⑥包装材料应不与产品发生物理和化学作用, 不污染

产品,有足够强度;④包装容器尺寸要符合“包装尺寸系列标准”;⑤规定包装容器的抵抗物理、化学、安全等性能,如防霉、防锈、抗压、抗震的技术要求。

b. 产品包装 产品包装分运输包装与销售包装。

包装应有以下要求:

- 包装的计量值,如数量、质量、体积,有必要时给出允许差;
- 包装方法,规定包装程序及所用的工具等;
- 包装防护,规定支撑、衬垫、缓冲等措施及所用材料;
- 随货文件,规定随货文件内容,如合格证、使用说明书、装箱单及有关技术文件;
- 封口方式,规定钉合、粘合、缝合、压合、捆扎等等。

包装标志包括“包装贮运图示标志”(GB 191)、“危险货包装标志”(GB 190)、“运输包装收货标志”(GB 6388)及其他有关标志。

④ 包装件的贮存与运输

a. 贮存 对包装件贮存要求应该作出规定,特别是对有毒、腐蚀、易燃、易爆、放射性等产品应规定相应的特别要求。这包括贮存场所(仓库、遮篷、露天)、贮存条件(温度、湿度、通风)、贮存方式(单放、堆码形式与高度)、贮存期限。

b. 包装件的运输应符合运输规章 对运输方式(如铁路、公路、水运、空运)、运输条件(遮篷、密封、保温、通风、堆码高度)、包装件大小、装卸要求作出规定。

⑤ 试验方法 采用的包装材料、包装容器的技术要求应该能用试验方法加以验证,就是要符合GB 4857《运输包装基本试验》系列标准的要求,这包括经过“堆码试验”、“压力试验”、“垂直冲击跌落试验”、“滚动试验”……合格以后包装容器才能使用。

(3) 安全、卫生标准的编写

世界共能生产几十万种化学品,我国目前能生产45000种,其中有易燃、易爆、有毒、有腐蚀的危险品约5700种,在生产、流通、使用过程中都有个安全、卫生及防护等问题。制安全卫生标准,对于保护人身安全健康、保护财产安全、保护环境都有着重要作用。这类标准都是强制性标准,对编写要求更加严格。对GB 1.8《职业安全卫生标准编写规定》应该充分了解。

① 职业安全卫生标准编写的基本要求

a. 在职业活动中,若存在着物理、化学、生物、心理、生理及其他种类危险和有害因素时,应制定相应的安全卫生标准或编写有关的安全卫生技术规定。

b. 安全、卫生标准的编写应符合GB 1.1中的规定。

c. 安全、卫生标准应积极采用国际标准和国外先进标准。

d. 制定安全、卫生标准时,应充分吸取职业活动中的事故教训。

e. 安全、卫生标准的技术内容应贯彻“安全第一、预防为主”的方针,符合我国有关法规和标准的要求。

f. 在标准中规定安全卫生技术措施时,应遵循如下原则:

- 用合理的设计、管理,消除有害因素;
- 当消除危害源有困难时,可采取预防措施,如设置安全阀、防爆膜等;
- 用低毒物代替高毒物质,以减少危害;
- 在无法消除、预防、减弱的情况下,可用安全罩、防护墙隔离;
- 可采用声、光等报警装置和其他联用装置,一旦有险情时可终止危险运行。

② 安全、卫生标准的构成 安全、卫生标准的构成与GB/T 1.1基本一致,只是技术要素部分有所区别。

技术要素的基本构成:

- 术语、符号、代号
- 技术内容

基本构成可根据标准化对象的特点和目的,选用适用的构成部分。

③ 安全卫生标准的技术内容

a. 技术内容有以下基本要素:

- 根据制定修订标准的目的,有针对性地选择必需的技术内容;
- 技术内容必须确切具体,解释唯一,可定量的必须以定量的形式给出;
- 技术指标应有可靠的依据或经过试验验证。

b. 对危险和有害因素, 凡能分类分级的应优先分类分级, 然后按分类分级编写安全卫生的技术要求, 包括防护要求和限制要求, 规定阈限值及检测方法。

c. 有危险或有害影响的产品标准, 一般应包括以下内容:

- 物质的危害性、毒性及其等级;
- 物质或其组分在环境中的阈限值及其测定方法;
- 物质对人体危害的作用性质、途径、后果等;
- 物质在环境中形成有毒化合物的能力及程度;
- 易燃、易爆物的性质 (自燃点、闪点、爆炸极限等);
- 防护措施和防护手段;
- 设置安全标志的要求;
- 有毒、易燃和易爆物质的包装、运输、贮存、使用、除害处理与销毁的方法;
- 安全卫生要求的检测方法和评价方法。

d. 生产过程的安全卫生标准, 内容有: 危险和有害因素; 生产过程的设计、操作、检测等; 对生产操作人员的要求与培训考核; 设备安全卫生要求; 对原材料及成品的运输、贮存要求; 危险和有害的物料使用和处理要求; 安全卫生的评价方法; 安全标志的设置; 防护设施及防护用品。

e. 设备的安全卫生标准, 应有防滑、润滑、照明、用电、防火、防爆、标志、信号器、检测和评价方法等。

15.4.3 产品标准主要技术内容

产品质量是企业的生命。没有标准就无从谈到产品质量。抓产品质量必须狠抓产品标准。到 1992 年底为止, 化工行业共有国家标准、行业标准 3736 个, 其中产品标准 1936 个, 占 51.8%。产品标准重要性不言而喻。化工产品标准的关键之处是编制好标准的技术内容。

化工产品标准主要技术内容有技术要求、试验方法、检验规则及包装标志、贮运要求等, 对化工机械产品和橡胶制品等标准, 还有产品分类的内容。

15.4.3.1 产品分类

产品分类是产品标准技术内容的重要组成部分, 通常是指产品分类原则与分类表示方法。分类原则是产品分类的依据, 通常按产品的形状、结构或其他特性进行分类。例如: 零部件按几何形状分类; 电子产品按结构、使用特性分类; 化工产品按化学分子式或结构式分类等。同一类的产品往往又按主要尺寸、参数大小划分为若干档, 通常称为规格, 形成有规则的产品系列。在进行产品分类时, 要求满足使用生产需要, 合理规定必要的品种、形式和规格, 优先采用国际上通行的品种、型号和规格, 系列产品应尽可能采用优先系数和模数制。在规定产品代号或产品标记时, 通常以字母和数字符号表示具体产品的类别、规格, 以牌号表示原料、材料, 以型号表示机电产品。产品标记的编写由三部分组成:

产品名称部分	技术特性部分 (一般不超过 16 个字符)	标准号部分 (一般不超过 8 个字符)
--------	--------------------------	------------------------

15.4.3.2 技术要求及应注意的问题

技术要求在产品标准中主要是规定产品的质量指标, 它通常包括基本要求、环境条件、使用性能、理化性能、稳定性、耗能指标、外观和感光要求、材料要求、工艺要求、有关卫生安全和环保方面的要求等。

(1) 技术要求

GB/T 1.1 中包含下列内容:

- ① 标准所包括的和产品有关的全部特性或主要特性;
- ② 对可以用定量表示的性能所要求的极限值;
- ③ 对每一项要求, 或者引用测定或检验特性的试验方法, 或试验方法本身。

化工产品标准技术要求的内容很多, 一般有化学性能、物理性能、使用特性、防护卫生要求、质量等级要求等等, 对产品性能无重要影响的技术指标和要求一般不列入标准中。

a. 化学性能: 如化学成分、纯度 (或含量)、各种杂质极限、酸碱度、化学稳定性 (如自聚、分解)、闪点、自燃点……。

b. 物理 (或机械) 性能: 如密度、粘度、色度、馏程、熔点、结晶点、硬度、折光率、强度 (拉伸、耐冲击、抗压)、粒度、比表面、溶解度 (或水溶性)、残渣、灰分、电导率、热导率、附着力, 化工机械产品还有尺寸、密封方面指标。

c. 器官感觉指标: 如味觉、嗅觉、视觉、颜色、手感。

d. 表面质量：如疵点、划痕、毛刺、接头。

e. 稳定性：防聚合（加阻聚剂）、防结块（加分散剂）、防氧化分解爆炸（如电石包装充惰性气体、氮气，金属钠放在煤油中，白磷保存在水中）。

f. 安全卫生：如食品添加剂产品标准中必须严格控制铅、砷等有害杂质含量，电石、乙炔气产品要控制磷化氢与硫化氢，丁二烯产品要控制过氧化物等等。

g. 工艺要求：如加工精度、表面处理方法和热处理方法等。

h. 质量保证：对某些产品在一定条件下，应规定产品的可靠性或寿命等。

(2) 确定化工产品标准的技术要求应注意的问题

① 根据用户的不同需要，在技术要求中合理分等、分型或制定专用标准。工业发达国家的产品标准一般是不分等的，目前国家技术监督局规定，分为三个等级：优等品的质量和性能要达到当代国际先进水平，一等品达到国际一般水平，合格品达到国内平均水平。有的化工产品可以作试剂用、工业用、食品工业用，就应该制定不同的专业标准，以不同性能满足用户的需要。满足用户需要还要“避免质量过剩”，造成新的浪费。

② 要求设立与使用性能直接有关或密切的项目。如轮胎高强度寿命试验，感光材料的“感光度”，化肥中植物可吸收的“氮、磷、钾”含量，食品添加剂的纯度与铅、砷含量，催化剂产品的“活性”指标，都是些关键指标；而密度、色度、折光度、沸点、替代性辅助指标可以不设或少设。当然，不同产品要具体对待，对颜料、涂料产品，“颜色”就十分重要；用于合成增塑剂的丁醇、辛醇，“硫酸色度”就不可缺少；电石产品用“发气量”（ C_2H_2 ）代替“ CaC_2 ”含量能更好地反映使用性能。

③ 引进装置生产的化工产品，技术要求应结合中国标准执行，不能降低。

④ 化工机械、橡胶制品，规定产品尺寸时，应有结构尺寸图。

⑤ 对性能不稳定的产品应规定有效期或加稳定剂的要求（如阻聚剂、分散剂、防老剂）。

15.4.3.3 试验方法

对产品技术指标进行试验、测定、检验的方法统称试验方法。试验方法要根据指标要求而定，并保持一一对应的关系。试验方法是判定产品是否符合标准技术要求而进行的检测方法、程序和手段所做的统一规定，好的试验方法应该是：精密度高、准确度好、方法简单、测定时间短、费用低、安全卫生好。

在确定试验方法时，要注意以下几点：

① 尽量采用已颁布的国家标准或行业标准的试验方法；

② 最好用一种方法测定一项技术指标。当有几种方法可供选择时，应通过验证选择最佳的一种。因某种原因必须同时规定两种或两种以上的试验方法时，要指定其中一种方法为仲裁方法，以避免出现法律纠纷；

③ 在找不到国家标准、行业标准的试验方法时，可采用国际标准和国外先进标准的试验方法，但要进行验证；

④ 在没有国内、国际标准试验方法可采用时，也要参考国内、国外企业标准的试验方法或有关科技文献资料中介绍的方法。但要经过周密的试验研究，确定科学性与可行性后方可制定标准的试验方法；

⑤ 试验方法应尽量规定性能要求，以便使标准中规定的原材料、仪器、设备的选择具有较大的自由。

试验方法的编写应符合 GB 1.4 的规定。

15.4.3.4 产品检验规则与产品质量监督

产品检验规则与产品质量监督主要包括如下内容：检验分类、每类检验所包含的试验项目、组批规定、差异方案、采样或抽样办法、判定规则及复检规则。

(1) 检验分类

产品检验分出厂检验和形式检验两种。

产品交货时必须进行的各项试验，称为出厂检验。对产品质量进行全而考核，即对标准中规定的技术要求全部检验称为形式检验。产品标准中明确形式检验的条件、规定和试验项目。有下列情况之一时，必须进行形式试验：

① 新产品生产或者老产品转产的试制定型鉴定；

② 国家质量监督机构提出形式检验要求时；

③ 产品长期停产后，恢复生产时；

④ 正常生产时，定期或积累一定产量后，应周期性进行一次检验；

⑤ 正式生产后，如果结构、材料、工艺有较大改变，可能影响产品性能时；

⑥ 出厂检验结果与上次形式检验有较大差异时。

(2) 检验项目

确定了检验类别以后,需要确定检验项目。检验项目应以表格形式列出,一般包括序号、项目名称、试验方法。

(3) 组批规定与抽样方案

① 组批规定 应规定组批条件、批量大小、组批时机、组批方法等内容。一个检验批可由一个生产批构成,或由符合下列条件的几个生产批组成:

a. 这些生产批是在基本相同的材料、工艺、设备等条件下制造出来的;

b. 若干个生产批构成一个检验批的时间一般不得超过一周。

② 抽样方案 抽样方案有不同类型,一般分为计数抽样和计量抽样。

a. 计数抽样是检验样品的质量,根据样品合格与否的数目来决定一批产品的合格与不合格。对于计数化工产品的抽样可采用 GB 2828《逐批检查计数抽样程序和抽样表(适用连续批的检查)》。

b. 计量抽样是通过对样品的测量数据是否落在技术要求项目规定的范围内来判断检验批产生是否合格。按吨位计量的一些化工产品可用 GB 6678~6681《化工产品采样》规定的方法采样。

(4) 抽样和取样办法

① 应规定抽样条件,如老化条件、时效条件、干燥条件、筛选条件等内容。

② 需要时应规定抽样方法,如四分法、随机法、切割法等内容。

③ 对易挥发和易变质的样品,还应规定样品的保管条件或保存期限等内容。

④ 还应规定其他影响抽样的内容,尽力保证样品与总体产品的一致。

⑤ 判定与复验规则。

对每一类产品均应制定规则来判定产品合格与否。--般有全数值比较法与修约值比较法来判定测定数值是否符合要求,没有特别注明的就是采用全数值比较法判定结果。

15.4.3.5 标志、标签、说明书

(1) 基本要求

① 产品标准中应根据产品特点和使用要求规定格应的标志、标签、使用说明书、包装标志。特别是消费和涉及健康、安全、环境保护的产品,应有说明书。

② 产品标志、标签、使用说明书包含内容:

a. 产品名称、产品标准编号、商标;

b. 生产企业名称、详细地址、产品产地;

c. 应标明产品的种类、规格、型号、等级、主要成分或含量主要参数;

d. 应标明产品的生产日期,对限期使用产品应标明保质期、失效期或截止日期;

e. 对使用不当而易危及人身、产品、设备安全或污染环境时,应有警示或警示说明。

③ 在产品标准中,当需要时应规定包装标志、包装贮运标志及其他标志。包装标志的主要内容有:产品包装材料外表上的收发标志、包装贮运标志、危险货物包装标志,并应符合 GB 190—90《危险货物包装标志》,GB 191—90《包装贮运图示标志》和 GB 6388—86《运输包装收发货标志》。

(2) 标志、标签、使用说明书的编写

消费品说明书应按 GB 5296.1—1996《消费品使用说明总则》编写说明书。工业品按 GB 9969.1—88《工业产品使用说明总则》和 HG/T 2170—91《化工产品使用说明编写规定》的要求进行编写。

当法律、法规、强制性标准另有规定时,应直接引用有关规定。

15.4.3.6 包装、运输、贮存

(1) 包装

需要包装的产品应在产品中规定包装要求或引用有关包装标准。

① 包装材料与要求:指明采用的材料及性能。

② 包装技术与方法:指明产品采用何种包装(箱装、桶装、袋装、瓶装等)以及防晒、防潮、防震动等措施。

③ 包装试验:指明与包装有关的试验方法。

④ 包装检验规则。

必要时,还要规定产品随带文件、产品合格证、产品使用说明书、装箱单、有关技术资料等。

(2) 运输

需要时,产品标准应规定运输要求,如运输方式(指运输工具)、运输条件(遮篷、通风、密封、保温)、运输中的注意事项(装、卸、运方面的要求)。

(3) 贮存

化工产品标准一般应规定贮存要求,特别是对有害、腐蚀、易燃、易爆的化工产品应规定相应的要求。

贮存要求的内容包括:贮存场所(库存、露天、遮篷)、贮存条件(温度、湿度、通风等)、贮存形式(单放、堆放)、贮存期等。

15.5 化工标准的实施

15.5.1 化工标准实施的重要性

实施标准是指有组织、有计划、有措施地把标准文本的内容贯彻到生产实际中去的活动,它是整个标准化活动中的一个关键环节,是实现化工标准化最终目标的必不可少的手段。

15.5.1.1 化工标准实施的重要性

- ① 标准化的目的和任务是为了促进经济活动和社会生活的各方面建立起最佳的秩序和获得最佳的效果。
- ② 实施化工标准能促进产品质量的提高。
- ③ 化工标准实施能够维护国家和人民利益。
- ④ 化工标准的实施,是评价化工标准水平的依据。
- ⑤ 化工标准的实施,可使标准水平不断地由低级向高级发展。

15.5.1.2 化工标准实施中注意事项

① 注意当前与长远关系 贯彻执行化工标准初期,要增加一些费用,提高产品成本,此时,企业应从长远考虑。通过贯彻执行新标准,将使企业技术水平和产品质量获得提高,并能扩大产品销路,增加产品知名度,增强企业活力和竞争能力,从而获得更大的经济效益。

② 局部与全局的关系 实施化工标准过程中,会遇到企业利益与国家利益相矛盾,为了保证标准的先进性和较好效益,促进全行业 and 全国技术水平的提高,局部应服从全局。

③ 相关因素的协调关系 由于化工企业是相关性很强的装置型生产,这就要求企业标准体系中标准间协调配套和有机结合,这样才能发挥标准系统效应的功能。相关因素的协调,包括产品标准、半成品标准、中控标准、测试方法标准、原材料标准、工艺工装标准、安全环保和其他有关标准协调,只有这样,实施标准才能产生最佳效果。

④ 标准与实践的关系 坚持标准的严肃性,同时,应通过标准的实施,发现标准的不足,不断积累数据,为重新修订标准提供依据。对极个别的不合理标准,进行必要的试验,在充分调查研究和大量可靠数据的基础上,对标准的不合理部分及时向有关部门提出修改意见,以修改单的形式发布,以便标准科学合理。

15.5.1.3 化工标准实施中应把握的原则

- ① 坚决执行强制性标准。
- ② 积极执行推荐性标准。
- ③ 要积极采用国际标准、国外先进标准并制定企业标准。
- ④ 全面实施标准各项内容。

15.5.2 实施化工标准的一般程序

15.5.2.1 计划

一个化工新标准颁布后,企业应当按标准要求的实施日期组织贯彻。每个化工企业的标准化主管部门在收到新颁布的国家标准和行业标准后,就要组织人员进行学习,理解其内容和实质,弄清新旧标准间的关系,结合本单位的实际情况,分析贯彻中可能遇到的问题和困难,确定贯彻方案和计划。

在制定计划时应考虑下面几个问题。

- ① 标准实施方式。是直接开展单项标准的实施工作,还是结合其他任务开展标准的实施工作。
- ② 标准实施的组织安排。包括实施步骤、人员组织、各项任务的内容和安排、贯彻工作开始时间、相关条件及有关部门的协作等内容。
- ③ 要对标准实施后的经济效益进行预测分析,注意节约,防止追求形式,避免浪费。

15.5.2.2 准备

(1) 技术准备

① 做好标准资料的收集和调研

a. 将收集到的标准文本进行分类整理,对标准中的技术条件和试验方法进行详细分析,将标准中的试验方法所对应的技术指标与本企业的生产能力和技术水平进行对比。

b. 对标准的试验方法组织试验,对试验中发现的问题及试验对本企业的产品适应性做出确切的结论。

c. 用标准的技术条件和试验方法对本企业的产品质量水平进行实样考核。

d. 根据考核和试验情况, 对将要实施的标准在本企业存在的技术和管理问题提出改进意见及向企业主要领导和部门提出本企业产品标准的可能性报告和实施日期等。

② 创造技术条件 对实施标准中存在的技术问题, 如增设的控制项目或技术指标的提高, 企业还达不到标准的技术要求时, 应由企业的技术部门提出技术项目方案, 由设计部门设计, 管理部门协调, 创造条件, 力求在短时间内达到执行标准的条件。

③ 改进工艺和设备 为贯彻实施标准, 对新增设的控制项目和提高的指标, 在工艺上要采取对应措施, 如提高材料的质量、改变原料配比、改进工艺流程和操作条件等。根据改变工艺后的需要, 改变和增加必要的设备和装置。

④ 标准资料的准备 在标准实施前, 标准资料管理部门应准备足够的标准文本给与标准有关的人员。

⑤ 人员技术培训 对生产、检验、管理等不同人员按不同要求, 进行标准化教育, 使之掌握标准概况。如工艺、设备、操作条件改变后, 对操作技术的培训及标准技术指标变更后, 对质量与工艺条件的关系等方面的技术培训。对分析和质量检查人员进行按标准的分析方法、试验条件、检验规则等方面的技术培训, 使分析人员能报出准确的数据, 使质量检查人员能掌握分析、检查等方面业务, 准确无误地把好质量关。

⑥ 相关协调工作 协调包括产品标准与原材料标准、中间控制标准、包装标准的协调; 产品标准与工艺、设备、环保、安全等技术标准的协调; 产品标准与其他工作标准的协调; 只有将这些标准有机地结合起来, 才能发挥标准的系统效应作用, 使标准化这一综合性的基础工作在现代化的大生产中起到应有的作用。

⑦ 履行标准实施审批手续 为使标准贯彻实施的过程更加程序化、科学化, 在标准实施前要广泛地征求与标准有关联的单位对实施标准的意见和建议, 并要履行审批手续。审批表见表 15.14。

表 15.14 标准实施审批表

标准名称				
标准编号				
起草单位 或部门	起草人	发布日期	年 月 日	
		实施日期	年 月 日	
负责实施单位 或部门意见		领导签字 年 月 日		
关 联 单 位 或 部 门	部门或单位	意见或建议		领导签字
	生产车间			年 月 日
	检验科			年 月 日
	技术科			年 月 日
	计划科			年 月 日
	计量科			年 月 日
	环保科			年 月 日
	安全科			年 月 日
	销售科			年 月 日
	供应科			年 月 日
	企管办			年 月 日
总工程师 意见	年 月 日			
厂长 意见	年 月 日			

⑧ 拟定实施标准工作流程图 标准能否得到贯彻,关键在于对标准的理解程度和组织全员性的协作,因此在标准实施过程中特别要拟定好计划、准备、施行、检查、总结五个方面的工作要点的流程图,实施标准工作流程图如图 15.6 所示。

⑨ 制定化工标准实施的准备方案 为了做好标准的实施工作,有些企业在实施前制定了实施准备方案,其主要内容有(见图 15.6):

- a. 标准的主要内容;
- b. 新旧标准的关系和比较,国内外水平对比;
- c. 贯彻标准的经济效果和社会效果;
- d. 贯彻实施的方法;
- e. 新旧标准的过渡方法;
- f. 贯彻实施中可能出现的问题及处理方法等。

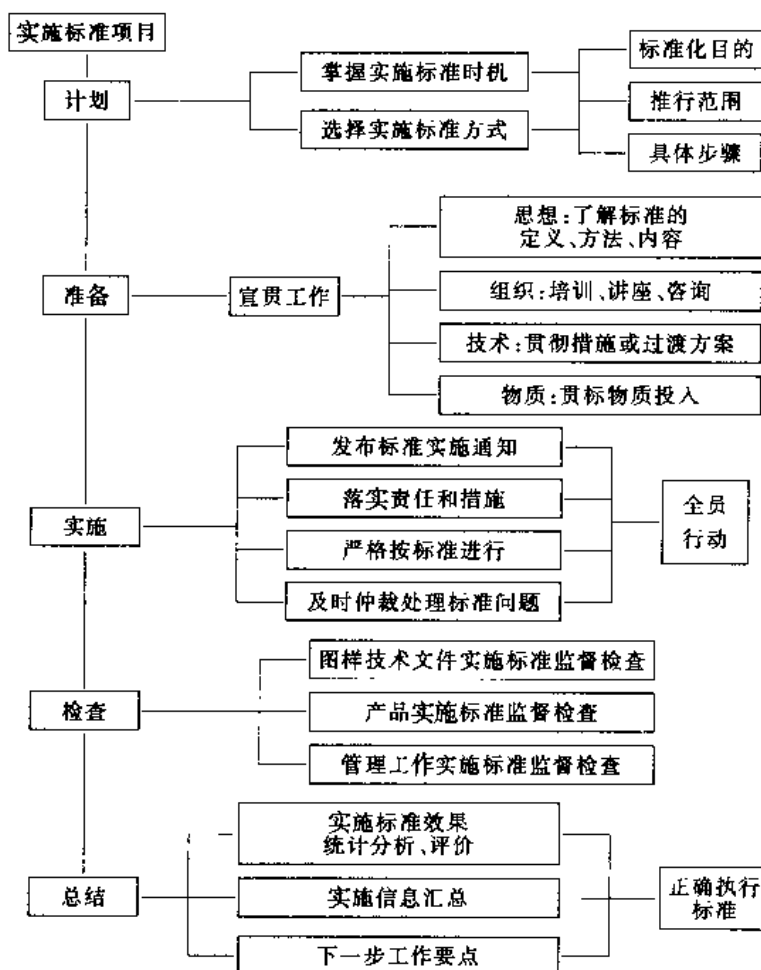


图 15.6 实施标准工作流程图

(2) 物质条件准备

新标准执行中所需的仪器设备、试剂和材料,均应按标准的要求,提出详细的购置计划。物资部门必须按计划要求的规格、型号、等级等组织采购,按期供应。同时应对原料、中间控制标准所需的仪器和材料一并提出,以保证标准能按期执行。

(3) 思想准备

思想准备是实施化工标准的基础,要作好深入细致的思想动员,如召开座谈会、研讨会和讲座等形式,向企业有关设计、工艺、检验、企业管理人员及有关领导进行宣讲。宣讲重点是:

- ① 标准的主要内容;
- ② 新旧标准的关系和比较,国内外水平对比;
- ③ 贯彻标准的经济效果和社会效果;
- ④ 贯彻实施的方法;

- ⑤ 新旧标准的过渡办法;
- ⑥ 贯彻实施中可能出现的问题及处理办法。

(4) 组织准备

实施化工标准, 涉及到一个单位内计划、生产、技术、检验、供销、财务等部门, 常需要这些部门间的协调与配合, 特别是遇到新旧标准的交替, 会遇到一些需要专门处理的问题, 因此整个实施工作必须由主管标准化工作的领导亲自来抓。在实施之前, 结合实际按工作量大小及复杂程度, 做好人力和组织的安排, 这是实施化工标准的保证。

准备是实施一个化工新标准必不可少的工作, 所以化工企业各部门负责人, 都应为化工标准的实施提供必要的和充分的物质保证, 以利于各级化工标准顺利实施。

15.5.2.3 施行

施行就是采取行动, 把标准规定的内容, 用于生产、科研、设计和流通领域中去。标准的种类不同, 实施的方式方法也不尽一致, 应因地制宜, 区别对待, 认真考虑, 采用有力的措施, 保证各类标准的实施工作顺利进行。

15.5.2.4 检查

根据我国《标准化法》的规定, 企业必须做好标准实施的自查工作。加强化工标准的实施自查工作, 能够提高标准化意识, 使企业职工多掌握一些标准化的原理和方法。如设计人员在设计时, 能够充分注意标准化问题, 积极实施标准, 尽量采用通用件、简化制造、简化管理; 产品检验人员和工序管理人员能认真把关, 督促企业贯彻标准从而使实施标准的工作更加深入扎实。

15.5.2.5 总结

总结包括实施标准中的技术上的总结, 方法上的总结以及各种文件和资料的归纳、整理立卷归档, 包括对下一步工作提出意见和建议等。总结时, 对贯彻标准的情况实行考核奖惩制度, 从而提高企业实施标准的自觉性, 促进标准的贯彻实施。

总之, 实施化工标准要经过计划、准备、施行、检查、总结五个阶段, 它与全面质量管理的 PDCA 循环有相似之处。标准的实施过程, 也是一个不断循环的过程, 这样的循环使标准化水平不断提高。

15.5.3 化工标准的实施监督

(1) 监督对象

化工标准实施监督的对象, 首先是强制性标准。对于企业来说, 强制性标准是必须要执行的。因此, 实施监督的对象首先是强制性标准。

对于国家制定的推荐性标准, 企业可根据本企业的实际情况自愿采用。但一经采用, 推荐性标准就具有了强制性, 企业就要严肃认真地贯彻执行。企业生产的产品, 凡是没有国家标准、行业标准的, 企业就应当制定企业标准, 作为本企业组织生产的依据。企业制定的产品标准须报当地政府标准化行政主管部门或有关行政主管部门备案。已有国家标准或行业标准的, 国家鼓励企业制定严于国家标准或行业标准的企业标准, 在企业内部适用。已备案的企业标准的实施也应当接受监督。企业研制开发新产品、改进产品和对老产品进行技术改造, 应当符合标准化要求, 对于执行的标准也应当进行监督。

(2) 监督的方式

① 上级部门的监督检查 上级部门包括国务院标准化行政主管部门(国家技术监督局)、政府有关部门、化工行业主管部门委托行使职能的其他标准化技术组织等。对化工企业贯彻实施的下列三类标准进行监督检查:

检查的方式可以有计划、有组织的, 也可以是突击检查和根据检举揭发安排的监督检查。

② 企业内部的监督检查 企业内部的监督检查, 除了应对上述的三类标准进行监督检查外, 还应包括企业内部制定的各类标准, 特别是原材料标准、工艺标准、管理标准和工作标准。企业内部的检查分为经常性和阶段性两种方式。

a. 经常性监督检查 企业的各级领导在日常工作中要经常检查本企业实施标准的情况, 标准化专(兼)职人员应经常深入各部门、各岗位了解和检查实施标准的情况, 以便及时发现和处理标准实施过程中出现的问题, 并协助有关部门、岗位和人员实施标准。

b. 阶段性监督检查 标准实施一段时间后, 要有计划、有组织地对企业检查标准实施情况。这可以结合企业的生产安排和工作阶段来进行。要全面检查标准实施情况、存在的问题, 并制定今后的改进措施。

(3) 监督的主要内容

① 监督检查标准化管理

- a. 监督检查企业是否已建立健全工厂、科室、车间各级标准化管理制度、工作秩序。
- b. 监督检查有关标准化工作文件、标准资料、贯彻标准所采取措施是否按制度规定存档。
- c. 监督检查应执行的国家标准、行业标准、企业标准是否齐全。

企业正式生产的产品,都应有相应的产品标准,其产品标准的覆盖率应达到100%。

$$\text{产品标准覆盖率} = \frac{\text{正式生产的产品标准数}}{\text{正式生产的产品品种数}} \times 100\%$$

企业要贯彻实施标准,首先要做到执行的各类标准文本齐全,这是实施标准的前提,企业执行有关的产品标准时,产品标准中往往引用了大量的其他标准,这些引用的标准文本也要求应该齐全。由于标准是动态的,每隔3~5年就要修订一次,标准的版本也会随之更新,企业应根据生产的产品种类搞清楚应执行的产品标准的数量编号及名称,要在收集标准文本上面下功夫,保证所执行的标准是现行的,随时注意所执行的标准的修订及标准新版本的出版发行信息。企业必须建立畅通的标准信息渠道,及时了解标准修订和发布信息,保证应执行的标准齐全、有效。

② 监督检查按标准组织生产

- a. 监督检查原材料进厂是否按有关标准进行检验,对不合格的原材料是否按规定处理。
- b. 监督检查中间产品或半成品是否制定标准或技术条件,并认真执行。
- c. 监督检查产品技术指标是否符合标准规定。

产品的达标率是指该产品的总产量与经检验符合标准的产品数的百分比:

$$\text{产品达标率} = \frac{\text{经检验符合标准的产量数}}{\text{产品的总产量数}} \times 100\%$$

③ 监督检查按标准进行检验

- a. 监督检查是否具备执行标准所需的检验仪器设备,并能达到使用要求。
- b. 监督检查试验室环境条件是否满足标准要求。
- c. 监督检查测试仪器和检测设备及工具是否经过计量检定,并有计量检定证书。

④ 监督检查企业产品标准是否按规定备案 对备案的企业产品标准监督检查的主要内容有如下方面:

- a. 监督检查企业制定的产品标准是否与有关法律法规相矛盾,是否与有关标准不协调;
- b. 监督检查企业标准水平的认定是否合理。

15.5.4 标准监督检查的主要方法

① 听取汇报与检查实物相结合,以检查实物为主。首先根据生产的最终产品,确定其应执行标准编号、名称和数量,再根据企业提供的标准进行核对,看标准是否全部拥有,标准是否都是现行标准,原材料是否按规定进行检验,化验报告有无检验人员和检验负责人签字等。

② 监督检查与标准化咨询相结合,争取在监督检查中帮助企业解决有关实施标准和生产技术中存在的问题。例如在检查中发现企业实施标准的不足,企业在产品设计、工艺技术中存在的问题。通过检查就应向企业提出一些建设性意见,帮助企业解决这些问题。

③ 监督检查与宣传标准化工作的重要性相结合,借此提高企业有关人员的标准化意识,推动企业标准化工作的深入开展。

④ 公正打分与横向平衡相结合,力求检查结果的合理公正。

⑤ 监督检查的讲评。应充分肯定成绩,严肃指出问题,促进整改。

⑥ 监督检查与标准信息反馈相结合,为修订标准,解决现行标准存在的问题提供依据。

15.5.5 标准实施监督检查结果的判定

对化工标准实施的监督检查,是对企业生产中标准的贯彻实施过程与效果的督导与监察。开展标准实施监督工作的单位可以根据自己的实际情况,制定标准实施监督工作细则和监督检查评分标准。对标准实施监督结果如何进行评判,可以根据自己的实际情况和需要,在制定的标准实施监督检查工作细则中加以规定。在化工标准实施监督检查试点工作中,轮胎专业和农药、化肥专业对标准实施监督检查结果分别采用了两种不同形式的评判方法。轮胎专业采用的是记分考核的方法。按照监督检查内容的重要性将100分分解到检查项目中,逐项考核打分,考核结果分三档评判,分数是90分至100分者为优秀,80分至89分为良好,60分至79分为合格。农药专业采用的是设立否决项的方法,将监督检查内容分解为15个独立项,按照独立项内容的重要程度划分A、B、C,并将标准覆盖率等重要项设立否决项C,根据得到A、B、C的多少确定标准实施监督检查是否通过。检查结果分为合格、基本合格、不合格。8项以上得A,其余得B为合格;7项得A,8项得B为基本合格;9项以上得B为不合格;如果检查中有一项否决项C,对该企业的标准实施监督检查的结果就可以制定为不合格。

现将这两种判定方法介绍下,供在工作中作为参考,见表 15.15 和表 15.16。

表 15.15 农药标准实施监督检查考核表

项目	监督检查内容	检查方法	要 求	考核结果	问题和建议
1. 标准化管理	1. 建立厂、车间(科室)标准化管理制度	查看制度	各项管理制度健全得 A; 缺一项得 B; 无制度得 C		
	2. 建立厂内标准实施监督制度	查看制度、检查实施办法和措施	有制度,认真执行,措施可行得 A; 有制度,但未认真执行得 B; 无制度,也无措施得 C		
	3. 标准化文件、资料、贯彻实施标准形成的文件档案是否齐全	检查文件、资料及归档情况	资料、文件、档案齐全,统一管理,整洁有序得 A; 档案不齐全,管理零乱、无秩序得 B		
	4. 应执行的国家标准、行业标准、企业标准是否齐全	根据生产农药产品种类,确定应执行的标准数量;查对应执行的标准是否齐全(以现行标准为准,执行废止的标准按无标准计)	标准覆盖率 100% 得 A; 达不到 100% 得 C		
2. 按标准组织生产	1. 原材料是否按标准进行检验,对不合格原材料是否按规定处理	抽查两种原材料检验记录、检验报告、入库通知单,查原材料技术处理规定或处理通知单	原材料均经检验合格或不合格,经技术处理投入生产,且有处理记录得 A; 有原材料未按标准进行检验得 B; 两种未检得 C; 有一种原材料不合格,需做技术处理而未处理投入生产得 B; 两种需做技术处理而未经处理直接使用得 C		
	2. 中间产品或半成品是否有标准或技术条件,并按标准进行检验	查看中间产品或半成品标准,抽查两种中间体一个月的检验记录	中间产品或半成品标准齐全,且按标准检验得 A; 标准齐全,但未按标准检验得 B; 标准不齐全,缺一项得 C		
	3. 产品是否按标准进行检验,近两年国家、省市地方监督抽查合格率	抽查两个产品一个月内的检验记录、入库通知单及质量台账,检查 1994 年、1995 年各级监督抽查报告单	检验记录、入库通知单及质量台账完整、一致并达到标准要求,历次抽查合格率 100% 得 A; 检验记录、入库通知单及质量台账有一项不符合要求,或抽查合格率达到 100% 得 B		
	4. 是否正确使用优质产品、许可证(准产证)质量等级、登记号、标准号、危险、剧毒及对贮运有特殊要求的标志	检查产品包装、标签、标志和三证	正确使用得 A; 有一项没有正确使用得 B; 五项及其以上未正确使用得 C; 三证不全得 C		
	5. 是否认真执行产成品出入库制度、不同批次分别堆放(或标志明显)、不合格品成专供品标志,做到按产品检验单入库,以产品合格证出厂,未经检验的产品、经检验不合格的产品,不以合格品出厂	检查检验记录和入库通知单,查看成品库、不合格品库(或单独堆放)、产品合格证	认真执行出入库制度,并符合要求得 A; 有一项不符合要求得 B; 两项及其以上不符合要求得 C		

续表

项目	监督检查内容	检查方法	要 求	考核结果	问题和建议
3. 按标准进行检测	具备现行农药产品标准、方法标准的检测仪器设备,并能达到使用要求	检查仪器设备档案、运行记录、实地查看车间、质检科、化验室仪器设备	设备齐全,完好率 100% 得 A;完好率达不到 100% 得 C		
	检验人员实际操作、现场考核	抽两名化验员考核实际操作,进行比对试验	比对实验结果在允许误差范围之内得 A;超出误差范围得 B		
	试验室环境条件是否满足标准要求	检查试验室环境和实际粉尘、噪声等检测记录或报告	符合要求得 A;有一项不符合要求得 B		
	标准所使用的仪器设备经法定机构按规定的检定周期按时检定	检查检定原始记录、合格证,维修检查的仪器有无停用标志	有检定原始记录及合格证标志、维修检查的仪器有停用标志得 A;有一项不符合要求得 B;两项不符合要求得 C		
	标准用计量器具是否定期检定	检查检定原始记录	按检定周期检定,有检定原始记录得 A;未按检定周期检定、无检定原始记录得 B		
4. 企业标准备案检查	备案的企业标准是否符合国家有关规定;企业标准是否经过有关的技术委员会审查;企业标准编写格式是否符合 GB 1.1—1993 要求	查看备案手续、文件,检查企业标准格式	各项均符合要求得 A;有一项不符合要求得 B;各项均不符合要求得 C		

表 15.16 轮胎标准实施监督检查考核表

项目	检查内容	分数标准	检查方法	评分标准及说明	自评分
1. 标准化管理 (15 分)	1. 国家标准、行业标准及其相关的标准的收集渠道	2	听取汇报;查看与标准咨询单位的联系函件	有国家标准、行业标准和相关标准的收集渠道,并畅通得 2 分;无渠道不得分	
	2. 应执行的国家标准、行业标准和备案的企业标准占有情况,计算标准覆盖率	9	确定应执行的标准数,计算标准覆盖率 ① 自报生产轮胎类型,确定应执行的标准数量 ② 查对应执行的标准是否齐全,且以现行标准为准 ③ 查废止的标准是否仍在执行 ④ 计算标准覆盖率 $\text{标准覆盖率} = \frac{\text{实际占有标准数}}{\text{应执行标准数}} \times 100\%$	标准覆盖率 100% 得 9 分;99% 得 5 分;98% 得 3 分;97% 得 2 分;96% 得 1 分;95% 及以下不得分	
	3. 国家标准、行业标准、标准文件资料归档情况	2	查看归档记录	档案齐全,并统一管理,整洁有序得 2 分;档案齐全,但管理无序,零乱扣 1 分;档案不全,又无统一管理不得分	
	4. 制定贯彻实施标准的工作程序,有无厂长或总工批示,分析标准,制定实施计划,提出贯彻措施,总结实施效果等步骤	2	听取汇报,查看是否有工作程序和按程序办事的有关记录	有明确的工作程序,并有相应记录得 2 分;程序不健全,无相应记录扣 1 分;无工作程序和相应记录不得分	

续表

项目	检查内容	分数标准	检查方法	评分标准及说明	自评分
2. 按标准组织生产 (45分)	轮胎用主要原材料进厂后, 按现行国家标准、行业标准和备案的企业标准进行标准中规定的项目检验	10	<p>查看是否按规定标准进行检验, 并了解其符合标准的情况:</p> <p>① 抽查部分主要原材料</p> <p>② 抽查一个季度内原材料进厂的总批量</p> <p>③ 查看每批是否按相应原材料标准规定的项目进行检验, 指标查看试验记录是否达到要求</p> <p>④ 查看不合格原材料的处理情况</p>	<p>原材料进厂后按现行相应标准进行检验合格, 或虽不合格但经技术处理后投入生产得 10 分; 扣分情况如下:</p> <p>① 有一种原材料未按标准进行检验扣 5 分, 有 2 种及其以上不得分</p> <p>② 检查后累计有一项性能未按标准进行检验扣 2 分; 2 项扣 5 分; 3 项扣 7 分; 4 项及其以上不得分</p> <p>③ 经检验有一种原材料不合格, 又未作技术处理就投入生产扣 5 分, 有 2 种及其以上不得分</p> <p>④ 虽经检验, 但未出检验结果就投入生产, 视为未进行检验, 不得分</p>	
	为使轮胎达到系列产品标准规定的要求, 在产品主要资料、工艺规程中采取的各种措施	9	<p>查看产品设计主要资料有无标准化审查签字; 工艺规程是否完整</p> <p>① 抽查 1~3 个规格轮胎设计总图和设计说明书, 有无设计、审核和标准化签字</p> <p>② 查看工艺规程有无成品性能和物理性能及其指标</p> <p>③ 查看工艺规程有无成品性能和物理性能及其指标</p>	<p>产品设计说明书、图纸有标准化审查并签字得 3 分</p> <p>工艺规程中包括成品性能部分得 2 分</p> <p>工艺规程中包括物理检验部分得 2 分</p> <p>工艺规程中包括原材料检验部分得 2 分</p>	
	成品按规定标准进行规定项目的检验, 半成品按工艺规程、施工表进行检验	10	按产品标准、工艺规程和施工表规定, 查看检验记录和实测半成品数据	<p>符合标准规定和检验规则、项目和方法条件如下:</p> <p>① 成品达到标准规定要求得 6 分, 1 项不做扣 3 分; 2 项及其以上不做不得分</p> <p>② 半成品达到工艺规程和施工表现规定要求得 4 分; 累计 1 项达不到扣 0.5 分; 2 项达不到扣 2 分; 3 项达不到扣 3 分; 4 项及其以上达不到不得分</p>	
	出厂产品主要尺寸和性能达标率 (%)	10	<p>查阅入库产品的达标数, 计算达标率:</p> <p>① 查一个季度内的产品入库记录和报告单, 核对批量检查的试验报告, 确定产品达标数</p> <p>② 计算达标率</p> <p>达标率 = $\frac{\text{经考核认可达标数}}{\text{总产量数}} \times 100\%$</p>	<p>达标率为 100% 得 10 分; 99.5% 及其以上得 5 分; 99.5% 以下不得分</p>	

续表

项目	检 查 内 容	分数标准	检 查 方 法	评分标准及说明	自评分
2. 按标准组织生产 (45 分)	不合格产品不能按合格品出售, 不合格品不与合格品混放	4	查看销售记录和退赔规定, 检查前 12 个月的退赔记录; 实地查看合格品与不合格品有无混放	有产品退赔规定, 退赔产品的综合退赔率小于等于万分之二得 2 分; 小于等于万分之三得 1 分; 超过万分之二不得分; 不合格品按合格品销售不得分; 合格品与不合格品混放扣 1 分	
	鉴定新产品是否按规定进行标准化审查	2	查看审查报告和鉴定证书	鉴定新产品按规定进行了标准化审查得 2 分	
3. 按标准进行检测 (35 分)	按现行轮胎标准、方法标准进行检验测试的仪器与设备 ① 轮胎成品性能实验设备 ② 轮胎物理性能测试仪器设备 ③ 原材料测试仪器设备	15 (7) (4) (4)	查看设备占有情况: ① 轮胎标准规定的成品性能项目所对应的试验设备 ② 按标准规定的物理性能项目所对应的测试仪器设备 ③ 原材料测试项目所对应的测试仪器	现行轮胎标准、方法标准中规定的测试仪器与设备齐全, 并能正常使用得 15 分; 扣分情况如下: ① 轮胎成品性能测试设备 1 项扣 1 分; 缺 2 项扣 4 分; 缺 3 项及其以上不得分 ② 物理性能检测仪器缺 1 项扣 1 分; 缺 2 项扣 2 分; 缺 3 项及其以上不得分 ③ 原材料检测仪器缺 1 项扣 1 分; 缺 2 项扣 2 分; 缺 3 项及其以上不得分	
	实验室条件达到有关标准规定 ① 轮胎成品性能测试实验室 ② 物化试验室	8	查看实地	实验室达到有关标准规定的实验温度和湿度条件得 8 分, 只能达到其中 1 项得 3 分	
	测试仪器、设备和工具进行计量检定, 并有计量检定证书 ① 仪器有法定计量单位的测试结果 ② 抽查校正原始记录 ③ 维修、检查设备有停用标志	6 (2) (2) (2)	查看仪器、设备和测量工具的标定记录和计量合格证书 查看各种设备、仪器和测量工具计量标定周期	仪器、设备、测量工具经过标定, 并有计量合格证书得 6 分; 扣分情况如下: ① 仪器、设备和测量工具未经计量检定, 无有效计量合格证书者, 1 台扣 2 分, 2 台及其以上不得分 ② 无计量鉴定原始记录者, 1 台扣 1 分, 2 台及其以上不得分 ③ 维修、检查的设备无停用标准者, 1 台扣 1 分, 2 台及其以上不得分	
	建立健全了符合标准要求的各种试验规程, 并能认真执行 ① 各岗位均有试验规程 ② 各岗位执行操作规程 ③ 操作人员要有上岗证书	6 (2) (2) (2)	① 查看试验规程和试验记录 ② 根据试验规程抽查实际操作 ③ 查看操作人员是否有上岗证书	建立健全的试验规程得 2 分; 实际操作中认真执行操作规程得 2 分; 有上岗证书得 2 分	

续表

项目	检查内容	分数标准	检查方法	评分标准及说明	自评分
4. 备案企业标准 (5分)	为提高产品质量制定的高于国家标准、行业标准的企业标准的水平认定	2	对照国家标准、行业标准, 并根据对国家标准、行业标准水平的认定, 查看备案的企业标准和水平认定证明	备案的企业标准的水平认定符合要求得1分, 备案的企业标准备了案得1分	
	备案的企业标准的格式符合 GB/T 1.1—1993 和 GB/T 1.2—1993 的要求	3	对照 GB/T 1.1—1993 和 GB/T 1.2—1993 标准查看备案的企业标准	符合要求得3分	

参 考 文 献

- 1 吕绍杰, 杜宝祥主编. 化工标准化. 北京: 化学工业出版社, 1998
- 2 国家技术监督局编. 中国标准化年鉴. 北京: 中国标准出版社, 1991
- 3 国家技术监督局政法宣教局编. 中华人民共和国技术监督法规全书 (1981年~1996年). 北京: 中国标准出版社, 1997
- 4 饶广平编著. 各国标准资料查找方法. 北京: 中国标准出版社, 1985
- 5 叶柏林, 陈志田著. 标准化. 北京: 中国科学技术出版社, 1989
- 6 化学工业标准汇编. 有机化工 (下). 北京: 中国标准出版社, 1996
- 7 国家技术监督局编. 中国标准化年鉴. 北京: 中国标准出版社, 1994
- 8 国家技术监督局编. 中国标准化年鉴. 北京: 中国标准出版社, 1996
- 9 杜宝祥、吴世敏、张俊臣编. 化工标准化知识. 北京: 北京大学出版社, 1989
- 10 钱善生, 沈国超主编. 化工产品质量保证——标准化、计量、质量管理. 北京: 中国计量出版社, 1994
- 11 鲍仲平编. 标准体系. 北京: 中国标准出版社, 1989
- 12 刘源张. 质量管理和质量保证系列国家标准宣贯教材. 北京: 中国标准化出版社, 1992

第 16 章 化工情报信息检索

16.1 情报信息检索基础知识

16.1.1 文献检索与检索工具

文献是记录、贮存、传递信息、知识、情报的载体。文献检索则是对信息、知识、情报的查找。文献检索虽是以文献为对象,但实质都是针对特定研究目的,包括课题、产品、事项(事实)数据为对象来查找文献的。有时查找的是文献本身,有时则是查找包含在文献之中的情报、信息或知识。文献检索可以是对文献的直接浏览而获得所需信息、知识或情报;也可以是利用检索工具快速、全面、系统地间接获取或是以此为指引去对文献进行浏览而获取所需信息、知识、情报。

检索工具就是用来查找文献线索的工具,实际是在一次文献的基础上,经过加工整理、编辑而成的二次文献,具有系统存贮和多途径迅速输出的功能。检索工具按其对所揭示的文献的方式划分,一般分为以下类型。

① 目录 又分书目型和题录型两种。书目一般以整本书、刊资料为报道对象,只记录外部特征,如出版物名称、著者、出版事项、载体等;题录则是以单篇文献为报道对象,对篇名、著者、文献来源、文种等外部特征进行报道。前者可以从不同角度提供各类出版物,后者则能较快地帮助用户查找特定学科文献。

② 文摘 是以单篇文献、单本出版物和其他独立性资料为报道单位,不仅著录文献的外部特征,还对某一学科或专业的重要文献内容浓缩成摘要进行报道。

③ 索引 是一种附属性检索工具,通常由一系列按字顺或其他逻辑次序排列组织的检索标识和指引符号组成。这些检索标识可以是各类文献的外部特征线索,也可以是各类文献中所包含的事物、人名、地名、学术名词等内容性查找线索,可以帮助读者查找各类文献中的词语、概念、分子式、号码或其他知识单元的检索工具。

④ 工具书指南 系统介绍以报道、查找各类文献的检索工具和重要参考书、查找方法为主的检索工具,有利于了解工具书类型、内容和使用方法。

随着科学技术的发展,检索工具的载体已经从印刷型发展为计算机检索型并举。

16.1.2 文献检索途径及语言

文献检索的途径主要是根据文献本身所体现的外部显示特征及隐含内容特征而形成的各种检索线索。而为适应检索者查阅时的种种需求进行标识,归纳整理文献时又产生了文献存贮和检索所需要的共同遵循和接受的原则,即检索语言。两种特征所包含的内容及其派生出来的检索途径、标识语言如图 16.1 所示。

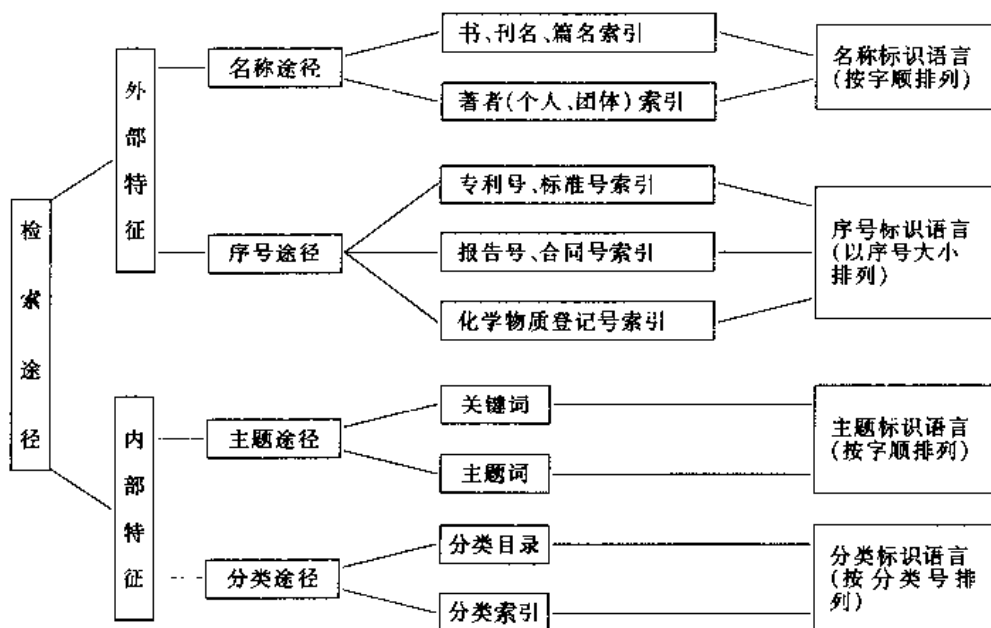


图 16.1 文献检索途径

16.1.3 检索的一般步骤、方法与技巧

(1) 检索步骤

针对课题进行检索,一般应对课题进行分析、研究,明确检索应解决的问题,以此为前提,确定检索范围及标识,选择检索工具,确定检索方法和途径,由此获得摘要和书目等线索,认真浏览之后选择获取原文的线索,进而获得原文。其检索流程如下:

课题→对课题分析研究→确定检索范围→选择检索工具→确定检索方法→确定检索途径→获得摘要→根据线索获取原文。

(2) 检索方法

针对课题和检索工具采用的策略性文献检索方法,一般分为三种:

① 追溯法 依据文献后面所附的参考文献为线索来查找文献;

② 常用法 指利用检索工具查找文献;

③ 循环法 交替使用上面两种方法进行检索。

(3) 检索技巧

要成功地进行检索,节省人力、物力,应该注意检索中的有关技巧:

① 对课题及学科前沿发展情况要有了解,以便正确确定检索范围,包括时间、文献文种等;

② 对常用检索工具、特殊检索工具及馆藏情况有一定了解,以利于有的放矢选择工具及获取文献的线索;

③ 要注意充分利用已知条件,选择捷径查找,如已知化合物分子式,可直接查找分子式索引等;

④ 要记录所需原文的各种标识,如篇名、专利号、文献来源等;

⑤ 学会进行原文文种的转换,以便获取容易读懂的文种文献。

16.2 中文科技文献报道与化工文献检索刊物简要介绍

16.2.1 科技文献报道

(1) 科技文献报道的刊物类型

科技文献报道的刊物类型见图 16.2。

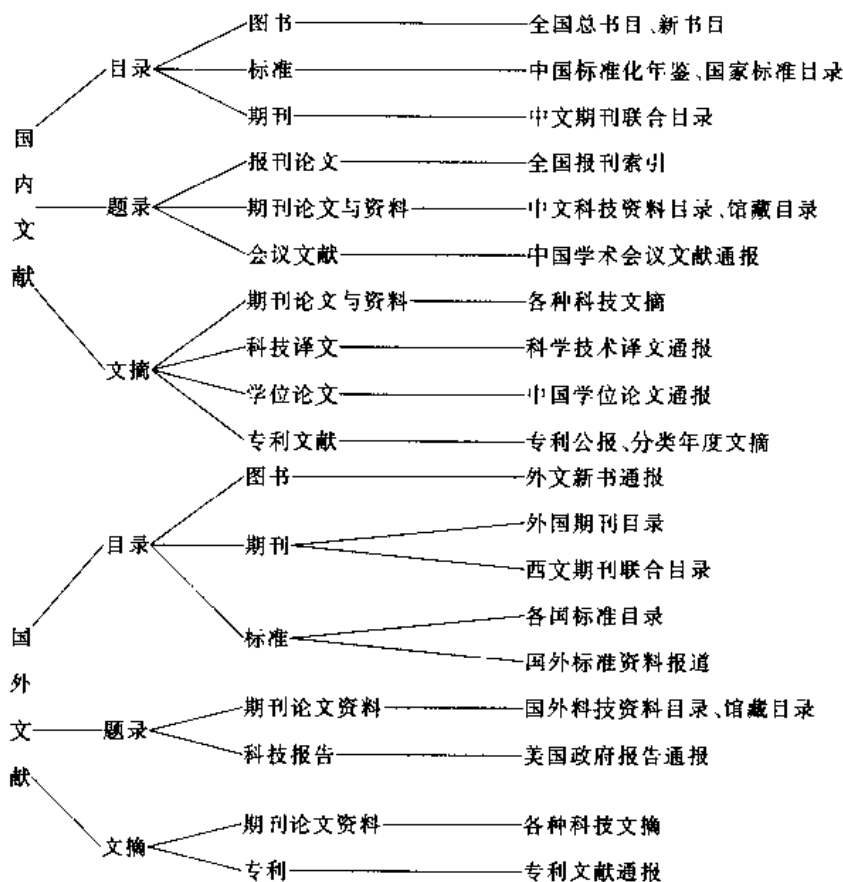


图 16.2 科技文献报道的刊物类型

(2) 报道国内外化工类文献的中文检索刊物

中文科技资料目录—化学工业	聚氯乙烯文摘	日用化学文摘
中国化学化工文摘	国外染料文摘	分析化学文摘
化肥工业文摘	精细石油化工文摘	中国无机分析化学文摘
国外农药文摘	中国石油文摘	化纤文摘
石油与天然气文摘	生物技术通报	
环境科学文摘	中国药学文摘	

16.2.2 《中国化学化工文摘》

(1) 概况

1983年创刊(月刊),原化学工业部科技情报所编辑出版,每年一卷,以文摘形式报道我国各种化学化工科技文献,包括我国公开和内部发行的化学化工期刊论文、科技图书、会议录、化学化工高等学校的硕士以上学位论文、化工方面的专利文献等,是检索中国化学化工文献的重要工具。1993年前为《中国化工文摘》。

(2) 编排

文摘按《中国图书资料分类法》分类编排。每期文摘前面有目录,查找月刊主要按每期目录及分类号途径检索。

(3) 基本著录项目

分类号、文摘号、题名、著者(著者单位)、刊物名称、年卷期、文摘。见样例:

TQ325.2 TQ225.24

10246

PEA—PBA—g—PST 热塑性弹性体的合成及性能/李世荣(武汉化工学院精细化工系)//塑料科技. —1996, (3). —28~31

以丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸乙酯(EA)、聚苯乙烯大分子单体(PST)合成了一种三元接枝多相共聚物。研究了单体总浓度、聚合时间、大分子单体在单体混合物中的质量百分数、溶剂、小分子单体的摩尔比等对大分子单体接枝效率的影响。用IR、UV、PGC等仪器研究了聚合物的结构。测定了聚合物的力学性能,并考察了对接枝共聚物力学性能的影响因素。

(4) 索引体系

《中国化学化工文摘》每年编有主题索引、作者(团体)索引、分类索引三种。

1) 主题索引 按主题词汉语拼音字母顺序排列。

著录格式:①主题词→②二级主题词→③说明语→④文摘号。

如果主题词相同则用“—”符号代替,例:

①苯乙酸; ②分析

③紫外分光光度法 ④0908830

——②制备 ④0100437

③水解/苯乙腈 ④0504500

检索步骤:①确定主题词→②核对化工汉语主题词表→③确定二级限定词(副标题)→④按汉语拼音顺序查找主题索引→⑤根据主题词、副标题、说明语获文摘号→⑥根据文献出处索取原文。

2) 作者(团体)索引 按作者(团体)姓名、名称的汉语拼音字母顺序排列。

著录项目 ①姓名(名称); ②文摘号。

查找步骤 在已知作者(名称)的情况下:①确定汉语拼音按音序查找;②获文摘号;③根据文摘号查看文摘。

3) 分类索引 按分类号顺序排列。

著录项目:①分类号;②说明语;③文摘号。

查找步骤:同月刊。

16.3 知识产权基础知识与专利文献

16.3.1 知识产权

知识产权(Intellectual Property)指人的创造性智力劳动成果依照知识产权法享有的权利,知识产权的范围包括版权和工业产权。

版权指对文字作品和艺术作品的印刷销售、演出摄影、录音等方面的专有权。

工业产权主要泛指国民经济的各行业专利权、商标权、工业品外观设计,还包括服务业标志、商品产地

标志和厂商名称等专有权。

知识产权的保护方式：版权（著作权）为版权法；工业产权为专利法。

知识产权的法律特征：一是指专有性（独占性），即一项知识产权只能授予一次，因而具有排他性，知识产权的所有人享有独占经营权；二是地域性，在一个国家或地区授予的知识产权只能在该国家或地区有效；三是时间性，知识产权均有一定的保护期限，过期即不再受法律保护，任何人都可无偿使用；四是非自然性，专利权和商标权（版权除外）都需要申请、履行审批手续才能获得，不能自然产生。

为了调整因发明创造所有权的确认和发明创造的利用，国家制定了专利法，并形成了用法律和经济手段管理科技成果，推动技术进步的一种世界通行的管理制度，即专利制度。专利制度的国际协调是世界知识产权组织（WIPO）以及由 100 多个国家签字的 TRIPS 协议。

16.3.2 专利及专利类型

专利一词有三个方面的含义：一是专利权的简称，二是指专利法保护的发明创造，三是指专利文献。不同场合其含义也不同。一般来讲，专利权是专利的核心，发明创造是获得专利权的基础，专利文献则是记录发明创造成果的载体。

（1）专利的类型

通常分为三种类型，即发明专利、实用新型、外观设计。另外还有两种通用的以技术保护为目的的专利类型，即再公告专利和防卫性专利。

发明专利是对产品、方法或改进提出的新技术方案或技术思想。

实用新型专利是对产品的形状、构造或组合提出的新技术方案，一般是有固定形状的实物或某种产品。

外观设计专利是对产品的形状、图案、配色或其结合作出的富有美感并适合于工业应用的新设计。

再公告专利是专利权人修改或增补原专利的技术内容而提出的一种专利。

防卫性专利指某项新技术的发明人认为该技术不值得（或不能）申请正式专利，但又怕别人就同一技术去申请，使自己受到限制，因此通过在专利上公开此技术，从而防止他人获得专利权。确切地说，这是一种防卫性公告。

（2）专利文献中著录的专利类型

指一些出版文献检索工具的公司、商家就申请人的同一项发明向不同国家申请专利或最先到达该公司的专利约定的专利类型，一般分为以下几种。

基本专利：是指申请人就同一个发明在最先的一个国家申请的专利，而德温特公司在 WPI 中把最先到达该公司的专利约定为基本专利。

相同专利：是申请人或发明人就同一发明在第一个国家以外的其他国家申请的专利。

同族专利：就某一发明而言，它的基本专利和一系列相同专利的内容几乎完全一样，但可能文字不一样，只是在后续申请过程中可能有一些小的改动，这样就构成同族专利。

非法定专利：指同一专利向其他国家提出申请（相同专利）超过规定期限的，其法律性大为减弱。巴黎公约规定，当第一个专利获批准之后，就同一专利向其他国家提出的相同专利的申请必须在一年内完成，超过一年的则成为非法定专利。

（3）反映专利权程度的专利文献类型及代码

由于专利在其申请过程的不同阶段都被公布，这些不同阶段公布所产生的专利文献类型反映了获得专利权的不等程度。包括：

申请说明书，申请时提交的专利说明书；

公开说明书，未经实质性审查而先行公开的专利说明书；

专利说明书，经过审查批准，已授予专利权的说明书，又叫公告说明书；

审定说明书，经过审查批准，尚未授予专利权时出版的说明书。

国际专利组织为区别上述说明书级别所规定的相应识别代码，如发明专利的几种类型：

A 代表第一公布级别的文献（申请说明书、公开说明书）。

B 代表第二公布级别的文献（审定说明书）。

C 代表最高公布级别的文献（专利说明书）。

16.3.3 专利文献

专利文献是由专利局公布或归档的所有与专利申请案有关的文件和资料，专利文献是发明创造或技术改进的第一手资料，利用专利文献可了解世界技术水平和发展动向。

专利文献从狭义上讲，是指专利说明书；从广义上讲，还包括专利局出版的各种专利检索工具，如专利公报、专利文摘、索引和专利分类表等，是查找专利说明书的工具。

检索专利文献时,首先应对以下项目有所了解,包括国别、专利号、项目、发明人及其地址、受让人或专利权所有者及其地址、申请日期、批准日期、存档号、分类号、内容、专利权限等。其次还应熟悉专利分类法。各国一般都有自己的专利分类法,其分类原则、分类体系、标记符号都各不相同。自1968年国际专利分类表(IPC)公布生效后,越来越多的国家均采用IPC表。

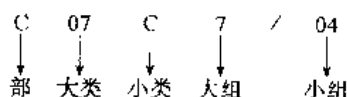
16.3.4 国际专利分类表(IPC)

国际专利分类表(International Patent Classification),简称IPC或INT.cl,是检索各国专利文献的工具。现已有70多个国家和国际组织在其出版的专利文献上使用了IPC号。

IPC分类表每五年修订出版一次,在使用时应注意版次和有效期限。如版本标志为“Int.cl⁵”,右上角的“5”表示第5版,适用于1990~1994年。

① IPC的分类体系和编排结构。IPC采用五级分类的等级结构形式,将整个技术内容按递降次序分成部、大类、小类、大组、小组,逐级展开,组成一个完整的分类体系。分类号由字母和阿拉伯数字混合而成,在小组之后再再用圆点表示等级,圆点少的为上位类(上一级类目),圆点越多级别越小,圆点相同的为同级。

如果要查出一个课题的相应分类号,并通过分类号查找所需专利,就必须先读懂每个类号所代表的内容。例如一组符号的等级结构:



其中部与大类之间设有分部,但不用任何符号表示。根据分表中完整的分类等级及名称,来读懂读顺每个分类号所代表的内容,并确定分类号。如前面的分类号所表示的内容是:

C07C7/00 仅含碳和氢化合物的提纯

7/04 蒸馏

7/05 借助于辅助化合物

读成:用蒸馏法提纯含碳和氢的化合物。

② IPC的立类原则是采用功能和应用相结合,又以面向功能为主的分类原则。其类目名称往往采用定义式或叫功能性。功能一般指新产品、方法、设备、技术主题,应用主要是新产品用途。

IPC的8个部及其相应内容见表16.1。

表 16.1 IPC的8个部及其相应内容

部代码	类 名	内 容 (大类)
A	生活必需用品 (农、轻、医)	农业、食品、家庭用品、健康与娱乐等 15 大类
B	作业、运输	分离、混合、成型、印刷、交通运输等 34 大类
C	化工、冶金	化工产品及其冶金学等 19 大类
D	纺织、造纸	纺织、染色、造纸等 8 个 大类
E	固定建筑物	建筑、挖掘、采矿等 7 个 大类
F	机械工程、照明、加热、武器、爆破	发动机、泵、一般工艺、照明与加热、武器、爆破等 17 个 大类
G	物理、仪器、核物理	测试、光学、控制、计算、核物理学等 13 个 大类
H	电学	电器元件、半导体、电子电路、电讯技术等 5 个 大类

以上8个部都有一册单独的IPC LIST,即详表。

③ 查找IPC号较困难时,可用IPC关键词索引或IPC引导词索引(Official Catchword Index to IPC)进行帮助。该索引是引导查找确定IPC号的辅助工具。每一版IPC分类表都配有一本索引。

④ 使用IPC关键词索引辅助查找IPC分类号的步骤是:按课题内容拟定关键词;将关键词译成英文;按字母顺序查阅IPC关键词索引;选择IPC的部、类号;根据IPC部类号查找相应分册的IPC分类表;确定完整的5级分类号。

16.4 中国专利及其检索

16.4.1 概述

我国从1985年4月1日起实行专利法。专利法实施所采取的制度为:对发明申请用早期公开、延迟审查加异议制;对实用新型和外观设计两种专利申请只用形式审查加异议方式,后来又将异议程序改为授权之日起6个月内的行政撤销。

申请人在申请专利时应提交专利申请书、说明书、摘要、权利要求书。专利局收到申请后,经初步审查认为符合条件的,自申请之日起 18 个月内进行公布,这种公布只起临时保护作用,并非取得了专利权。此后,申请人在 3 年内可向专利局提出实质性审查的要求,若逾期不提出请求则视为自动撤回。经审查合格的发明专利,还要经过 3 个月的异议阶段,如果无异议,则授权并颁发专利证书,以取得合法的专利权。优先权期限则从申请日开始计算。

实用新型专利申请只对申请材料进行初步审查,合格便公告,出版实用新型专利申请说明书。1993 年后,改为初步审查合格,专利局即授予专利权,同时公告出版实用新型专利说明书,不再出申请说明书。

中国专利的保护期限为:发明专利 15 年,实用新型、外观设计专利为 5 年,1993 年后分别改为 20 年和 10 年。

16.4.2 中国专利文献的编号

一件专利从申请到批准都有相应的编号,发明专利有申请号、公开号、审定号、专利号;实用新型和外观设计有申请号、公告号、专利号。除申请号外,分别用字母表示,如 GK 代表“公开号”;SD 表示“审定号”;GG 表示“公告号”;ZL 表示“专利号”。通过以上号码均可调取相应的专利说明书。

中国专利文献的编号体系由 4 部分共 8 位阿拉伯数字组成,1989 年元月起改为 7 位数字,即国别代号+专利类型号+流水号+文献种类代码。如 CN1 045678A, CN 表示中国 (ISO 规定),第一位数字 1 表示发明专利,2 为实用新型,3 为外观设计。数字最后的字母 A 表示专利申请公开, B 为发明专利审定, C 为发明专利授权, U 为实用新型专利申请公告, Y 为实用新型专利授权, S 为外观设计专利申请公告。通过这些字母可了解专利的法律状态。

16.4.3 中国专利文献检索工具

我国专利文献的检索工具主要有专利公报和索引两种。

(1) 专利公报

专利公报是查找专利说明书的文摘型的检索工具,分别按专利的三种类型出版,即《发明专利公报》、《实用新型专利公报》、《外观设计专利公报》。三种公报目前均为周刊。

(2) 专利索引

《中国专利索引》自 1986 年以来逐年出版,按索引类型分为两个分册,即《分类年度索引》和《申请人、专利权人索引》,除 1985 年与 1986 年合编外,1987 年后均按年度出版。

①《中国专利索引—分类年度索引》是将本年度出版的全部专利文献按国际专利分类排列的一种题录性检索工具。其编排结构为:发明专利(公开—审定—授权);实用新型专利(公告—授权);外观设计专利(公告—授权)。按此顺序每部分专利均按国际专利分类表或国际外观设计分类表类号顺序排列。

著录项目:IPC 分类号(或国际外观设计专利分类号)、申请号、公开号(或审定号、公告号、专利号)、发明名称、申请人(或专利权人)及登载专利申请的专利公报的卷、期号等,可根据索引中提供的专利公报卷、期号查阅文摘或直接调取专利说明书。

②《中国专利索引—申请人、专利权人年度索引》是将本年度出版的全部专利文献的申请人及专利权人抽出,按名称字顺编排,按汉语拼音字母顺序排列的。这是一种题录性检索工具,按专利类型分三部分排列,顺序是发明专利、实用新型、外观设计。

著录项目:申请人、IPC 号、公开号(或审定号、公告号、专利号)、申请号、发明名称、相应专利公报的卷、期号。

(3)《中国专利索引—申请号/公开(告)号对照表》

该索引按年度出版,与三种公报配套使用。其编排结构是:发明专利(申请号/公开号、申请号/审定号);实用新型专利(申请号/公告号);外观设计专利(申请号/公告号)。

(4) 中国专利年度分类文摘

中国专利年度分类文摘按《中国发明专利年度分类文摘》、《中国实用新型专利年度分类文摘》两套分别编辑出版。其编排均按国际专利分类表 8 个大部(A~H)、部下再按 IPC 的五级分类顺序排列,并附有各类检索必须的著录项目及说明书摘要等。每部前附有该部的二级类目录,后附五种索引:公开号索引、申请号索引、申请人索引、申请公告索引、授权公告索引。

中国专利检索的一般步骤:先确定 IPC 号(利用 IPC 号索引),再查《中国专利索引》,找到专利文献后,再根据其专利的卷、期号查找相应的专利公报。

16.4.4 中国专利文献检索实例

(1) 从国际专利分类途径检索

【例】检索“月桂氮革酮制造方法”方面的中国专利文献。

第一步,利用国际专利分类《关键词索引》或《使用指南》和 IPC 表确定该课题的 IPC 号为: C07D223/10。

第二步,试查 1996 年《中国专利索引—分类年度索引》。按 C07 查找,在 206 页找到:

中国专利索引					C07
国际专利分类号	公开号	申请号	申请人	发明名称	卷期号
C07D215/48	CN 1120040A	94109527.4	伊莱利公司	蛋白酶抑制剂的鉴定和应用	12-15
C07D215/48	CN 1117045A	95105390.6	赫彻斯特股份公司	取代的二环杂芳酰胺、其制法、药用以及含有它们的药品	12-08
.....
C07D223/10	CN 1115316A	94108149.4	武汉化院精细化工技术公司	月桂氮草酮制造方法	12-04
C07D223/10	CN 1124025A	94192165.4	普罗格特-甘布尔公司	包含取代的苯甲酰基己内酰胺漂白活化剂的漂白化合物	12-23

第三步,阅文摘,根据索引的卷、期号查找发明专利公报。从 1996 年 12 卷第 4 期,按公开号 CN1115316A 查得该项专利摘要:

- [51] Int. Cl.⁶ C07D223/10 [21] 申请号 94108149.4 [11] 公开号 CN 1115316A
 [22] 申请日 94.7.21
 [71] 申请人 武汉化工学院精细化工技术公司
 地址 430074 湖北省武汉市武汉化工学院精细化工技术公司
 [72] 发明人 刘常坤 邝生鲁 蒋子铎
 [54] 发明名称 月桂氮草酮制造方法
 [57] 摘要

以溴代十二烷、己内酰胺和固碱为原料,以环己烷为溶剂制造月桂氮草酮,最佳工艺条件为:物料比:固碱:溴代十二烷:己内酰胺 = 1.2~1.3:1.0:1.1~1.2;温度为 80~100℃;反应时间为 2.5h,采用了冷冻除杂新方法;产品含量达 98.7%,收率达 81.5%,并实现日产 20kg 生产规模。

第四步,根据公开号 CN1115316A 去查阅发明专利申请公开说明书原文。

若要了解该发明是否经过审定,可进一步查 3 年内公报的审定部分。

(2) 从申请人(专利权人)途径检索

试从 1996 年申请人(专利权人)年度索引查“武汉化工学院”有哪几项发明专利。

第一步,按申请人的汉语拼音字顺 W 在该索引的“发明专利申请公开”部分 223 页查得两项:

W—X					发明专利申请公开
申请人	国际专利分类号	公开号	申请号	发明名称	卷期号
武汉化工学院	C04B 24/30	CN 1120030A	94104749.0	利用炼油厂废酚渣合成 高效混凝土减水剂	12-15
武汉化院精细化工技术公司	C07D223/10	CN 1115316A	94108149.4	月桂氮草酮制造方法	12-04

在同—索引“实用新型专利”部分查得一项:

中国专利索引					W—X
专利权人	国际专利分类号	授权公告号	专利号 ZL	实用新型名称	卷期号
武汉高压研究所新技术公司	H02G 7/20	CN 2220696 Y	95202952.9	输电线路合成绝缘横担	11-08
武汉化工学院	F15B 13/044	CN 2220556 Y	93219404.4	电触式伺服阀	11-08

第二步,查文摘,方法同前。

第三步,查阅专利说明书原文,方法同前。

16.5 德温特 (Derwent) 公司出版物 (WPI) 及其检索

德温特出版公司 (Derwent Publication Ltd) 是目前世界上规模最大的出版专利文献的一家私营出版机构。该公司自 1951 年开始就按不同的国家出版专利文摘,包括英国、美国、日本、法国、前苏联、原联邦

德国、荷兰、比利时等国家的专利文摘。1963年以后,德温特公司又按不同的专业出版专利文摘,主要有药物、农业化学、塑料等与化学化工有关的专利文摘分册。1970年又将内容范围扩大到化工与材料工业的有关领域,到1974年,该公司的专利报道已覆盖了世界各主要工业国的全部学科领域,并组成了世界专利文献的检索刊物体系。其中以WPI为主,并在检索中起主导作用,因此在习惯上将德温特世界专利文献检索的出版物体系,统称为WPI或世界专利索引。

16.5.1 德温特世界专利索引体系出版物概况

德温特专利文献出版物主要有以下类型。

① 文摘类出版物:分类本文摘、分国专利文摘。详见图16.3(a)。

② 索引类出版物:世界专利索引周报(题录周报)、世界专利索引累积索引、优先案对照索引。详见图16.3(b)。

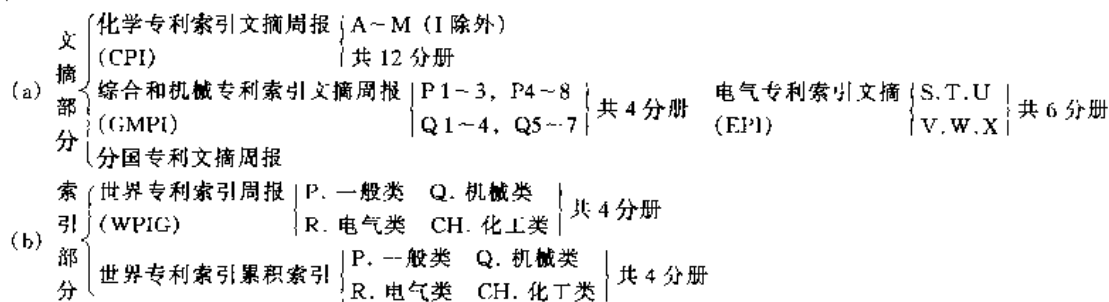


图 16.3 德温特专利文献出版物

16.5.2 德温特文摘类出版物

德温特文摘类出版物有CPI、GMPI、EPI及分国专利文摘等4大类。

(1) CPI文摘周报

CPI是“Central Patent Index”的简称,也称《中心专利索引》,创刊于1970年,每周出一期,故也称《文摘周报》(CPI Classified Alerting Bulletin)。近年来已改名为《化学专利索引》,即(Chemical Patents Index Classified Alerting Bulletin)。它是查找各国化学化工专利信息的重要检索工具。CPI报道的专业领域除化学化工外,还涉及冶金方面的专利文摘。CPI共分12个分册,各分册名称如下:

A: Plasdac	聚合物	H: Petroleum	石油
B: Farmdoc	药物	J: Chemical Engineering	化学工程
C: Agdoc	农药、肥料	K: Nucleonics, Explosives, Protection	原子能、爆炸物、防护
D: Food, Detergents	食品、洗涤剂	L: Refractories, Ceramics, Cement	耐火材料、陶瓷、水泥
E: Chemdoc	一般化学品	M: Metallurgy	冶金
F: Textiles, Paper, Cellulose	纺织、造纸、纤维素		
G: Printing, Coating, Photography	印刷、涂层、照相		

CPI以上分册从内容上划分,分别以快报型文摘周报和基本专利文摘周报形式出版。从编排形式分,有按国分编和按类分编两种版本。

CPI由两部分组成,前面是文摘,后面有三个索引:专利权人索引、登记号索引、专利号索引。

CPI文摘部分的编排是按照德温特出版公司自己编辑的化工类专利分类体系的等级结构方式组织的。首先以A~M(I除外)的字母分别表示各分册,分册下以阿拉伯数字表示分类等级,如:

A:	PLASDOC	A91	Ion-exchange resins, polyelectrolytes
A1	Addition and natural polymers	A92	Packaging and containers
A11	Natural rubber; other natural polymers	A93	Roads, building construction, flooring
A12	Of di-and higher olefins; acetylenics	...	
...		B:	FARMDOC
A18	Addition polymers in general	B1	Steroids
A2	Condensation polymers	B2	Fused ring heterocyclics
A21	Epoxides, aminoplasts; phenoplasts	B3	Other heterocyclics
...		...	
A9	Applications-Part Two		

其次在同一德温特分类号下再按专利国别的字顺编排,同一国家的专利再按专利号顺序编排。对内容跨

大类的文摘, 各类中都重复刊登, 在同一分册中跨类的, 文摘排在主类处, 而在副类处末尾列出专利号、主类号, 以便参见。CPI 文摘周报的著录格式有些变化, 图 16.4 是 CPI week 9801 的文摘著录样例。

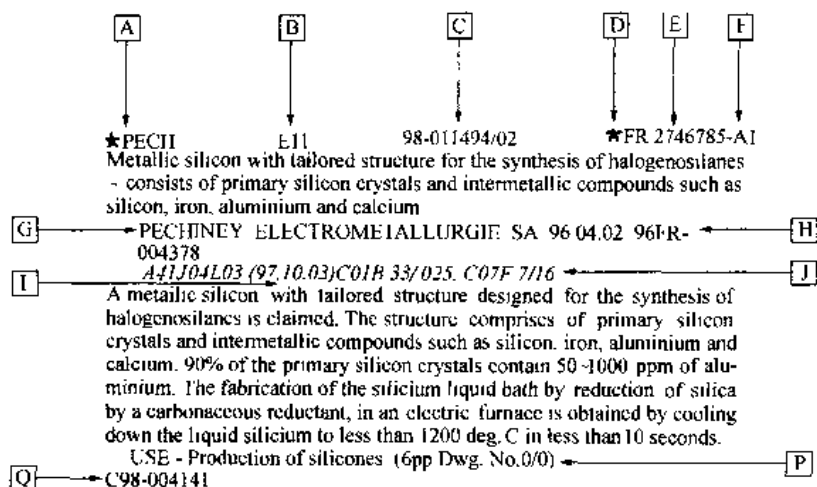


图 16.4 CPI week 9801 文摘著录样例

- 注: A—Derwent Patentee Code;
 B—Derwent Classification;
 C—Primary Accession Number (Year, Serial, Week);
 D—Basic (★) or Equivalent (=) indicator;
 E—Patent Number;
 F—Patent Status (A-1st, B-2nd, C-3rd Publication);
 G—Patentee Name;
 H—Priorities (date, country, number);
 I—Publication date of Patent Document;
 J—International Patent Classification;
 K—Number of pages and Drawing Reference;
 L—Secondary Accession Number (Microfilm auto-indexing number);

若查阅文摘内容, 可通过后面所附专利权人索引、登记号索引、专利号索引获取专利号和德温特分类号即可。

(2) GMPI 文摘周报

GMPI 是 General & Mechanical Patent Index 的简称, 1988 年前为 WPA Journals (世界专利文摘) 中的一部分。GMPI 包括 4 个分册:

- | | |
|--|--|
| ① P ₁ ~ P ₃ : Human Necessities 日常生活必需品 | ③ Q ₁ ~ Q ₄ : Transport Construction 交通运输与建筑工程 |
| P ₁ : Agriculture, Food, Tobacco 农业、食品、烟草 | Q ₁ : Vehicles in General 一般车辆 |
| P ₂ : Personal, Domestic 个人和家庭用品 | Q ₂ : Special Vehicles 特种车辆 |
| P ₃ : Health, Amusement 健康和娱乐品 | Q ₃ : Conveying, Packaging, Storing 搬运、包装、贮存 |
| ② P ₄ ~ P ₈ : Performing, Operation, Optics 成型、加工、光学 | Q ₄ : Buildings, Construction 建筑物、结构 |
| P ₄ : Separating, Mixing 分离、混合 | ④ Q ₅ ~ Q ₇ : Mechanical Engineering 机械工程 |
| P ₅ : Shaping Metal 金属成型 | Q ₅ : Engines, Pump 发动机、泵 |
| P ₆ : Shaping Non-metal 非金属成型 | Q ₆ : Engineering Elements 工程元件 |
| P ₇ : Pressing, Printing 压制、印刷 | Q ₇ : Lighting, Heating 照明、加热 |
| P ₈ : Optics, Photography, General 光学、照相、其他 | |

(3) EPI 文摘周报

EPI 是 Electrical Patent Index 的缩写, 原属 WPAJ (世界专利文摘) 中的一部分, 1980 年 18 期前电气类为两个分册:

R1 ~ R3: Instrumentation (仪器仪表)

R4 ~ R5: Electrical Engineering (电气工程)

1980 年 18 期后改为 S ~ T、U ~ V、W ~ X 三个分册, 1988 年后的名称为 EPI Alerting Abstracts Bulletins (电气专利索引文摘周报)。EPI 三个分册的内容如下:

- | | |
|--|---|
| S ~ T: Instrumentation, Computing 仪器仪表、计算技术 | V: Electronic Components 电子元件 |
| S: Instrumentation, Measuring, Testing 仪表、测量、试验 | W ~ X: Communications, Electric Power 通讯、电力 |
| T: Computing, Control 计算、控制 | W: Communications 通讯 |
| U ~ V: Electronic Components, Circuitry 电子元件与电路 | X: Electric Power Engineering 电力工程 |
| U: Semiconductors, Electronic Circuitry 半导体、电子电路 | |

EPI 是按德温特分类编排的, 原在 WPAJ 中不报道日本专利, 在 EPI 中报道日本专利。每期 EPI 后附四个索引:

Patentee Index 专利权人索引

EPI Class Index 电气专利索引分类索引

Accession Number Index 登记号索引

Patent Number index 专利号索引

(4) 分国专利文摘周报

德温特出版公司按国家收集出版的专利文摘有 12 种, 1970 年前只收集化学化工类 (CH), 以后才陆续增加综合类 (P)、机械类 (Q)、电器类 (R) 部分, 法国、荷兰、日本等国专利仍只报道 CH 类。分国专利文摘分别是比利时、英国、欧洲、法国、德国、日本、荷兰、世界专利组织、前苏联、美国等 12 种。

16.5.3 德温特索引周报类出版物

德温特索引周报类出版物主要有两种:《世界专利索引周报》(WPI Gazette Weekly)、《世界专利索引累积索引》(季刊)。

《世界专利索引周报》简称 WPIG, 是 CPI、GMPI、EPI 以及分国出版的专利文摘周报的总索引。WPIG 创刊于 1974 年, 共分 CH、P、Q、R 四个分册出版。

化工分册 (Section CH: Chemical): 包括一般化学品、化学工程、聚合物、药物、农业、食品、纺织、造纸、纤维素、印刷、涂层、照相、石油、原子能、爆炸物、耐火材料、玻璃、陶瓷、冶金等。

一般分册 (Section P: General): 包括农业、轻工、一般工业加工、工艺和设备、光学、摄影。

机械分册 (Section Q: Mechanical): 包括运输、建筑、动力机械、机械元件、包装、照明、加热。

电气分册 (Section R: Electrical): 包括仪器、仪表、计算机、自动控制、测试、电工和电子元件、电力工程和通讯等。

以上四分册是根据国际专利分类体系划分的, 除 CH 分册与 CPI 配套查找化学化工方面的专利文献外, 其他三个分册中化学化工有关的类目也不少。

WPIG 不载文摘内容, 只有题录, 它比文摘周报早一周发表, 在出版期号上完全对应。WPIG 每期后附有四种索引:

Patentee Index 专利权人索引

Accession Number Index 登记号索引

International Patent Classification Index 国际专利分类索引

Patent Number Index 专利号索引

其中, 专利权人索引是主体, 其他索引是辅助索引。

另外还单独出版《优先权索引》。下面分别介绍以上索引内容及使用方法。

(1) 专利权人索引

专利权人索引是 WPIG 的主体或正文, 相当于著者途径。

专利权人是指占有专利权的人, 大多是团体机构和公司企业, 因此, 专利权人索引相当于公司名称索引。该索引是按专利权人的代码字顺编排的, 其下又按专利的最早优先日期编排。

专利权人索引的著录格式如下:

WESE①

* Digital computer monitored and operated system or process-

is structured for operation with improved automatic programming process
and system using interface system for industrial production②

WESTINGHOUSE ELEC CORP 05.06.72-US-250826 83-705725 * US 5689-706-A③

M21 T01X25 R27 (M24) (21.06.83) G06T-15/20 (04.05.72-US-250461) ④

Bolt has internal chambers contg. tracer gas⑤

WESTINGHOUSE ELEC CORP 30.11.81-US-325880 83-56555K = FR 2517-387-A⑥

K06 S02 T05 × 14 Q61 R29 + R15R16 (03.06.83) G01m-03/20 G21c-17 + f16b-35⑦

说明: ①专利权人代码; ②专利名称 (专利名称和副标题, 之间有一短横“-”隔开); ③专利权人 (只容纳 24 个字符, 包括空格, 其余被截断)、最近优先权项、入藏登记号、基本专利号; ④德温特分类号、(公布日期)、IPC 号、最早优先权项; ⑤相同专利名称; ⑥相同专利号; ⑦新增的 IPC 号。

从 1992 年 18 期起, WPIG 的著录格式有了一些重要变化。下面为 1992 年 18 期开始的专利权人索引著录格式:

* CANO① CANON KK② P84③

* JP 04081859-A④

Electrophotographic photoreceptor contg aromatic bis; azo pigment-
for electrophotographic equipment and facsimile using the photoreceptor⑤

92-138541/17⑥

(92.03.16) ⑦90.07.25 90JP-195054⑧C09B 56/16, G03G 5/06 H04N 1/29⑨

说明: ①patentee code; ②patentee name; ③Derwent classes; ④basic patent number; ⑤title;
⑥accession number/week; ⑦publication date; ⑧earliest priority; ⑨IPCs。

检索该索引应先从《公司代码手册》中查出代码。《公司代码手册》(Company Code Manual)是英国德温特出版公司出版的,只适用该公司出版物中专利权人索引。公司代码由四个大写英文字母组成,依字母顺序编排。为区别公司类型,在代码后面著以不同符号:

- ① 代码后空白,表示标准公司,如 ABCD;
- ② 代码后连一横线,表示非标准公司,如 ABCD—;
- ③ 代码后连斜线,表示个人,如 ABCD/;
- ④ 代码后连等于号,表示前苏联,如 ABCD=。

由于《公司代码手册》难以将所有公司一览无余,故不少公司名称在代码中无法查到,一般遇非标准公司及个人时可采用自编代码。自编代码原则一般是取名称中具有实意的词的四个字母或几个实意词的词头。个人代码取姓的前四个英文字母,若姓氏不足,则以名的首字母补充;以国名作公司名称的第一个词时,取国名前两个字母和第二个词的前两个字母组成代码;以城市或地名作公司名称第一个词时,取城市或地名前三个字母和第二个词的首字母或直接取城市或地名前四个字母。确定代码之后,就可按照代码的字顺在“专利权人索引”中查找该公司的有关专利。

【例】查找“WOLFF WALSRODE”申请的专利。根据公司名称查《公司代码手册》,其代码为:WOLF;按代码 WOLF 查 WPIG (Week 9809),得:

- ① WOLF WOLFF WALSRODE AG ② A11 F09 G02 ③ =DE59209061-G
- ④ Water-Soluble polymerisable 3-allyloxy-2-hydroxypropyl ether of cellulose-useful in coatings for paper and other substrates ⑤ 93-127051/16
- ⑥ (98.01.22) 91. 10. 11 91DE-4133677 ⑦C08B 11/187, 11/193

说明:

- ① 专利权人代码及全称;
- ② 德温特分类号;
- ③ 专利号,有*号的为基本专利,有=号的为等同专利,有#号的为非法定等同专利;
- ④ 专利题目;
- ⑤ 德温特登记号;
- ⑥ 专利的公布日期及申请日期,申请号;
- ⑦ 国际专利分类号。

专利权人索引的作用是从已知专利权人寻找有关专利,根据该索引中查得的专利号就可直接查阅专利说明书,也可以按主分类号(分册号)转查文摘周报,进一步了解专利摘要内容。

(2) 国际专利分类索引(IPC索引)

国际专利分类索引是根据国际专利分类号的顺序编排的。利用该索引查找专利,步骤如下。

第一步,根据课题内容,确定国际专利分类号。①选择引导词→②在《Official Catchword Index》中查该引导词粗分类→③按粗分类,在《International Patent Classification》中查到五级分类号。

第二步,用查得的五级分类号在 WPIG 中查 IPC Index,查找该分类号下的有关专利题录。

第三步,根据 WPIG 中登载的年期号及指定的分册,查找相应的《文摘周报》,获专利文摘。

如果该专利文摘登载在 CPI 的某一分册中,则在与 WPIG 同年同期的该分册后再查找专利号索引,获得德温特分册分类号。在同一册前面文摘部分按德温特分册分类号查找该专利号并阅读其文摘。

如果该专利系多国申请的等同专利,而文摘部分没有登载,则查登记号索引获取基本专利号及年期号,再按基本专利号、年期号及所指定的分册,查到该专利文摘,根据专利号借阅专利说明书,了解详细内容。

国际专利分类索引(IPC索引)著录格式如下:

F41 WEAPONS; AMMUNITION; BLASTING① (Q79) ②

F41a-01③

*Energy absorbing arrangement④ *AMQ⑤

CERLIKON-BUHRLE AG 14.01.86⑥87.237162⑦ = CA 1271.937-A⑧08⑨

- ① IPC 大类别和大类类目; ② IPC 大类对应的德温特分册分类号; ③ IPC 组号; ④ 基本专利的名称;
- ⑤ 德温特分册号; ⑥ 专利权人和最早优先日期; ⑦ 德温特登记号; ⑧ 相同专利号; ⑨ IPC 的分组号。

(3) 登记号索引 (Accession Number Index)

登记号索引是用来查找同族专利的,即查找基本专利号和相同专利号。德温特公司对同一专利在不同国家申请或在同一国家不同时期申请的均统一编在一个登记号下。通过该索引可以查到所有相同专利,有助于选择专利文献的语种,了解某项专利所控制的国际市场和专利权涉及范围。

登记号索引是按年代的先后顺序编排的,同一年的则按顺序号,非化工在前。下面列出 1992 年 18 期前后的两种著录格式以示区别:

88-199022① P2Q3②

DE 3734 259-A 8829③

EP -298-116-A 8843④

NL 8702-863-A 8927 + ④⑤

GB 2212-809-B 8931 + ④⑤

ES 2006-625-C 8943 + ④⑤

CS 8707-326-A⑦9001④⑥

92-065751 Q7

DE 3312278-C 9209③

DE 3312276-C 9210 + ⑧

GB 2248913-A 9217⑥

GB 2248914-A 9217⑥

NL 831593-A 9217⑤

92-072931/10⑨

① 入藏号; ② 德温特分册分类号; ③ 基本专利号; ④ 相同专利; ⑤ + 号表明该专利有多重优先; ⑥ 当前一期的周号; ⑦ 出版级别; ⑧ + 号指示相关登记号; ⑨ 相关登记号。

PATENT COUNTRY	STATUS	SE(A)
SE 9002 (A)		
* 735	92-139199	BOXI-
* 738	92-139200	RENH-
* 742	92-139201	FAST-
= 760	92-114446	FORS-
= 764	92-114216	HIAB-
= 765	92-114217	HIAB-
= 766	92-114178	VOLV-
= 771	92-114190	MAIA-
* 774	92-139203	CARO-
* 777	92-139204	LIND-
= 778	92-114129	CARL/
= 791	92-098798	INTT
= 806	92-114432	SVEN/
* 810	92-139207	WAHL/
* 812	92-139208	NYLI/
= 814	92-066886	OSAK/
= 816	92-114187	JARL/
= 824	92-098799	LIFT-
SE9003 (A)		
* 769	92-139209	KARI/
* 770	92-139210	KARL/

DERWENT
ACCESSION
NUMBER

PATENT NUMBER

PATENTEE CODE

图 16.5 专利号索引著录格式

注: 每一行为专利性质 (* 是非法定专利), 专利号的后 3 位数, 登记号, 专利权人代码。

优先权索引著录格式如下:

FR-85①

011859② 02.08③

E FR-85 011858④

FR 2585-684-A⑤ 8711⑥

J6 2034-589-A 8712 + ④

EP-216-644-A 8713 +

④ US 4730-824-A 8814 +

EP-216-644-B 8939 +

DE 3665-894-G 8945 +

J8 9054-072-B⑦ 8950 +

87-074384⑧ EQRTX⑩

87-074384⑨ EQRTX⑩

说明: ① 优先申请国家、年份。 ② 优先申请号。 ③ 优先申请日期、月份。 ④ 最早优先案, E 是“Earlier”的简称。 ⑤ 基本专利号。 ⑥ 中间公布的等同专利。 ⑦ 本期公布的等同专利。 ⑧ 登载该专利的文摘周报年期号。 ⑨ 表示有过多次申请, 取得多个优先权的权利。 ⑩ 德温特登记号。 ⑪ 德温特分册号。该索引的用途如下。

① 可在已知专利申请号的情况下, 查找提供专利号和同族专利。例如, 已知美国专利申请号 US581323, 申请日期 1984 年 2 月的线索, 查找 1985 年的优先权对照索引周报 (WPI Weekly Priority Concordance)。在

同一个登记号下的一组专利号, 最前面的一个专利号为基本专利号, 基本专利在文摘周报中大多数都刊载, 只有少数情况该公司认为价值不大或由于语言关系不予登载。其他各号相同专利除内容上比基本专利有所增加或改进, 所查出的条目中有新增分类号外, 一般不再报道。

(4) 专利号索引 (Patent Number Index)

专利号索引是帮助检索者引渡到“登记号索引”和“专利权人索引”的桥梁。作用是:

① 从专利号索引获取登记号, 转查登记号索引获得基本专利或等同专利;

② 从专利号索引获取公司代码, 用代码查找专利权人索引, 获得专利题目及德温特入藏登记号, 按此号到文摘周报中查专利文摘。

专利号索引按国别代号和专利号的顺序编排, 先按国别字母顺序后按专利号数字从小到大排列。

专利号索引著录格式如图 16.5。

(5) 优先权索引

优先权索引原为优先权对照索引, 是独立于 WPIG 体系之外的一种索引, 汇集了 CH、P、Q、R 四个分册的专利优先案, 按最优先权国家、申请年、申请号和申请日期编排。在每个优先权申请号下列出同族专利, 每个同族专利后注有德温特出版公司文摘周报或目录周报的年期号, 通过年期号查找文摘或题录。

1985年40期中,先按国别,再按年份逐条查找该申请号US581323,在此可看到基本专利和相同专利号。

② 可通过该索引中提供的德温特分册号及年期号对应查找文摘周报相应期的专利文摘。

③ WPIG题录周报与CPI、GMPI、EPI文摘周报的关系及区别:题录周报是文摘周报的总索引,但两者都可以单独使用,都可以利用索引分别查找出题录和文摘,同时可通过目录周报的索引中获得的年期号和德温特分类分册号到相应的同年、期的文摘周报中,查阅该专利的文摘。题录周报的索引比文摘周报多一种IPC索引,若要从分类查找,应从题录周报查找。WPIG的A~M分册与CPI对应,均属化工分册,转查文摘时也应认准年期号及德温特分类分册号。

题录周报的专利号索引提供登记号和专利权人代码;文摘周报的专利号索引则提供登记号和德温特主分类号。前者是引导查找登记号索引和专利权人索引的桥梁;后者则可直接提供德温特主分类号查找当期的文摘正文。

德温特公司出版物检索路径见图16.6。

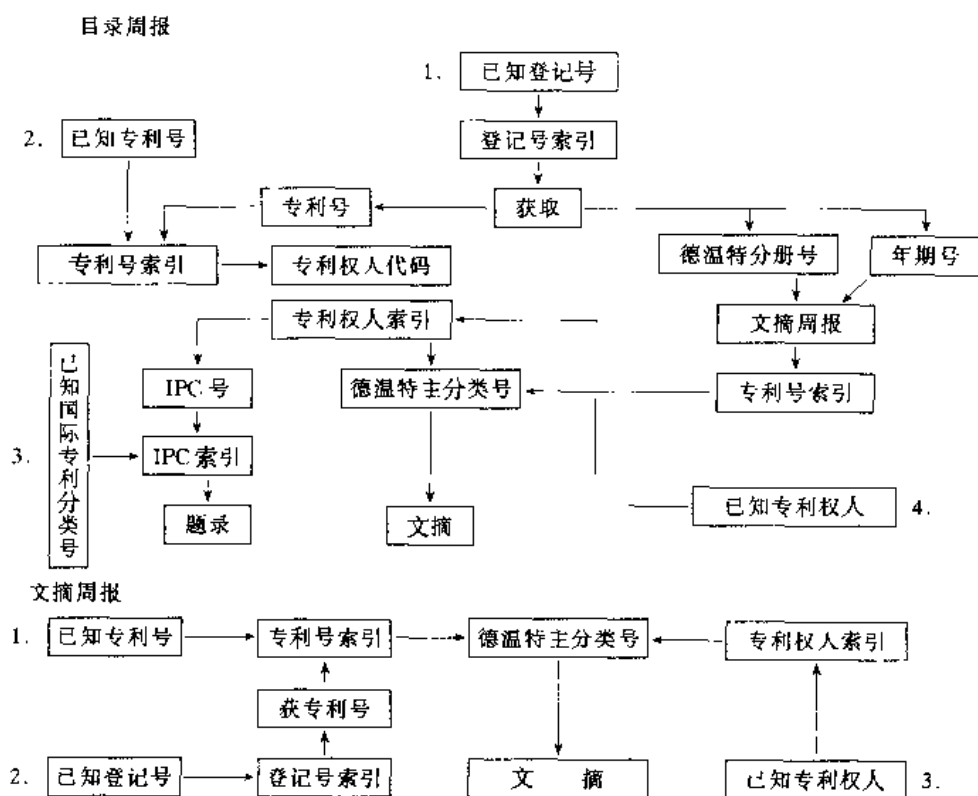


图 16.6 德温特公司出版物检索路径

16.6 《化学文摘》(CA)

美国《化学文摘》(Chemical Abstracts)由美国化学学会的“化学文摘服务社”CAS (Chemical Abstracts Service) 编辑出版,1907年创刊。

16.6.1 CA 特点

① 收录文献范围广 CA报道内容来自130多个国家的14000多种科技期刊,29个国家和两个地区的专利文献、学位论文、科技报告和图书等。据称,CA文献报道量覆盖了全世界化学化工文献总量的98%左右。

② 报道速度快 从1975年83卷起,全部文摘和索引采用计算机编排,对北美、西欧诸国出版物,报道时差为1~3月,而美国专利在发行后12小时内便送到文摘社。

③ 索引体系完备 CA累积回溯工作较好,有随每期文摘出版的期索引,还有每卷的卷索引,同时还有卷索引的累积索引,其索引种类之多,涉及途径10多个。

CA报道内容主要包括理论化学和应用化学各方面的科研成果,不收选化工经济、市场、产品目录、广告、新闻等信息。

16.6.2 CA 的组织与排列

16.6.2.1 CA 文摘的编排

CA 文摘条目按类编排, 每类文献下文摘的排列次序是期刊论文、会议录、会刊、技术报告、保存文献以及学位论文, 其次是新书通报, 最后是专利。由于文献原著形式不同, 著录格式也有差异。下面主要列举期刊论文与专利文献的著录格式, 并对各类型文献的判断标识及获取原文的依据作一介绍。

(1) 期刊论文著录格式

样例见图 16.7。

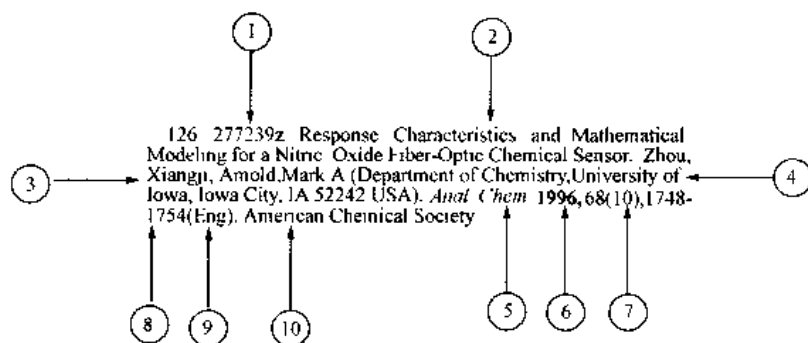


图 16.7 期刊论文著录格式样例

注: ①卷号和文摘号; ②文献篇名; ③著者姓名; ④著者工作单位及地址; ⑤刊名; ⑥期刊出版年; ⑦期刊卷(期); ⑧期刊起止页码; ⑨文种代号; ⑩出版者

(2) 专利文献著录格式

样例见图 16.8。

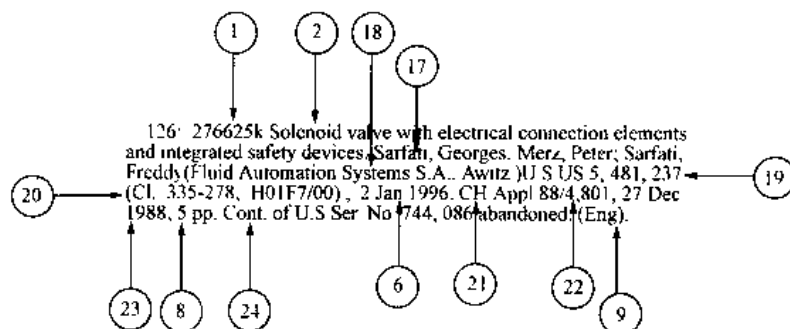


图 16.8 专利文献著录格式样例

注: ①文摘号; ②专利名称; ③专利公布日期; ④专利说明书页数; ⑤文种代号; ⑥发明者(个人或团体)的姓名或名称; ⑦专利权受让者姓名或机构名称; ⑧专利号; ⑨专利分类号; ⑩国家代码; ⑪专利申请号; ⑫专利申请日期; ⑬参考专利号、申请号

(3) CA 中各类型文献判断识别标示及获取原文的依据

- ① 期刊论文 标识: 缩写刊名(斜体字)、年、卷、期(期号置于括号中);
获原文依据: 文种、缩写刊名、查 CA 来源索引、获期刊名全称。
- ② 会议文献 标识: 反映会议特征的词, Conference、Congress、Meeting; 表明会议出版物的词, Proceedings, Symposium。
- ③ 科技报告 标识: 表示报告的词, 如 Report、报告号(报告代号+顺序号);
获原文依据: 报告号。
- ④ 学位论文 标识: 表示学位论文的词, Diss (Dissertation);
获原文依据: “Avail” 可获得标志或索取地址; 论文来源及索取号 “Order No...”、“From ...”。
- ⑤ 图书 标识: 出版年份、总页数 (PP);
获原文依据: 书名、著者、出版项。
- ⑥ 专利文献 标识: 专利分类号 (cl)、申请项 (Apply);

获原文依据：批准专利号（黑体字）。

(4) 文献类型代号

CA的各种索引款目中文摘号之前冠以字母来代表文献类型：“B”——图书；“P”——专利文献；“R”——综述。

16.6.2.2 CA出版物及载体形式

CA分文摘与索引两部分出版。

CA文摘出版及载体形式的变化情况见表16.2。

表16.2 CA文摘本期、卷、载体形式变化表

年 份	卷 号	频 率	卷/年	期/年	分 类	载 体		
						印 刷	磁 带	光 盘
1907~	1~	半月刊	1	24	30	✓		
1945~	39~	半月刊	1	24	31	✓		
1961~	55	双周(单、双)	1	26	31	✓		
1962~	56~	双周(单、双)	2	26	73	✓		
1963~	58~	双周(单、双)	2	26	74	✓		
1967~	66~	周刊(单、双)	2	52	80(旧)	✓	✓	
1982~	96~	周刊(单、双)	2	52	80(新)	✓	✓	
1987~	108~	周刊(单、双)	2	52	80(新)	✓	✓	✓
1997--	127-	周刊(合并)	2	52	80(新)	✓	✓	✓

16.6.2.3 CA文摘内容组织

CA文摘本结构包括类目表、文摘正文、期索引三部分，每卷第一期的正文前刊载“出版物缩写词与全称和符号对照表”；各双号期的最后附“摘用刊物变更表”。自1997年V.126开始不分单双号，自V.123取消“摘用刊物变更表”。

CA按学科或工艺内容分类，创刊时30大类，几次改名和调整。目前，CA将内容分为5大部分，80大类。5大部分交替出版，单期号文本刊载1~34类，即生物化学(Biochemistry Sections)和有机化学(Organic Chemistry Sections)两大部分；双期号文本刊载35~80类，即高分子化学(Macromolecular Chemistry Sections)；应用化学及化学工程(Applied Chemistry and Chemical Engineering Sections)；物理化学、无机化学及分析化学(Physical, Inorganic and Analytical Chemistry Sections)三大部分。1982年V.96卷开始，80大类的类名略有变化，但基本形式不变，1997年V.126卷开始也不分单双期。

小类的详细类目及中文名称对照见表16.3。

表16.3 CA分类类目名称

类 号	名 称
1	Pharmacology 药理学
2	Mammalian Hormones 哺乳动物激素
3	Biochemical Genetics 生物遗传学
4	Toxicology 毒物学
5	Agrochemical Bioregulators 农业化学的生物调节剂
6	General Biochemistry 普通生物化学
7	Enzymes 酶
8	Radiation Biochemistry 放射生物化学
9	Biochemical Methods 生物化学方法
10	Microbial Biochemistry 微生物生物化学
11	Plant Biochemistry 植物生物化学
12	Nonmammalian Biochemistry 非哺乳动物的生物化学
13	Mammalian Biochemistry 哺乳动物的生物化学
14	Mammalian Pathological Biochemistry 哺乳动物的病理生物化学
15	Immunochemistry 免疫化学

续表

类 号	名 称
16	Fermentation and Bioindustrial Chemistry 发酵及生物工业化学
17	Food and Feed Chemistry 食品及饲料化学 (食品)
18	Animal Nutrition 动物营养
19	Fertilizers, Soils, and Plant Nutrition 肥料、土壤与植物营养
20	History, Education, and Documentation 历史、教育与文献工作
21	General Organic Chemistry 普通有机化学
22	Physical Organic Chemistry 物理有机化学
23	Aliphatic Compounds 脂肪族化合物
24	Alicyclic Compounds 脂环化合物
25	Benzene, Its Derivatives, and Condensed Benzenoid Compounds 苯, 它的衍生物和稠环化合物
26	Biomolecules and Their Synthetic Analogs 活性分子及其合成类似物
27	Heterocyclic Compounds (One Hetero Atom) 杂环化合物
28	Heterocyclic Compounds (More Than One Hetero Atom) 杂环化合物
29	Organometallic and Organometalloidal Compounds 有机金属与有机准金属化合物
30	Terpenes and Terpenoids 萜烯与萜类
31	Alkaloids 生物碱
32	Steroids 甾族化合物
33	Carbohydrates 碳水化合物
34	Amino Acids, Peptides, and Proteins 氨基酸, 肽和蛋白质
35	Chemistry of Synthetic High Polymers 合成高聚物化学
36	Physical Properties of Synthetic High Polymers 合成高聚物的物理性质
37	Plastics Manufacture and Processing 塑料制造及加工
38	Plastics Fabrication and Uses 塑料制品及用途
39	Synthetic Elastomers and Natural Rubber 合成弹性体与天然橡胶
40	Textiles 纺织品
41	Dyes, Fluorescent Brighteners, and Photographic Sensitizers 染料, 荧光增亮剂及光敏剂
42	Coatings, Inks, and Related Products 涂料、油墨及有关产品
43	Cellulose, Lignin Paper, and Other Wood Products 纤维素、木质素、纸及其他木材制品
44	Industrial Carbohydrates 工业碳水化合物
45	Industrial Organic Chemicals, Leather, Fats, and Waxes 工业有机化学品, 皮革、脂肪及蜡
46	Surface-Active Agents and Detergents 表面活性剂与洗涤剂
47	Apparatus and Plant Equipment 仪器和工厂设备
48	Unit Operations and Processes 单元操作和过程
49	Industrial Inorganic Chemicals 工业无机化学品
50	Propellants and Explosives 推进剂和炸药
51	Fossil Fuels, Derivatives, and Related Products 矿物燃料、衍生物及有关产品
52	Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy Technology 电化学能、辐射能和热能技术
53	Mineralogical and Geological Chemistry 矿物和地质化学
54	Extractive Metallurgy 萃取冶金学
55	Ferrous Metals and Alloys 黑色金属和合金
56	Nonferrous Metals and Alloys 有色金属和合金
57	Ceramics 陶瓷
58	Cement, Concrete, and Related Building Materials 水泥、混凝土和有关建筑材料
59	Air Pollution and Industrial Hygiene 空气污染和工业卫生
60	Waste Treatment and Disposal 废物处理与处置
61	Water 水
62	Essential Oils and Cosmetics 香精油和化妆品
63	Pharmaceuticals 药物
64	Pharmaceutical Analysis 药物分析

续表

类 号	名 称
65	General Physical Chemistry 普通物理化学
66	Surface Chemistry and Colloids 表面化学与胶体
67	Catalysis, Reaction Kinetics, and Inorganic Reaction Mechanisms 催化、反应动力学和无机反应机理
68	Phase Equilibriums, Chemical Equilibriums, and Solutions 相平衡、化学平衡和溶液
69	Thermodynamics, Thermochemistry, and Thermal Properties 热力学、热化学和热性质
70	Nuclear Phenomena 核现象
71	Nuclear Technology 核技术
72	Electrochemistry 电化学
73	Optical, Electron, and Mass Spectroscopy and Other Related Properties 光谱、电子光谱、质谱及其他有关性质
74	Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes 放射化学、光化学、显影法和其他复印术(放射化学、光化学和显影法)
75	Crystallography and Liquid Crystals 结晶学和液晶(结晶和晶体结构)
76	Electric Phenomena 电现象
77	Magnetic Phenomena 磁现象
78	Inorganic Chemicals and Reactions 无机化学品及反应
79	Inorganic Analytical Chemistry 无机分析化学
80	Organic Analytical Chemistry 有机分析化学

16.6.3 CA 索引体系

CA 索引包括期索引和单独出版与文摘配套使用的各种卷索引、多年累积索引等。下面分别介绍索引出版情况及组织方法。

(1) 期索引

附在每期文摘本之后,是检索当期文摘的索引。包括:

- ① 关键词索引(Keyword Index);
- ② 作者索引(Author Index);
- ③ 专利索引(Patent Index);
- ④ 专利号索引(Numerical Patent Index);
- ⑤ 专利对照索引(Patent Concordance Index)。

专利号索引与专利对照索引自 V.94 开始合并为专利索引。

(2) 卷索引

每卷单独出版,是检索当卷各期文摘的索引。出版情况见表 16.4。

表 16.4 CA 索引

名 称	起迄年	起迄卷	名 称	起迄年	起迄卷
主题索引	1907~1971	1~75	专利对照索引	1963~1980	58~93
普通主题索引	1972~	76~	专利索引	1981~	94~
化学物质索引	1972~	76~	分子式索引	1920~	14~
作者索引	1907~	1~	环系索引	1916~	10~
专利号索引	1935~1980	29~93	杂原子索引	1967~1971	60~75

(3) 累积索引

基本为每 10 卷出一次,中间也有 5 卷出一次的,是卷索引的累积本,其索引种类与卷索引相同,现已出版第十三次累积索引。

(4) 指导性索引

包括索引指南、登记号索引(手册)、资料来源索引,这类索引不提供文摘号,不能直接用于检索文献,只起指导及辅助作用,以便更好地利用 CA 的各种索引。

16.6.4 CA 索引的组织及查找

16.6.4.1 关键词索引(Keyword Index)

只有期索引,主要附在每期文摘之后,关键词下列有文摘号,供查阅当期文摘使用。

关键词索引著录项目：①关键词；②说明语；③文摘号（见样例）。

Teat

protective compn glycerin glyceride P 11560d

Tech

grade silicon quartz carbon redn P 9726u

Technetium

formamidinate chloro dinuclear prepn structure 13987x

redn Thiobacillus 4398d

surface energy level potential 11642g

99 fluoride distribution uranium hexafluoride 12329x

查找步骤：①确定关键词→②浏览说明语→③选择文摘号→④查阅文摘。

选择关键词注意事项：

① 元素符号及化合物的分子式不能作为关键词，如 SO_2 不作关键词，应写成 sulfur dioxide。

② 化合物的定位号、顺式反式异构体等不列入字顺排列，如 Cis-Polyisoprene 直接查 P 字母后的关键词。

③ 化学物质名称较复杂的，一般采用商品名、俗名或习惯名，如聚氯乙烯用 PVC。

④ 被 CA 列为同义词的词不作为关键词，如 ethylene oxide（氧化乙烯）的同义词 oxirane（环氧乙烷）。如果同义词不能确定时，通过 CA 的“自然语言术语表”（CA Natural Language Termlist）查核。

⑤ 同类化学物质以其最简单的形式（即单数词）表示，如 alcohol 表示乙醇，也可以表示醇类。

⑥ 关键词索引中大量使用缩写形式，如组成 composition 用 compn，添加 addition 用 addn。

16.6.4.2 著者索引 (Author Index)

包括个人著者、团体著者、专利权人、专利权受让者等。以姓在前、名在后的方式按字母顺序编排，合著者名下用“see”引见到第一著者项下。

(1) 著者索引著录项目

• 期索引：①著者；②文摘号。

• 卷索引：①著者；②篇名；③文摘号。

• 累积索引：①著者；②篇名；③CA 卷号；④文摘号。

见样例：

Albella Martin, Jose Maria Sec Orgaz. Orguz Felipe

Al-Belushi, N. M. M. See Seapy, D. G.

Albemarle Corp.

Use of boron trifluoride with protic promoter and polyether in preparation of α -olefin oligomers, 123: P 113089n

Albemarle Corp.

Preparation of branched chain carboxylic esters, 121: P87425f

Decarboxylation process and alkanolaminic catalysts for conversion of activated carboxylic acids and esters, 121: P133672j

Preparation of substituted cyclopentadienes, 121: P 157193e

Process for preparing alkylamines from olefins and amines with reduced flocculant formation, 121: P 255245t

(2) 查找步骤

①著者→②文摘号→③文摘。著者查找注意事项：

• 姓在前、名在后，名字一律用首字母，不用全称；

• 个人著者与团体著者按字顺混合排列；

• 译名著者按文字转换（音译）对照表转译，中国著者自 1979 年起用汉语拼音直接音译。

16.6.4.3 专利索引 (Patent Index)

按专利国别代号字母顺序编排，同一国家下再按专利号数字顺序排列。

(1) 专利索引著录项目

① 国家代号；② 文摘专利（专利号、CA 卷号、文摘号）、等同专利或相关专利、连续性专利等（见样例）。

JP (Japan)

01/006065 A2 (01/040064 B4)

[89 06065], 110: 214817k

01/006207 B4, see DE 2820860 A1

01/047894 A2 [89 47894], 111: 237554g

DE 3740177 A1 (Nonpriority)

FR 2420670 A1 (B1)

FR 2619561 A1 (Related), 111: 183903z

JP 01/215738 A2 (Related)

JP 01/226748 A2 (Related)

JP 01/230440 A2 (Related)

US 4873079 A (Continuation; Related)

WO 89/08863 A1 (Designated States: US; Designated Regional States: EP (AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LU, NL, SE); Related)

(2) 查找步骤

①原始专利号→②等同专利号(或相关专利号)→③CA 卷号→④文摘号→⑤文摘。

16.6.4.4 普通主题索引 (General Subject Index)

简称 GSI 该索引自 76 卷开始编制, 其前身为主题索引, 按主题词字顺排列。主要收录除具体化学物质名称外的概念性名称和非特定的化学物质名称。

概念性名称指化学反应名称, 化工过程、设备、操作分析及生化、生物学概念等。

非特定的化学物质名称指氨基酸、磷酸盐、塑料、橡胶、树脂等。

(1) 著录项目

①主标题→②副标题→③说明语→④文摘号(样例见图 16.9)。

(2) 查找步骤

①索引指南→②主题词→③文摘号→④文摘。

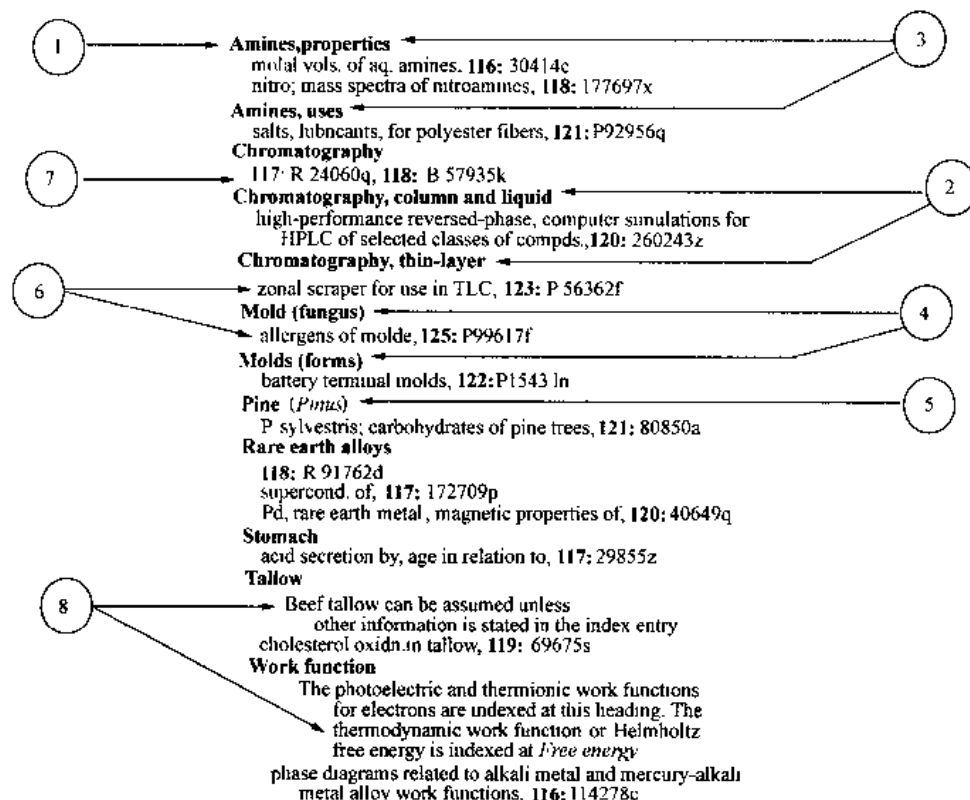


图 16.9 普通主题索引著录项目

注: ①索引标题 amines 是化学物质大类名; ②修饰性副标题; ③普通副标题; ④同形词释义; ⑤同义词; ⑥说明语; ⑦文摘号; ⑧索引注解

16.6.4.5 化学物质索引

Chemical Substance Index 简称 CSI。自 76 卷起开始编制,其前身为主题索引。按化学物质母体名称的字母排列,当有关物质资料较多时,则在该母体化合物名称下按普通副标题、化学功能基副标题、取代基顺序排列。主要收录有登记号的化学物质,这些化学物质有化学结构和明确的成分,都是特定的元素、化合物、矿物、合金、混合物、聚合物、抗生素、蛋白质、多糖体、酶以及有代号或商品名称的特定物质。

著录项目:①主题词(登记号)→②副标题词→③说明语→④文摘号(见样例)。

① Benzoic acid ② [65-85-0]

③ B1246g, R28695b

Benzoic acid [65-85-0], ④analysis

⑤ chromatog. of, 75444t

detn. of, in food, 41804d

Benzoic acid [65-85-0], ④preparation

prepn. of, from fluorene, by oxidn, 3174g

sepn. of, from manufh. wastes, P4776s

Benzoic acid [65-85-0], reactions

oxidn. of, catalysts for, P120806a

Benzoic acid [65-85-0], ⑥ compounds

copper complexes, ESR of, 42508p

aluminum salt [555-32-8], catalysts, for polyester manuf., 116449u

compd.

with ethanamine (1:1) [31000-85-8], 44947e

Benzoic acid, [65-85-01], esters

butyl ester [136-60-7], plasticizers, for vinyl chloride polymers, P80259r

Benzoic acid

⑦ —, acetyl- [586-89-0], 56669d

Chromium chloride (CrCl_2) [10049-05-5]

environmental pollution by, detn. of, 84250j

Citric acid

⑧ See 1,2,3-Propanetricarboxylic acid, 2-hydroxy- [77-92-9]

说明:

① 索引标题(即主题词) 主题词一般是化学物质的母体名称;

② 登记号 一个化学物质一个登记号;

③ 文摘号 文摘号前的字母表示文献的来源, B、P、R 分别代表文献来源于书籍、专利、综述;

④ 普通副标题;

⑤ 说明语;

⑥ 化学功能基副标题;

⑦ 取代基 位于标题之下, 逗号前的横线代表母体化合物标题;

⑧ 常用的习惯名引见到系统命名。

查找步骤: ①索引指南→②化学物质名称→③文摘号→④文摘。

16.6.4.6 主题索引 (Subject Index)

主题索引是化学物质索引和普通主题索引的前身,从创刊到 1971 年 75 卷止。主题索引将分散在 CA 各期中有关主题加以主题分析和规范,选取一定的主题词按字母编排。主题词可以是物质名称或者是事物的概念性名称。对化学物质名称采用化合物的学名、俗名、习惯名等。

主题索引的著录项目和格式经过了从简单到副标题、说明语的细化、多层次、条理化的变化过程。随着化学化工文献量的增加,主题索引内容过于庞大,检索困难,因此自 1972 年 76 卷开始将主题索引分或化学物质索引和普通主题索引,另外还将主题索引中的参见、标题注释、同义词、结构式图解等内容抽出,编制专门的索引指南。

16.6.4.7 索引指南 (Index Guide)

简称 IG,是辅助索引之一,用于查找普通主题索引、化学物质索引的辅助索引和参考引导,是起说明解释作用的指导性工具。索引指南按主题词字母编排,不注明文摘号,必须与普通主题索引和化学物质索引

配合使用。

(1) 结构

索引指南包括正文和附录两部分。正文按标题词字顺排列。标题词下说明语和四种附录内容如下。

① 见 (see) CA 对化合物命名有自己的原则。一个化合物可以用不同方法命名, 而 CA 只取其一, 其他化合物名称如习惯名、商品名等通过索引指南引见到 CA 选用名。例如:

PVC

see Ethene, chloro, polymers, homopolymer [9002-86-2]

对一般概念性主题词则采取同义词控制方法。例如:

Chemical Plants

see Chemical industry

② 参见 (see also) 用此形式引出与标题有关的标题词, 以扩大检索范围。例如:

Flocculation

see also

Agglutination

coagulation

colloids

③ 标题注释 (heading notes) 对标题起解释作用, 例如:

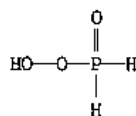
Chemical industry

Studies of the chemical industry in general are indexed at this heading. Studies relating to hierarchically narrower ideas are indexed at those headings.

表示一般的化学工业概念可选用 Chemical Industry 这个标题, 其他的下位概念应选用其他有关主题词。

④ 结构式图解 (illustrative structural diagrams) 主要用于说明复杂化合物的结构。例如:

Phosphinoperoxic acid [34959-01-8]



说明: 凡化学物质名称后附有“CAS”登记号的, 则采用化学物质索引, 反之, 则采用普通主题索引。

⑤ 普通主题等级表 (Hierarchies of General Subject Headings) 该表将普通主题索引所使用的主题词按学科内容分成若干个大类并排列成等级表。大类类目略有变化, 现为 64 个大类, 前边列出类号, 后边用黑体字印刷出类目名称。大类下用圆点表示主题等级, 点数越多, 其级别越低, 其专指性越强。例如:

40 POLYMER APPLICATIONS

- | | |
|-------------------------|--------------|
| Building materials | 建筑材料 (一级主题) |
| • Composites | 复合材料 (二级主题) |
| • • Plastics, Laminated | 塑料层压板 (三级主题) |
| • • Synthetic fibers | 合成纤维 (三级主题) |
| • • • Carbon fibers | 碳纤维 (四级主题) |

(2) GSI、CSI 和 GI 收录内容及查找关系

① GSI、CSI 收录内容的范围 前者范围大一些、概念抽象一些; 后者收录范围小, 概念具体一些, 详见表 16.5。

表 16.5 GSI、CSI 收录范围对照表

GSI	CSI
① 化学物质大类	① 所有已知化学元素和化合物
② 化学组成不定的物质	② 特定金属的合金
③ 岩石	③ 矿物
④ 树脂、聚合物、塑料等一类物质	④ 特定化合物的衍生物和聚合物
⑤ 药物、抗菌素类	⑤ 特定的抗菌素、酶、多糖、蛋白质类
⑥ 各种化学反应名称	⑥ 特定物质反应用的催化剂
⑦ 化学工程、工艺设备、操作分析、设备和方法	⑦ 具体物质的分析、测定
⑧ 生物化学、生物学	⑧ 特定生化制品
⑨ 动植物俗名、学名	⑨ 用字母数字混编的代号和用商品名表示的物质
⑩ 物理化学概念和现象	

② GSI、CSI 副标题中的概念性分类词及使用 一般应针对课题的内容和要求选择, 见表 16.6。

表 16.6 GSI、CSI 概念性分类词名称

概念性分类词名称	使用范围
Analysis (分析)	化学物质的成分检查和测定方法
Biological Studies (生物学研究)	生物用途和在生物体内的演变性质、存在及形成, 对人体或其他生物体的毒性
Occurrence (存在)	生物体系以外的天然存在
Preparation (制备)	合成、制备、精制、分离、回收及制备某一化学物质所用的设备
Properties (性质)	物理化学性质和有关的非反应过程
Reaction (反应)	各种化学反应及其设备
Use and Miscellaneous (用途和其他)	非生物应用

③ 副标题中功能团分类词 该类词共 15 个, 按分类词字母顺序排列, 其名称及使用范围见表 16.7。

表 16.7 副标题中功能团分类词

功能团分类词名称	使用范围
acetals (缩醛)	天然产物的醛、酮
anhydrides (酐)	酸的标题
anhydrosulfides (硫代酐)	硫代酸 (thioacids) 标题
compounds (化合物)	加成化合物、络合物、混合物、盐类反应产物
general derivatives (普通衍生物)	未确定具体全名的非官能团衍生物
esters (酯)	酸、醇标题
ethers (醚)	纤维、葡聚糖、淀粉三种碳水化合物标题
hydrazides (酰肼)	酸标题
hydrazones (腙)	醛、酮标题
lactones (内酯)	羧酸标题
mercaptals (缩硫醛)	天然产物的醛
mercaptols (缩硫醇)	天然产物的酮
oxides (氧化物)	胺标题
oximes (肟)	醛、酮标题
polymers (聚合物)	均聚物、共聚物

④ GSI、CSI 的索引标题和说明语之间的概念表达 一般应根据位于前、后的介词及逗号来判断、理解并读顺。

【例】

Benzoic acid [65-80-0], Properties

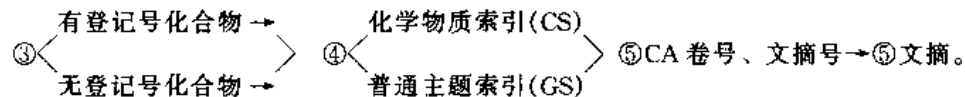
luminescence of, in glassy matrix,

hydrogen bonding in relation to, 65845t

应写为: luminescence of benzoic acid in glassy matrix in relation to hydrogen bonding

据此应翻译读为: 透明基质中苯甲酸发光与氢键的关系。

⑤ 查找 GSI、CSI 关键在于正确使用主题词, 因此, IG 起到核对主题词, 引见扩大检索范围, 详细解释索引标题, 指导选用检索途径的作用, 检索步骤为: ① 自选主题词 → ② 用 IG 核对主题词 →



16.6.4.8 分子式索引 (Formula Index)

分子式索引是从化学物质的分子式查找文献内容的一种索引。1920 年开始出版, 只有卷索引和累积索引。该索引按分子式符号的英文字母编排, 其组成的元素符号按 Hill 系统排列规则排列, 即: 含碳化合物以碳领先, 含碳又含氢的化合物, 碳排在后、氢排在后, 其他元素按字母顺序排在氢后面, 如 AgSCN 排成 CAgNS ; $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 排成 $\text{C}_3\text{H}_9\text{Al}$; 不含碳的化合物, 按组成分子式的元素符号字母顺序排列, 如 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 排成 AlH_3O_3 ; H_2SO_4 排成 $\text{H}_2\text{O}_4\text{S}$; 化合物中同一元素原子必须相加, 如 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{CHO}$ 排成 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。在分子式符号下面列出化学物质名称、登记号和文摘号。对于一些常见的化合物, 在分子式索引中不注文摘号, 而用见“see”引导检索化学物质索引。

(1) 著录项目

①分子式；②化学物质名称或化合物母体、取代基；③说明语；④CAS 登记号；⑤文摘号（见样例）。

$C_2H_4O_2$ X

Acetaldehyde, hydroxy- [141-46-8], 4746m X

$AlCl_3$ ①

Aluminum chloride ($AlCl_3$) ②, [7446-70-0] ③

see chemical substance Index ④

compnd with graphite ⑤ [39383-90-9], 100145k ⑥

C_2H_3Cl

⑦Ethene, ⑧chloro- [75-01-4], see chemical substance Index

$C_{11}H_{18}N_2$

⑨Acetonitrile, [2- (diethylamino) Cyclopentylidene] [99213-92-0], 104: 6051e

说明：①分子式符号；②化学物质名称；③登记号；④引见化学物质索引；⑤表示与某物所组成的加成物；⑥文摘号；⑦索引标题的母体名称；⑧取代基；⑨表示在 104 卷中上述化合物名称已经确定。

(2) 查找步骤

①已知分子式→②整理分子式→③查分子式索引→④浏览同一分子式下的各化合物名称→⑤确定所需化合物名称和文摘号→⑥查阅文摘。

(3) 查找注意事项

- ① 化合物中的水分子不计入分子式标题中；
- ② 金属盐类按母体名称排列，金属离子不计入分子式；
- ③ 多种同分异构体分子式，各异构体名称均排在分子式下面；
- ④ 以共价键结合的官能团衍生物按整个结构式计算分子式；
- ⑤ 共聚物、均聚物只列出构成该共聚物的单体或组成均聚物的单体；
- ⑥ 使用分子式索引的关键是正确排列分子式和准确地选择化合物。

16.6.4.9 登记号索引 (Registry Number Index)

美国化学文摘社自 1969 年 71 卷起，将 CA 报道过的化学组成、结构明确的化合物进行登记，每一个化合物给一个号码，即登记号。登记号索引按登记号的数字顺序编排，有助于计算机识别这些数以万计的化学物质。查找登记号索引可以帮助解决以下问题：

- ① 同一登记号下，了解不同名称的一种化合物是否为同一物质；
- ② 查找 CA 选用名称，便于转查化学物质索引和分子式索引；
- ③ 由该索引入手查出某些天然产物、商品名、俗名的化合物分子式。

登记号索引只在登记号后面著录化合物名称和分子式，不著录文摘号，因此该索引应和化学物质索引、普通主题索引配套使用。

(1) 著录项目

①登记号；②化学物质名称；③分子式。

(2) 查找步骤

①登记号→② $\begin{cases} \text{化合物专用名称} \\ \text{分子式} \end{cases}$ →③ $\begin{cases} \text{化学物质索引} \\ \text{分子式索引} \end{cases}$ →④文摘号→⑤文摘。

16.6.4.10 环系索引 (Index of Ring Systems)

环系索引是专门为查找环状有机化合物文献而编制的一种索引。该索引先按环数分类，同环数以环体上原子数目和主要元素的成分排列，只列出环状物质名称，不著录文摘号，必须与化学物质索引或主题索引配合使用。

16.6.4.11 CAS 来源索引 (CAS Source Index)

简称为 CASSI。该索引是专门用于查找 CA 摘用刊物的刊名全称的辅助工具，按出版物名称的第一个词的首字母的字母顺序排列。

(1) 著录项目

①刊名全称；②刊名代号；③国际标准刊号；④英文译名；⑤刊物文种；⑥刊物历史；⑦出版社；⑧图书馆编目；⑨资料提供者代号；⑩图书馆馆藏情况。

(2) 查找注意事项

① CA文摘中的缩写字在该索引中以黑体表示, 只要将CA文摘中提供的缩写刊名看成一个整体, 按字顺查找来源索引中的黑体部分, 就可获得刊名全称及获取原文的有关项目内容;

② 前置词、连接词及冠词均不列入缩写刊名与全称的比较范围;

③ 日、俄文刊物在查得全称后, 再按拉丁字母与日文字母音译对照表和俄文音译对照表对译还原成原刊物文种刊名。

16.6.5 CA索引的查找归纳

① 查阅最新文献应利用每期文摘后附的期索引, 按已知条件分别查找关键词索引、著者索引、专利号索引。

② 若系统查找某一时期的资料, 可根据情况查阅累积索引或卷索引。

③ 若查阅有困难时, 可利用辅助索引——索引指南, 以指导查找CA选用名称, 扩大检索范围或转查化学物质索引、普通主题索引。

④ 若要获取原文时, 可利用辅助索引——资料来源索引, 获得刊名全称、馆藏代码等。

⑤ 若有已知条件可对口查找相应索引。

16.7 《工程索引》(Ei)

美国《工程索引》(The Engineering Index)创刊于1884年, 由美国工程信息公司(The Engineering Information Inc. USA)编辑出版, 是世界著名的报道工程和技术方面的文摘性刊物。

16.7.1 Ei特点

该索引的特点是跨学科、收录范围广, 它收录的工程技术方面的文献涉及美国、英国、原联邦德国、日本、法国等48个国家、15种文字, 4500多种科技期刊和1000多种国际会议录、论文集、学术专题报告、图书、年鉴、标准等。Ei报道的内容涉及工程技术的各个领域, 如电子、电气、自动控制、矿冶、金属工艺、机械制造、材料、仪器仪表、化工、石油、轻工、土建、水利、交通运输等, 尤其对边缘学科的文献摘录较全, 化工、食品等有关学科的文献约占10%左右, 较适合于化工、高分子材料、化工机械、仪表自动化等专业的文献检索。

Ei收录的文献, 大多经过精选, 不收录专利文献和工程技术各学科纯基础理论文献。

16.7.2 出版物载体形式

Ei出版物载体包括六种形式。

① Ei月刊(印刷本) 由文摘和作者索引两部分组成, 1987年开始增设主题索引, 首页载有“机构名称字首缩写”。

② Ei年刊(印刷本) 是将Ei月刊上报道的文摘按主题字顺汇集成册, 内容与月刊完全相同, 每年出版一卷。

③ Ei卡片 1928年创刊、1976年停刊, 是一种按主题分类的文摘卡片。

④ Ei缩微胶卷 1970年起出版年度累积索引胶片, 1884~1970年间的全部Ei内容的缩微胶卷版。另外, 还出版了Ei年刊缩微胶卷版主题索引。

⑤ Ei磁带 1969年创刊, 供计算机用户检索和编制专题文摘用。

⑥ Ei光盘 由美国DIALOG情报服务公司出版, 目前已出版7种光盘数据库, 其中Ei Chemdisc是Ei中与化学化工有关的文摘。

16.7.3 组织与排列

16.7.3.1 Ei正文编排

Ei文摘(正文)按主题法排列, 主题词选自《工程主题词表》(SHE, Subject Headings for Engineering)。原分为一级主题词, 即主标题词(Mainsubject Headings)和二级主题词, 即副标题词(Subheadings), 1993年起取消二级主题词, 增加了一级主题词的数量, 文摘直接按一级主题词排列, 检索起来较为方便。

著录项目一般包括: ①主标题词(黑体字), 有的下面列参见(see also)相关主题词; ②副标题词(1993年后取消); ③文摘号; ④论文题目, 用大写黑体字排印; 非英语文献, 在括号内注明英译题目; ⑤文摘内容; ⑥参考文献篇数; ⑦作者姓名, 后面圆括号内为作者工作单位; ⑧合作者; ⑨原文出处, 不同类型的文献有所区别。

16.7.3.2 Ei索引体系

(1) 主题索引(Subject Index)

1987年开始在年刊和月刊中增设主题索引, 按主题词字母顺序排列。主题词有两种, 一种选自《工程

主题词表》的规范化主题词,另一种是非规范化的自由词,即 Ei 称做“Free Language Term”的词,主要是—般性科技术语、商业名称、金属名称、材料名称,实际为关键词。

著录项目:

月刊:①主题词;②文摘号。

年刊:①主题词;②题目名称;③年刊文摘号;④月刊文摘号。

检索步骤:①自选主题词(1987年前应核对 SHE 表)→②主题索引(年刊或月刊)→③文摘号→④查文摘→⑤获原文出处→⑥查刊名全称→⑦获原文。

(2) 著者索引 (Author Index)

Ei 的年刊、月刊中都编有该索引,按收录文献资料的著者名称字顺编排,作者之后给出相应的文摘号,查找方法同其他检索工具类似。

(3) 著者工作单位索引 (Author Affiliation Index)

按单位名称字顺排列,在单位名称之后列出该单位所属人员在一年内发表论文的文摘号,通过该索引可以查到某一机构中所属人员发表论文的情况及机构的科研动向。

(4) 工程出版物索引 (PIE: Publication Indexed for Engineering)

它汇总了 Ei 全年所摘引的各种连续出版物的有关情况,包括以下内容:

- ① 按缩写名称排列的连续出版物索引 (Serial Publication-Organized by Abbreviated Title);
- ② 按刊名代码编的连续出版物索引 (Serial Publications-Organized by CODEN);
- ③ 刊名变化的连续出版物 (Changed Serial Publications);
- ④ 新增连续出版物 (New Serial Publications);
- ⑤ 交叉参考的连续出版物 (Cross References to Serial Publication);
- ⑥ 会议出版物 (Conference Publication)。

(5) 机构名称字首缩写 (Acronyms Initials and Abbreviations of Organization Names)

(6) 缩写字、单位和略语 (Abbreviations, Units and Acronyms)

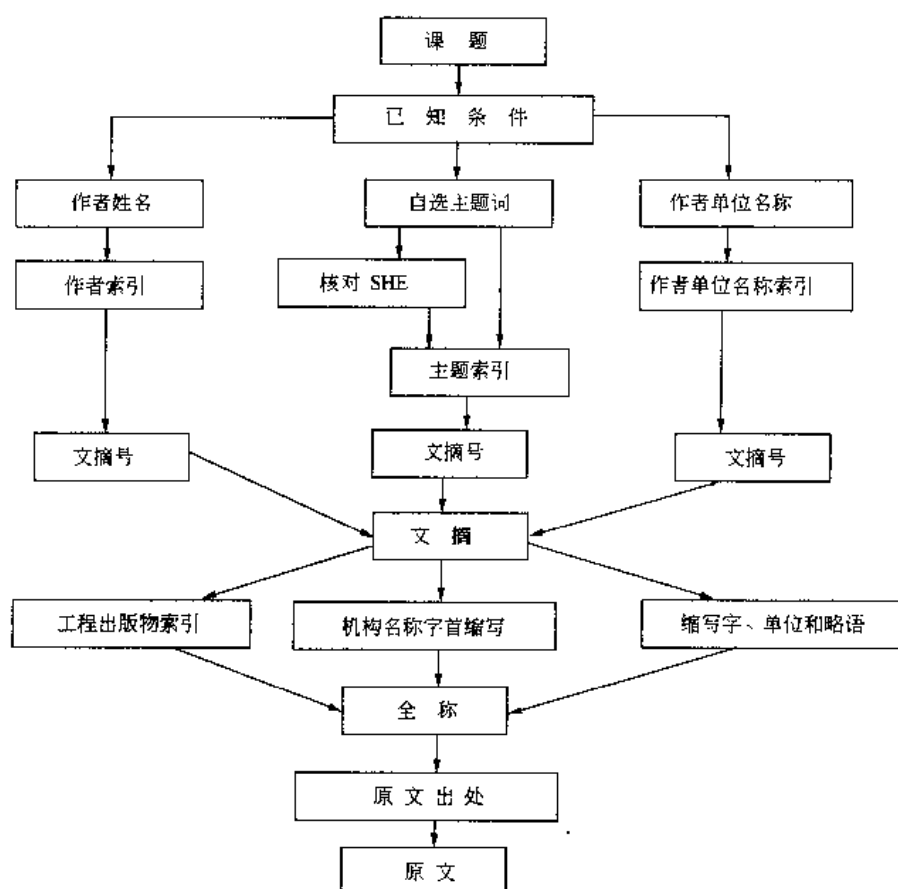


图 16.10 Ei 检索流程图

(7) 文摘号对照索引 (Number Translation Index)

1980 年增设, 列出每年度的月刊文摘号和年卷本中的文摘号的对应关系, 附在年刊后面, 1987 年取消年刊后附索引, 而在主题索引标示相应的月刊 (M)、年刊 (A) 文摘号。

16.7.3.3 Ei 检索流程图 (见图 16.10)

16.8 计算机信息检索

计算机信息检索是利用计算机进行信息存贮和检索输出的。

信息存贮是将原始文献信息进行概念分析、加工处理并以检索语言进行文献特征标识后, 以数据的形式存入计算机的外部存贮介质 (磁带、磁盘、光盘) 中, 制成文献数据库 (Database), 又称文献资料档, 简称文档 (File)。

信息检索是根据用户情报需求进行主题概念分析, 按一定的情报检索语言进行检索提问标识, 编制成计算机可识别的检索提问式, 输入计算机, 由计算机将提问式与数据库中的文献特征标识类匹配, 将符合提问要求的命中文献按用户要求格式显示并打印结果。

16.8.1 计算机检索基础

计算机检索与手工检索一样, 需了解系统中的组织结构和著录、检索方法, 这是计算机检索的基础。

(1) 数据库及其一般结构、编排方式

数据库是指以某一特定方式编制和存贮数据资料的仓库, 是计算机检索的基础, 数据库由很多条文献、数据记录 (Record) 组成, 而每条记录又由不同的字段 (Field) 组成。不同的数据库其结构各有不同, 所提供的检索途径也有差异, 但其基本结构都具有共同特征。

(2) 字段、记录、文档

字段是文献著录的基本单元, 反映文献外部特征和内容特征的每个项目, 在数据库中叫做字段。这些字段分别都给予一个字段名, 如论文的题名字段其字段名为 TI, 论文的著者字段其字段名为 Au 等。在一些数据库中, 字段名也具有一定的检索功能, 并以字段名注释记录内容。

记录是由若干不同字段组成的文献单元, 每条记录均有一个记录号, 与手工检索工具的文摘号类似。一条记录在数据库中往往记录着一篇文献的相关信息, 记录越多, 数据库的容量就越大。

文档是由若干数量的记录所构成的一类数据的集合, 在一些大型联机检索系统中称做文档, 在检索中只要输入相应的文档号就能进行不同数据库的检索。如 DIALOG 系统中 399 文档是美国化学文摘 (CA); 211 文档是世界专利索引 (WPI)。

(3) 顺排档、倒排档

顺排档相当于手工检索工具的文摘正文部分, 全面记录着文献的各个特征。

倒排档相当于手工检索工具的索引, 是将记录文献特征的字段抽出来, 再按一定规律排列而形成的文档。在数据库中建立的倒排档字段越多, 其相应的检索途径越丰富, 检索效率就越高。

(4) 基本索引、辅助索引

基本索引指对数据库默认字段所编制的倒排档。大多数数据库都采用基本索引这一方法, 如果输入的检索词不含有字段名, 数据库检索就自动进入基本索引。基本索引默认的字段主要有论文题目、主题词、关键词、文摘这四个字段。各种数据库基本索引默认的字段基本相同, 但也有差异。

辅助索引指相对于基本索引的一些也建有倒排档的字段, 在检索时必须在检索词前加字段名, 否则就会误入基本索引, 造成检索错误, 如检索 BROD 作者写的论文, 其检索式应为 Au = BROD。

(5) 数据库类型

数据库可以根据不同标准进行分类, 如按数据中信息记录的结构、按使用数据库的检索系统、也可按信息内容分类。目前划分数据库类型的标准主要倾向于信息内容, 按此标准, 数据库类型可分为以下几种。

文献型数据库, 存贮题录和文摘, 所存数据为相关信息的二次文献, 主要提供文献线索。

事实型数据库, 存贮内容是数值、文章全文或简单的数据。可以用来检索来自原始文献或调查统计的并经过处理的各种数值或数据表格。全文检索一本图书、期刊及全文中的任何一个字、句、段、节、章等。

16.8.2 计算机情报信息检索的基本方法

在计算机信息检索中, 不同的数据库其检索方法都有着各自的特色, 但就计算机检索而言, 都具有共同的基础。

首先从步骤上具有共性: 根据检索课题, ①选择适用的数据库; ②确定检索词; ③编制检索式; ④显示及判断检索结果; ⑤输出相关内容。

(1) 选择数据库

由于文献信息的数据库种类很多,各数据库的内容也有很大差别,正确选用合适的数据库就走好了第一步。选择数据库之前还应弄清课题明确的检索要求,然后从以下几个方面确定数据库内容及其他范围:

- ① 学科范围 任何一个数据库在收录文献信息时总有一定的学科范围,应有针对性;
- ② 文献范围 数据库出版商往往以某一类型文献编制数据库,如专利、会议录等;
- ③ 国别或语种范围 对所需文献信息在国别和语种上加以选择限定。

(2) 确定检索词

确定检索词要考虑满足两个要求:一是课题检索要求;二是数据库输入词的要求。

在数据库中,文献的记录都是以字段形式存放的,了解各数据库中可供检索的字段,是确定输入检索词的基础。一般有按照主题词、关键词(自由词)排列的题名字段(TI)、文摘字段(AB)。如采用主题词字段,所用的检索词是规范化词语,对词语的形式有一定的要求;如采用的是关键词或自由词(ID)字段,则对检索词没有什么特殊要求。采用主题词字段检索效果较好,但主题词确定较难,往往需用数据库主题词表,以达到检索提问标识与文献特征标识相吻合。由于规范化主题词仅限于特定的数据库,一般不能通用,因此,选择主题词时,应使用各自数据库的专用主题词表,同时注意主题词收入词表的年代。如果缺少数据库主题词表时,可参考手工检索中对应的主题词表或标引情况来确定。

由于词表规模限制和新技术词汇、信息需求的发展和变化,必要时应考虑自由词(关键词)。自由词确定容易,但检索效果要差一些,为防止漏检,除尽可能多地考虑同义词外,还可采用多个字段同时检索。如分类号字段(Classification),可以从学科的主题角度检索。

选择检索词还可利用计算机数据库所特有的截词功能,对检索词作相应的技术处理,用计算机数据库所允许的符号来代替检索词的字符,以保持检索词的相同部分,并允许有一定范围的字符变化,以提高检索效果。在中文数据库中截词一般在词尾,在英文数据库中截词不但可用在词尾,还可用在词头或中间。截词符号在大多数数据库中都使用“?”,如:

Polymer? 可检索到 Polymers, Polymerization 等不同词尾的词;

? Polymer 可检索到 Copolymer, Homopolymer 等不同词头的词。

(3) 编制检索提问式

检索提问式是计算机情报检索中用来表达用户检索提问的逻辑表达式。一般一个课题需用多个检索词表达,并且将这些检索词用一定的方法确定关系,以完整表达一个统一的检索要求。常用的检索词间的关系采用布尔逻辑运算方法,少数数据库还采用了词间位置运算方法。常用的逻辑运算符有三种:

① 逻辑或 检索时输入字符一般为“+”或“OR”。如 A+B 表示含有 A 检索词或 B 检索词的文献均可检出。

② 逻辑与 检索时所使用的字符一般为“*”或“AND”。如 A*B 表示含有 A 检索词同时又含有 B 检索词的文献才能检出。

③ 逻辑非 检索时所表示的字符一般为“-”或“NOT”,有的数据库使用字符“/”。如 A-B 表示在含有 A 检索词的文献中,去除同时含有 B 检索词的文献。

由于布尔逻辑不能表示词与词之间的顺序关系,有时在概念上较难区分。如“细菌破坏染料”用逻辑或表示只能将含有三个词的文献检索出来,但并不区分是“细菌破坏染料”还是“染料破坏细菌”。要达到区分的目的,有的采用位置符加以控制。如: ? S 细菌 (W) 破坏 (W) 染料,表示词中间只能为一空格或标点符号,且前后不能互换。

在编制检索提问式时,准确、合理地运用逻辑运算的方法是编辑检索式、提高检索效果的基本要求。

对于复杂的检索课题有时还需制定检索策略,即计划如何输入检索式:先后顺序或检索式、检索词调整等。

(4) 显示及判断检索结果

当检索式输入计算机后,数据库将根据输入的符号标识给出相应检出文献的篇数。为了了解所检文献信息内容,一般采用显示的方法进行浏览选择。数据库的显示一般分全记录形式或字段选择显示等多种格式,通过显示后对文献内容的准确性审定,即可对有用信息进行联机打印或将其存入磁盘视需要再输出。在显示与打印之前,先要了解系统的收费情况,因为在联机检索时显示与打印是同样收费的,不同的著录内容收费标准不同,可以据其需要选择显示内容。

16.8.3 计算机信息检索系统

计算机信息检索系统是由一定的设备和文献集合构成,用以满足用户需求的具有信息存贮、选择、检索、传送等功能的信息设施,主要由计算机、数据库、通信网络及检索终端组成。目前使用的主要是联

机检索系统、光盘检索系统、网络信息检索系统。

联机检索系统通常由大型计算机系统、数据库、通讯网和一批检索终端等构成。按地域及检索系统可分为国际联机检索系统和国内联机检索系统。国际联机检索系统较有代表性的有 DIALOG、ORBIT、BRS、STN 等系统。国内联机系统主要有北京文献服务处、中国化工信息中心、中国科技信息所等单位的联机检索系统。

光盘检索系统是以光盘数据库为基础, 结构比较简单, 任何一台只要安装有光驱的 PC 机, 只要放上光盘数据库即可成为光盘数据库检索系统。以光盘为介质的光盘数据库检索系统由于信息存贮量大, 简单易用而取胜, 近年来得到了迅速发展。在单机光盘数据库检索系统的基础上, 20 世纪 90 年代又开发了光盘塔和光盘网络软件, 使光盘数据库检索系统向网络化发展。目前, 光盘数据库检索网络系统在我国各单位建立的计算机信息检索系统中占主导地位, 成为用户最常用的信息检索系统。

网络信息检索系统是在计算机网络基础上, 使用一种专门统一的技术使相互独立的不同类型的网络相互连结起来, 共享其资源, 形成互联网络系统。如国际上的因特网和国内的教育科研网就是庞大的互联系统。

16.8.4 数据库检索

目前世界上和国内出版的检索数据库数量十分庞大, 检索方法也各不相同。下面选择有关的常用检索数据库加以介绍。

16.8.4.1 DIALOG 系统数据库

美国 DIALOG Information Service, Inc 是国际上著名的情报服务公司。该公司除建有世界著名的 DIALOG 联机检索系统外, 还出版大量的各类检索数据库约 500 个左右, 其中与化学化工有关的约 70 多个, 如 CA Search 是检索 1967 年以来的化学化工文献最主要的数据库, 含有 1000 多万篇化学及其应用的文献; CHEMNAME 是专门检索常用化学物质的 CA 化学名称词典; CHEMSEARCH 是检索美国化学文摘社自 1957 年以来登记的 1200 万种化学物质的数据库。还有查找基本毒性信息的综合数据库 RTECS 等。

DIALOG 公司的产品, 不论是联机检索系统, 还是 CD-ROM 数据库, 其检索方法基本相同。

(1) 检索指令

DIALOG 系统的提示符为 “?”, 在 “?” 后输入要求系统执行的内容, 称之为 “指令”。具体形式及字母代号如下:

B (BEGIN)	选库指令	C (COMBINE)	逻辑运算指令
S (SELECT)	检索指令	DS (DISPLAY SET)	显示检索式指令
SS (SELECT SET)	检索指令	OFF (LOG OFF)	终止检索指令
E (EXPAND)	词库指令	SAVE	保存检索式指令
T (TYPE)	显示指令	EXS	执行已保存的检索式

DIALOG 的检索指令可以用全称, 也可以用首字母替代。

① B 指令 开始新的检索、换库或换盘以及清理前面的检索时用, 执行 “B” 指令后, 原来的检索过程全部清除, 提问编号从 S1 重新开始。

命令格式: ? B

② S 指令和 SS 指令 系统检索指令, 在指令后可输入要求检索的词、词组, 还可输入有逻辑运算或词间运算的检索式等。

如: ? S Coating

? S Coating and PY=1998

? S Au=Smith, A

? S (Sun + Solar) * Energy

S 指令与 SS 指令的区别在于, 在多词组合的检索式中, S 指令给予最后一个检索结果, SS 指令则对每一个检索词都给予相应的检索结果。

③ C 指令 用于布尔算符 And (&) Or (|) 及 Not (-) 执行提问编号之间的逻辑运算。C 指令只与提问编号一起使用。

如: ? S Solar

S1 111 Solar

? S Sun

S2 211 Sun

? S Energy

? C (1 + 2) * 3

S4 25 (1+2) * 3

④ E 指令 以扩展检索词语, 要求数据库将与检索词拼法相近的词显示出来供检索用户参考, 选择合适的检索词。

a. 展开一个词 (词组) 在某一文档的基本索引中有多少个与该词有关的词, 以及这些词在该文档中有多少条记录, 以便选择合适的词。在基本索引中扩展某个词时, 直接输入检索词。

如: ? E Methan

b. 展开检索作者姓名、公司名称、期刊名称等辅助索引中的词时, 一般在指令后面输入前缀代码 Au=, 后跟作者姓名等词, 一般姓在前、名在后, 中间用逗号和空格分开。屏幕显示时与输入词一致的一般在第 3 项用 “*” 标示。

如: ? E Au= Jackson, A

屏幕显示:

Ref	Item	Index—Term
E1	1	Au = Jacks, Thomas J.
E2	1	Au = Jacksha, Jerry L.
E3	6	* Au = Jackson, A

⑤ T 指令 数据库在执行 S 指令后只列出检索词所命中的文献篇数, 而命中文献各字段的显示需用 T 指令显示。T 命令的完整格式是:

T	Set	No	/	F	/	m-n
↓	└───┘			↓		↓
指令	提问编号			显示格式号		记录数

【例】 TS1/4/1—20。DIALOG 系统规定的预定义格式共有 8 种:

格式号	显示内容	格式号	显示内容
1	存取号	5	全记录
2	除文摘外的全记录	6	题目
3	题录	7	题录和文摘
4	带字段名称代码的全记录	8	题录和标引词

⑥ 其他指令

DS 指令: 显示系统已执行过的所有检索式。

Save 指令: 保留已执行过的检索式。

Off 指令: 终止本次检索指令, 一旦指令执行, 已进行的检索式全部取消, 并可退出系统, 再进入系统检索式重新开始。

(2) DIALOG 检索系统的 CD-ROM 数据库检索实例 (选自孙济庆, 杨永厚主编的《新编化学化工信息检索》)

检索有关“粉末涂料”的文献, 检索词为“powder coating”。下面 S1, S2, S5, S8 是采用不同的检索方法的检索结果。其中, S1 用逻辑运算方法; S2 用组合同义词方法; S5 与 S8 用词间运算方法。从所得结果中可看出不同方法的查全率、查准率各不相同, 用户可根据检索需要选择。

Ei CHEMDISC 1994-June, 1995

Set Items Description

? S POWDER * COATING

4621 POWDER

3967 COATING

S1 262 POWDER * COATING

? S POWDER COATING?

S2 95 POWDER COATING?

? SS POWDER (W) COATING?

S3 4621 POWDER

S4 6238 COATING?
 S5 120 POWDER (W) COATING?
 ? SS POWDER (S) COATING?

 S6 4621 POWDER
 S7 6238 COATING?
 S8 218 POWDER (S) COATING?

选择 S2, 显示文摘内容。

T S2/4

2/4/6 of95

DN-04117248

AN-EIP95032637411

TI-Health and safety considerations for the selection and use of powder coatings

AU-Lake, Andrew

CS-HSE's Engineering Natl Interest Group

SO-Finishing v 18 n 12 Dec 1994, 3pp

PY-1994

CO-FINIE2

SN-0264-2506

LA-English

DT-JA (Journal Article)

TC-A (Applications)

AB-The author examines powder coatings from the perspective of HSE, describes the hazards to health posed by coating powder exposure, and introduces the new guidance, Control of Exposure to triglycidyl isocyanurate (TGIC) in Powder Coatings, aimed at improving some of the poor operating practices which have been identified. 4Refs.

DE- * Powder coatings Health hazards Polyesters Chemical reactions Plastic coatings Crosslinking Chemical resistance Ergonomics Vacuum cleaners

ID-Respiratory sensitisation Isocyanates Curing agent Triglycidyl isocyanurate Thermoplastic coatings Thermosetting coatings Electrostatic powder coatings Trimellitic anhydride

C3-815.1.1 (Organic Polymers)

C2-813.2 (Coating Materials) 461.7 (Health Care) 815.1 (Polymeric Materials) 802.2 (Chemical Reactions) 461.4 (Human Engineering) 633.1 (Vacuum Applications)

C1-813 (Coatings & Finishes) 461 (Biotechnology) 815 (Plastics & Polymeric Materials) 802 (chemical Apparatus & Plants) 633 (Vacuum Technology)

以上是检索结果中一篇文献的全记录显示, 其中 TI 是篇名字段; AU 是著者字段; CS 是著者单位字段; SO 是文献来源字段; AB 是文摘字段; DE 是主题词字段; ID 是关键词字段。

16.8.4.2 美国化学文摘 (CA) 光盘数据库检索

CA 光盘数据库检索系统有两种版本, 一种是在 DOS 环境下运行的检索系统, 一种是在 Windows 3.1 以上环境下运行的检索系统。前者由美国的剑桥科学文摘社编制, 适用于 1987~1991 年间的五年累积索引及文摘的检索, 该数据库收录了其间的 240 万条文摘。整个索引部分划分成五个检索区域, 七个索引, 其中化学物质索引、分子式索引、环系索引同属一个检索区域。

(1) 化学物质索引

化学物质索引可用登记号检索, 也可用化学物质名称进行检索。

① 登记号检索 在化学物质索引中使用登记号检索非常方便, 一般用一个 Locate 功能, 输入登记号, 直接可查到文摘号。

② 化学物质名称检索 光盘的化学物质索引与印刷本检索基本相似, 是按化学物质的母体名称进行检索的, 有各种副标题及取代基。要查找带有取代基或副标题的化合物, 需经三个步骤: a. 找到母体化合物名称; b. 查找带取代基标识 (SUBSTITUTED) 或副标题标识 (CATEGORIZED) 的母体名称; c. 查看阅读

取代基或在副标题下的说明语, 选择所需文献。

如要检索有关“对氨基苯酚合成”的文献, 该物质是带有取代基的, 因此检索首先要确定化合物名, 再检索取代基。

在 CA 中, 取代基是按字母顺序排列的。

③ 有副标题的化学物质检索 在 CA 光盘中, 检索时只需根据课题内容的要求, 选择相应的副标题。

(2) 分子式索引

分子式索引提供了化学物质名、登记号及文摘号, 可通过菜单方式检索, 也可通过 Locate 功能检索, 后者更为迅速简单, 可直接查到与输入分子式有关的化学物质名和文摘号。由于分子式索引只提供化学物质名及文摘号, 没有说明语, 因此, 如果文献量少时可直接查看文摘, 如文献量大时, 数据库本身会提示进一步查看化学物质索引。

(3) 环系索引

环系索引与印刷本的检索方法一样, 先确定环数, 再确定环的大小, 最后根据环的组成选择母体名称。

(4) 普通主题索引

普通主题索引是检索一般化学化工概念及化学物质大类的索引, 检索方法较为简单。

(5) 索引指南

索引指南是查找化学物质索引和普通主题索引的辅助索引。已知商品名、俗名、习惯名等可通过索引指南查到 CA 所选用的名称, 包括化学物质的系统命名或 CA 登记号, 还包括查找一般的规范用词。

索引指南按字顺编排。

(6) 作者索引

(7) 专利索引

CA 的另一种光盘版本是美国化学文摘服务社在 1996 年新出版的, 其运行环境为 Windows 操作系统。其检索方式简便, 完全不同于书本式检索。它只需在窗口内选择一个代表检索途径的图形符号一图标, 或者根据菜单内容进行操作。各种检索字段可以自由组配, 不需要逐条阅读说明语, 加快了检索速度。该版本包括 1987~1991 年、1992~1996 年的两个五年累积索引及这个期间的全部文摘, 1996 年及 1997 年的索引及文摘, 每年最后一次更新包括全年的索引及文摘内容。下面就该版本的数据库结构、检索方法等进行介绍。

16.8.4.3 Windows 界面的 CA 检索

(1) 数据库结构

在 CA 数据库中, 一个完整的记录包括文摘号、标题、作者、作者单位、文献出处、期刊代号、国际标准刊号、文摘、关键词、索引等内容, 其中可用于检索的字段有:

Word	检索标题、文摘、关键词、索引项的词	Organization	团体作者及作者单位
CASRN	化学物质登记号	Journal	刊名
Author	作者	Language	语种
Patent Number	专利号	Year	出版年份
Formula	分子式	Document	文摘类型
Compound	化合物名称	Update	更新内容
CAN	CA 文摘号		

以上字段可以自由组配。下面为 CA 光盘数据库的一个全记录形式:

126; 91618

Formulation of gasoline and emission of benzene.

Guibet, Jean-Claude (Inst, Francais Du Petrole, Fr.), Pet.

Tech., 404, 20-24 (French) 1996 Association Francaise Des Techniciens Du Petrole Coden: Petedx. Issn: 0152-5425. Document Type: Journal; General Review Ca Section: 51 (Fossil Fuels, Derivatives, And Related Products) Section Cross-Reference (s): 59

A review, with no refs., on gasoline formulations with respect to benzene emissions, with recommendations for future formulations. topics discussed include a general descripton of gasoline compns., esp. with respect to benzene and aroms. contents, in Europe; ... (文摘略)。

keywords

review gasoline reformulation benzene emission

air pollution benzene gasoline Europe review
oxygenate benzene emission gasoline review

index entries

legal standards

European; gasoline compn. and reformulation with respect to benzene emissions from gasoline in Europe
air pollution

by benzene; gasoline compn. and reformulation with respect to benzene emissions from gasoline in Europe

aromatic hydrocarbons, uses

content of; gasoline compn. and reformulation with respect to benzene emissions from gasoline in Europe

gasoline additives

oxygenates; gasoline compn. and reformulation with respect to benzene emissions from gasoline in Europe
gasoline

benzene emissions from gasoline in Europe

71-43-2, uses

content of; gasoline compn. and reformulation with respect to benzene emissions from gasoline Europe

(2) 检索方法

① 进入系统 要运行 CA 数据库, 必须先进入 Windows, 打开程序管理器, 双击 CA on CD 图标, 或者打开文件管理器选 CACD.EXE, 进入 CA 光盘数据库, 出现窗口。

此窗口上有四个图标 Browse、Search、Subst、Form, 只需用鼠标点按图标, 即能进入下一步检索。其中:

Browse 图标——通过菜单方式检索

Search 图标——通过自由词、主题词、登记号等方式自由组配检索

Subst 图标——通过化学物质名检索

Form 图标——通过化学物质分子式检索

也可以选择菜单栏中的 Search, 选择 Index Browse、Word Search、Substance Hierarchy、Formula Hierarchy。

② (Word Search) 检索 Word Search 检索组配灵活, 使用方便, 其检索结果按文献中出现的词频高低排列, 出现词频高的文献即文献的相关度也高, 这样便于筛选命中的文献。

用鼠标单击 Search 图标或选用 Search 菜单中的 Word Search 项, 进入 Word Search 窗口。

该窗口分左、中、右三个区域, 左边是逻辑组配区, 其组配方式分 and、or、not 三种, 用鼠标点按组配项右边的 \square 箭头, 选择组配项; 窗口右边是选择检索字段区, 在输入每一个检索词之前, 应先确定检索字段, 用鼠标点按检索字段项右边的 \square 箭头, 选择想使用的字段。窗口中间部分是文本输入区, 在该区输入的检索词必须与右边所选的检索字段相一数, 例如, 在检索字段中选择 CAS RN, 则输入区必须输入 CA 登记号, 若输入一个词, 则检索结果为零。

在 Word Search 窗口的下方还列出了四种表示邻近关系的选项:

Same Document 系统默认值, 表示两词在同一记录中;

Same Paragraph 表示两词在同一段落中;

Words Apart 表示两词邻近且可以颠倒, 两词中最多可插入 9 个词, 相当于 DIALOG 中的 (N) 功能;

Exact Order 表示两词邻近且不能颠倒, 相当于 DIALOG 中的 (W) 功能。

在 CA 光盘中, 所用的截词符有下列两种:

? 代表一个字符, 用于词的末端或词的中间, 例如: base?, 可检出 based, bases 等词, 但不包括 base。

* 代表任意字符, 用于某一词干的末尾, 例如: adsor* 表示可检出 adsorb, adsorption, adsorbents 等。

这两个截词符不能用于词或词组的最前端。

在检索过程中, 有时会遇到含有禁用词的词组, 此时, 应用词间关系来表示, 避免在文本输入区中输入禁用词。

CA 光盘中有 15 个禁用词: an, and, as, at, by, for, from, in, not, of, on, or, the, to, with。

Word Search 窗口的最下方还有几个按钮:

Search	单击, 表示开始检索	Help	单击, 拉出帮助信息
Cancel	单击, 表示中断检索	Query	保存及调用检索策略
Reset	单击, 表示重新检索		

例如, 检索有关“用过氧化酶处理含酚废水”的课题。检索步骤如下。

a. 确定检索词, 根据题意, 本课题的检索词可选 phenol (酚) 或 phenols (酚类), peroxidase (peroxidases) (过氧化酶), wastewater (废水)。

b. 用鼠标单击 Search 图标或在 Search 菜单中选 Word Search 项。

c. 在 Word Search 窗口中, 先在检索字段项中选 Word, 然后在文本输入对话框中输入检索词, 用鼠标单击 Search 按钮。

d. 屏幕显示检出的文献如下:

No. Document Title (2 Documents-30ccs)

19 Phenol removal by modified peroxidases

11 Removal of phenols from aqueous solutions in the presence of horseradish peroxidase and cyclodextrin derivatives.

命中两篇文献, 左边的数字表示上述检索词在整个记录中出现的频率。

e. 双击文献标题, 浏览全记录。

f. 按〈Esc〉键退回或选 File 菜单的 Close 退回。

g. 选 File 菜单 Exit 退出光盘检索系统。

(3) Index Browse 检索

Index Browse 是一种根据菜单检索文献的方法, 它通过浏览寻找特定索引中的检索项, 如 Word 索引中的检索词, CAS RN 索引中的登记号, Patent Number 索引中的专利号等都可以在屏幕上找到。

进入 Index Browse 窗口, 只需用鼠标单击 Browse 图标, 或用 Search 菜单选 Index Browse 项, 屏幕显示 [CA on CD-Word Index] 窗口。

在索引项对话框中显示的是 Word, 即表示在 Find 对话框中输入单词, 或从显示屏上选择所需的检索项内容。

具体操作方法如下。

① 在索引对话框中选择索引项, 如选 Word, 再用 ↑ ↓ 方向键移动选择检索词, 或用 Page Up/Page Down 寻找所需的检索词。

如果想快速找到所需的检索词, 可在 Find 对话框中输入一个词, 如输入字母 ac, 屏幕自动显示以 ac 字母开头的单词, 从中选择相应的检索词, 用鼠标单击之。

在以 Index Browse 方式检索时, 最多可同时选择 20 个检索词。如果所选的检索词是连续几个, 用鼠标单击连续组检索词中的第一个, 再按住 Shift 键, 同时单击连续组中的最后一个检索词, 这几个连续的检索词在屏幕上用深色条突出显示表示已被选中。如果所选的检索词是非连续的, 只需按住 〈Ctrl〉键, 同时单击想选择的检索词。

② 选好检索词后, 双击该检索词或单击 〈Search〉按钮, 屏幕显示 [Index-acetic] 窗口, acetic 为输入的检索词, 显示区内列出命中文献的标题, 右边的数字表示某检索词在记录中出现的频率。

③ 用鼠标双击某文献的标题处, 显示文献记录。

④ 用 〈Esc〉键退回前一步操作, 或选 File 菜单的 Close 退回。

(4) Substance Hierarchy 检索 具体操作方法如下。

① 首先打开 Search 菜单选 Substance Hierarchy 项或单击 Subst 图标, 屏幕显示第一级主题 (即母体化合物名称)。

Acetic acid
Acetic acid ethenyl ester
Acetic acid ethyl ester
acetonitrile
Acetyl chloride

② 在 Find 对话框中输入检索词, 例如输入 Methanol, 或只输入 Meth, 屏幕自动滚动到相应的词, 用 ↑ ↓ 方向键选择所需的词, 单击。

③ 当检出的化学物质名称前有符号 (+) 时, 表示有更详细的下级类目, 用鼠标单击 〈Expand〉, 或双

击带有符号 (+) 的检索词 (物质名), 屏幕显示

```
+ Methanol (Qualified)
+ Methanol (Substituted)
Methanol-d [1455 13-6]
```

括号内的词 Qualified (修饰), Substituted (取代) 表示该词还有更详细的各种修饰性副标题以及各种取代基。

④ 继续单击 (Expand) 或双击带 “+” 的检索词, 则显示下级内容。

```
- Ethanol (Qualified)
[67-56-1], analysis
[67-56-1], biological studies
+ compounds (modified)
```

若没有发现所需的信息, 按 (Collapse) 钮或双击带 “-” 的检索退回前一步操作。

⑤ 查看文摘, 双击不带 “+” 或 “-” 符号的物质名, 或点按 (Document) 钮, 显示标题内容, 再双击某个标题内容, 就能浏览文摘内容。

例如检索有关 “醋酸制备工艺” 的文献。

第一步, 单击 Subst 图标。

第二步, 在 Find 对话框中输入 Acetic acid。

第三步, 按 (Expand) 钮, 屏幕显示

```
Acetic acid
Acetic acid (Qualified)
Acetic acid (Substituted)
```

第四步, 由于本题检索的是醋酸制备, 故选 Acetic acid (Qualified), 双击或按 (Expand) 钮, 屏幕显示各种副标题。

第五步, 选 Preparation 项, 双击, 或按 (Document) 钮, 屏幕显示文献标题, 其形式如下:

```
No      Document Title (2 Document-40 ccs)
```

```
      ↑           ↑
      命中文献数   总词频数
```

```
2      Formation and removal of organic acids from multistage evaporator units.
```

(注: 左边数字表示 acetic acid 词在记录中出现的频率)

第六步, 双击选中的文献标题, 查看文献内容。

第七步, 按 (Esc) 键退回, 或在 File 菜单中选 Close 退回。

第八步: 选 File 菜单中的 Exit 退出 CA 光盘系统。

(5) Formula Hierarchy 检索

CA 分子式排列与书本式分子索引相同, Hill 系统排列, 含碳化合物碳在前, 氢在后; 不含碳化合物, 按字母顺序排列, 对与酸、醇等形成的金属盐, 按母体化合物的分子式排列。

在 Formula Hierarchy 方式检索时, 系统仅在某个分子式下列出符合分子式的化学物质名以及含有此分子式混合物、聚合物等, 检索方法如下:

① 在 Search 菜单中选 Formula Hierarchy 项或单击 Form 图标, 进入分子式检索窗口。

② 在 Find 对话框中输入分子式, 如 C_4H_8O 。

③ 双击带 “+” 的分子式, 或按 (Expand) 钮, 屏幕显示所有符合该分子式的母体物质名称以及相关的混合物、聚合物等。

④ 按 (Document) 钮或双击某个化学物质名, 查看命中的文献标题。

⑤ 双击命中文献的标题, 浏览文摘内容。

16.8.4.4 文献的输出和检索实例

(1) 文献输出

当检索完毕需要标记、打印、存盘有关文献时, 只需用鼠标点击图标即可:

```
Mark      标记某篇文献的标题或记录
Unmark    取消某篇文献的标题或记录的标记
Mark all  标记所有文献标题或记录
```


Clear	取消所有标记
Print Mk	打印标记内容
Save Mk	保存标记内容
Print	打印文献记录
Save	保存文献记录

文献记录的输出有三种类型:

- ① 以题录形式输出, 内容包括文摘号、标题、作者、作者单位、文献出处;
- ② 以题录加文摘的形式输出, 相当于印刷型文献的记录;
- ③ 以全记录形式输出, 包括题录、文摘、索引项内容等。

具体操作步骤如下。

- ① 标记命中文献, 用鼠标单击 Mark 图标。
- ② 单击 Print 或选 File 菜单中的 Print 项, 屏幕出现一个对话框。

SELECT PRINT OPTION

(☒) All

(☐) Bibliographic

(☐) Bibliographic + Abstract

Print
Cancel
Help

③ 选择输出格式, 例如选 Bibliographic + Abstract, 按 〈Print〉 钮, 屏幕显示打印对话框, 用鼠标单击确定按钮, 打印机即打出所需的文献内容。

(2) 检索实例

检索有关活性污泥法处理染料废水的文献, 其英文课题名为: dyeing wastewater treatment by activated sludge process。

第一步, 分析检索课题内容, 找出与课题直接相关的、必要的概念词。本例中, 活性污泥法处理染料废水的主要概念是 dyeing wastewater (染料废水) 和 cativated sludge (活性污泥)。

第二步, 选择检索途径。在 CA 光盘中, 其检索有 Index Browse (索引浏览), Word Search (词检索), Substance Hierarchy (化学物质名), Formula Hierarchy (分子式) 等四种方法。一般情况下, 选择 Word Search 最为方便。

第三步, 输入检索词。首先进 CA 光盘数据库, 用鼠标单击 Search 图标或在 Search 菜单中选 Word Search 项, 打开 Word Search 窗口, 在文本输入框中输入:

dye * and wastewater and sludge

第四步, 单击 〈Search〉 按钮, 命中的文献如下:

43 dyeing wastewater treatment by activated sludge process with a polyurethane fluidized bed biofilm.
13 color removal from dye wastewater using vermiculite.

第五步, 查看文摘, 双击需进一步查看的文摘标题, 查得文摘如下:

126: 50603

Dyeing wastewater treatment by activated sludge process with a polyurethane fluidized bed biofilm.

Park, Yung-Kyu; Lee, Chul-Hee (Department of Environmental Engineering, Yeungnam University Kyungbuk 712-749, S. Korea) Water Sci Technol. 34 (5-6, Water Quality International' 96, Part 3), 193-200 (English)

若对文中出现的某个词感兴趣, 想进一步了解有关信息时, 只要将光标定位在该词上, 用鼠标单击 〈Sechsel〉 按钮, 系统自动检索该词。

第六步, 标记和打印。

第七步, 退出系统。在 File 菜单中选 Exit 项, 或双击控制菜单框, 退出 CA 光盘数据库。

(3) WPI 的光盘数据库检索

德温特公司出版有专利文献光盘, 按分册出版, 其中化学专利光盘从 1992 年至今。按菜单检索, 检索途径较多。下面菜单就是启动专利光盘后, 供检索的第一个菜单, 如:

Cosmetics (c) Copyright 1994 Derwent Information Limited
Title: Seaweed
Abstract:

All Text:
 Accession No:
 Patent Assignee:
 Patent No:
 Designated States:
 Language:
 Inventor (s):
 Publication Date:
 Application details:
 Derwent Class:
 IPC

检索有关“海藻”专利,选关键词“seaweed”,要求在专利题目中含有此词,得文摘4条。

显示查获的专利题录:

94-170079 FR2697409-A1 Removal of iodine from seaweed extracts, useful
 94-153280 ES2049661-A1 Anti-cellulite compsn contains mixt seaweed,
 94-121166 JP6065052-A Prepn. of skin modifier to prevent skin ageing co
 94-083796 CN1072083-A Cosmetic e. g. lipstick, rouge, eye-shadow, nail v
 94-058313 DE4233504-C1 Prodn of hair tonic form moss and seaweed by
 93-121257 JP5058875-A Instant seaweed sludge prepn. with high storage s

在光标处按“回车”键可进一步显示专利的文摘,如:

Accession Number. 94-170079 (c) 1994 Derwent Information limited

Removla of iodine from seaweed extracts, useful in mfr. of foodstuffs, dietetic prods, cosmetics
 ect. by alcohol extraction of spray-or freeze-dried extract

Abstract……

Selective removal of iodine from brown seaweed is effected by: (a) spray-or freeze-dryin a liq. sea-
 weed extract to obtain a dry extract; (b) subjecting the dry extract to at least one extn. with a primary
 aliphaticalcohol at elevated temp; (c) sepg. the iodine-contg. alcohol fraction from the residue; and
 (d) drying the residue.

Also claimed is a seaweed extract obttd. by the above process.

USE/ADVANAGE-The prods. are useful in the mfr. of foodstuffs. dietetic prods. and cosmetics, and
 in agriculture. Iodine is removed selectively, e. g. to meet requirements for food use or to avoid incom-
 patibility

16.8.4.5 中文科技期刊数据库(光盘版)检索

(1) 概况

《中文科技期刊数据库》是国内最大的综合性文献文摘型数据库,收录国内(包括港台)出版的中文期
 刊6000多种,目前收录的数据自1989年开始已超过300万条,每年约递增25万条左右。该数据库从2000
 年起,将扩大包括社会科学在内的各学科期刊收录范围,使收录期刊数量达到12000种以上,并改名为《中
 文期刊数据库》。该数据库检索系统(VIP2.0 for Win95/Win98版)检索查寻功能较为完善,并具有数据量
 大、检索速度快、效率高、界面友好等特点。该检索系统还具有如下特点。

① 光盘检索选择功能 系统将《中文科技期刊数据库》1989~1995年光盘与1996~1998年光盘使用界
 面集成至统一界面下,只需更换光驱中的光盘就可以在同一程序界面下检索所需的数据。

② 自动搜索光驱资源 该系统无需用户设定光驱盘符或路径就能自动查找搜索光驱,并且还能自动识
 别《中文科技期刊数据库》光盘版本及记录其路径。如果在光驱中无光盘或非本数据库配套光盘,系统识别
 后显示报错提示信息。

③ 加全部套录和打印功能 对于用户检中期刊记录项目进行“完整记录”显示,在用户选定确认后
 可根据需要套录或打印。

(2) 数据库系统功能

① 基本检索功能 《中文科技期刊数据库》系统提供了五个基本检索功能。

主题词检索:检索在文章主题词中出现检索词的文章。

分类号检索:检索属于某类的文章,数据库专辑分类号依循中图分类法。

著者检索:检索由某著者发表的文章。

刊名检索:检索某一时间范围内某一期刊刊载的文章。

篇名检索:按篇名检索某文章。

其中主题词检索、分类号检索、著者检索、刊名检索均支持使用截词符“?”的后截断方式,即前方一致检索。

② 组合检索功能 复合式检索:提供由多个基本专项检索结果组成的逻辑复合式(布尔表达式)检索。

③ 索引功能

主题词索引:选取或查找主题词索引表中的主题词项进行检索。

分类号索引:选取或查找分类号索引表中的分类号项进行检索。

刊名索引:选取或查找刊名索引表中的刊名项进行检索。

④ 辅助功能

设置删除标记:对检索项增加或清除删除标记。

删除检索项:删除作过标记的检索项。

修改馆藏号:用于查询刊名及馆藏号。

选择字体:可根据用户需要改变字体。

主题分类表:列表显示主题词和分类号的对应关系。

同义词表:根据任一主题词查询其同义词。

期刊目录:根据收录的任一期刊,查询其出版者、出版地及国际书号等内容。

⑤ 输出功能

完整记录显示:对检中的记录进行完整信息显示,包括文摘信息。

摘要列表显示:对检中的记录进行条目列表显示,其中不包括文摘。

打印:在显示检索结果记录中选中所需记录进行打印。

套录:在显示检索结果记录中选中所需记录进行套录。

16.9 因特网(Internet)资源及其检索

16.9.1 概况

因特网作为世界最大的互联网络,包括了全球大多数已有的局域网(LAN)、城域网(MAN)及广域网(WAN),所提供的功能众多,常用功能性工具有 Telnet、FTP、WWW、Gopher、NetNews 等。目前发展最快的是 WWW(World wide web),其特点是基于 HTTP(Hypertext Transport Protocol,超文本传进协议)、用 HTML(Hypertext Markup Language,超文本标识语言)将多媒体信息组织成一个个页面(每台 WWW 服务器的第一个页面叫 Homepage),每个页面均可通过“超链”将访问者引向其他页面、其他 WWW 服务器、其他 URL 地址,使各种信息链接成一个巨大信息的集合。

URI(Uniform Resource Locator)即统一资源定位器。INTERNET 正是通过 URL 将世界上的联机信息资源组织成有序结构。这些分布在世界各地的计算机系统的服务器或数据库中的信息无所不包,内容丰富,形式各异,而且呈动态系统,不断有新的信息补充,因此,网上资源的检索与利用日趋重要。

域名(domain name)就是标识 Internet 上特定主机的助记名称。域名由 AT & T 与 Network Solutions 构成的组织 InterNIC(Internet 网络信息中心)管理。目前,InterNIC 能识别七个域名:

com	商业组织,大多数公司用这个域名	mil	美国军队部门
edu	教育机构,如大学	net	网络组织
gov	美国政府部门	org	非盈利机构
int	国际组织,如 NATO(北约)和联合国		

为解决扩展域名问题,由 Internet 标准建立组织和法律与通信专家组织而成的 IAHC(国际特别委员会)提出了七个新的域名:

arts	文化与娱乐机构	rec	娱乐活动站点
firm	普通类型的公司	store	Web 站点上提供商品与服务的业务
info	提供免费信息服务的机构	web	针对 Web 相关活动的机构
nom	个人 Web 站点		

Internet 资源 除了万维网外,还有其他许多宝贵资源,包括:

- e-mail(电子函件,也译作电子邮件)

- 新闻组
- FTP (文件传输协议)
- Gopher
- Telnet (远程登录)

e-mail (电子函件) 是邮局信件的电脑版本, 是最常用的 Internet 资源。

新闻组 也许是最古老最现成的 Internet 构件, 新闻组就是针对某个课题的 e-mail 讨论组。新闻组参加者可以向新闻组发表文章, 供组中其他参加者阅读。也可以答复新闻组中发表的某个消息。

新闻组未必是关于当前事件的, 也可以是针对嗜好、娱乐、体育、人工智能、政治、宠物、教育问题, 等等。人们能想到的主题, 大概都能找到对应的新闻组。

Usenet 是新闻组的主要资源, 目前支持大约 15000 个新闻组。

文件传输协议(FTP) 用于 Internet 上传输文件。如果有人说要“ftp 一个文件”, 就是要将 FTP 站点或档案中的文件移到其所运行的客户机程序中。Internet 上的 FTP 站点成千上万, 其中有无数可下载的文件。

利用匿名 FTP (anonymous FTP) 可以访问许多 FTP 站点。如果在对方系统上没有账号, 可以用用户名 anonymous 登录并用你的 e-mail 地址作为口令。为了安全起见, 许多匿名 FTP 站点只允许下载文件而不允许上装文件。

探索 Gopher 空间 Gopher 是明尼苏达大学开发的菜单驱动式系统, Gopher 空间就是在 Internet 上利用 Gopher 可以获取的资源集合。Gopher URL 的形式如下:

gopher://gopher.unr.edu

键入上述 URL, 可以看到图 16.11 所示的菜单。可以通过一系列菜单访问所要的资源。找到资源后, 可以随意下载、打印或阅读。

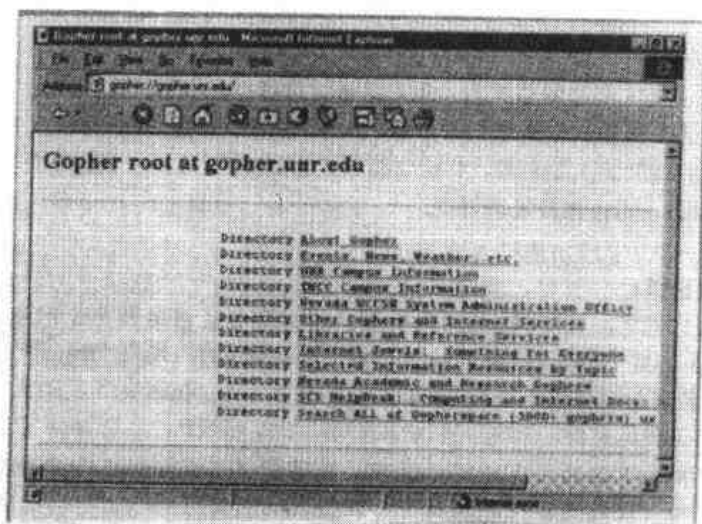


图 16.11 单击其中的菜单项目可以打开另一 Gopher 菜单

使用 Telnet Telnet (远程登录) 是提供远程连接服务的终端仿真协议。换句话说, Telnet 用于登录 Internet 上的另一台计算机, 你的计算机成了那台计算机 (通常称为主机, host) 的一部分。根据你的访问级, 可以利用主机的服务、内存功能、磁盘存贮等等。

在强大的桌面计算机出现之前, Telnet 连接常常是访问运行某个程序或处理某组数据的计算机的唯一途径。

16.9.2 网上资源查寻基本方法

(1) 已知网址的查寻检索方法

已知网址可直接用 http 查找信息, 根据情况分别采用下列方法:

- ① 在 Netscape 主画面“Location”处输入 http://, 然后输入具体的服务器地址, 并回车;
- ② 用鼠标单击菜单“File”, 然后单击“Open Location”或单击主画面的“Open”按钮, 即进入“Location”画面。
- ③ 直接按 Ctrl + L 激活“open Location”。输入具体的服务器地址后, 会看见右上角的地球图案在转动, 表明正在查找, 若查找成功, 屏幕显示相应信息。

(2) 未知网址的检索方法

如果不知具体的服务器地址或者要查找某些特定的信息和文件,可采用以下方法。

① 通过 Netsearch 查找,用鼠标单击“Netsearch”按钮或按菜单“Directory”,然后选择“Internet Search”。在“Netsearch”下,根据关键词“keywords”或主题“subject”等进行查找。

② 利用检索工具进行查寻。网络信息检索包括了数据检索、文本检索、多媒体检索、多数据库检索等,互连网络在发展过程中,已逐步形成了一些专门的检索工具(目录和检索型),充分利用检索工具将给网上资源利用带来便利。如:

目录型检索工具,包括 Hytelnet、yahoo、goyoyo、Richina、Megellent、Gopher Jewels;

索引型检索工具,包括 Archie、Altavista、infoseek、lycos、excite、webcrawler、veronica、Jughead。

在搜索时,不同网点提供的检索词、方法也有区别,如布尔逻辑、通配符、截词查找邻近词检索;自然字段检索;概念检索;区分大小写检索;加权检索;相关反馈检索等。

16.9.3 网上免费查寻美国专利与获取专利全文

通过美国 IBM PATENT SERVER 可以免费检索 1971 年 1 月 5 日至今的 USPTO 专利内容,检索方法如下。

(1) 进入美国专利数据库

在 NETSCAPE 或 INTERNET EXPLORER 浏览器的地址栏输入: <http://www.ibm.com/patents/>

按回车键,数分钟进入 IBM Patent Server 主页。

(2) 检索方式

IBM Patent Server 提供四种方式来检索美国专利。

① 专利号检索 假若你已知某件专利的专利号,可以采用专利号检索。输入时所有专利号用七位字符表示,中间不能使用逗号,如: 4174538 (实用新型专利), D335655 (设计专利), RE33916 (再审查专利), PP04076 (植物专利), T966011 (防卫性公告)。在数据库检索主页面或其他页面点击 Patent Number Search 按钮,即可进入系统设置的专利号检索页面。检索方法为先点击拉出检索框左侧的专利国别代码,在 US、EP 与 WO 中择一,然后仿示例在检索框内输入专利号,点击 SEARCH 按钮。如先选择国别代码为 US,再在检索框内输入 4174538 以检索专利号为 4174538 的美国专利。

② 简单文本检索 若查找包含某个特定的词或词组的专利,可采用简单检索方式。如查找合成橡胶方面的专利文献,即可输入检索词: synthetic rubber, 然后在“choose collection”所提示的下拉式菜单中选择检索范围,击 SEARCH 按钮即可。检索范围包括如下 7 项选择:

U. S. Titles & Abstracts (美国专利标题与摘要)

U. S. Inventors Companies (美国专利发明人与公司)

U. S. Front Pages (美国专利全文扉页)

U. S. Front Pages & Claims (美国专利全文扉页与权利要求)

Espace—A (欧洲专利——早期公开申请)

Espace—B (欧洲专利——已授权专利)

WIPO PCT Publications (世界专利)

③ 布尔逻辑检索 在检索框内输入检索词或词组,分别点击其字段框的下拉箭头,弹出可供选择字段的菜单,从中选择对应检索词进行限定检索的字段。缺省字段设置为全字段 (Any Field)。可供选择的检索字段代码及其字段名如下:

字段代码	字段名	字段代码	字段名
	Any Fields—全字段	[AN]	Application Number—专利申请号
[IN]	Inventor—专利发明人	[PR]	Priority Number—优先权号
[PA]	Assignee—专利权人	[CP]	Priority Country—优先权国别
[TI]	Title—专利标题	[DS]	Designated Country—欧洲或世界专利的指定国
[AB]	Abstract—专利摘要	[MC]	Main Class—主要国际专利分类号
[PN]	Publication Number—专利公开号	[IC]	All Classes—国际专利分类号
[KI]	Publication Kind—专利公开类型	[NC]	U.S./Nat'l. Class Attorney, Agent or Firm—法律代理人
[PC]	Publication Country—专利公开国别		
[UP]	Pub. Number only—美国专利号		

设定检索表达式间的逻辑关系,可选的逻辑关系有 And (与)、Or (或)、And Not (非)。

选择检索范围。在“choose collection”所提示下拉式菜单中选择检索范围。然后在 Issue Date 标示下分别

点击拉出其下 From 与 To: 旁的可选日期菜单, 从中点击选定检索的迄止日期。

执行检索。点击 SEARCH, 请求系统执行检索。

④ 高级检索 在数据库检索主页面或其他页面点击 Advance Text Search, 即可进入系统设置的高级检索页面。检索方法为在各字段对应的检索框内输入检索词(词组或检索式), 选择并设定检索范围, 然后点击 SEARCH。

(3) 检索词的输入

① 进行词干检索, 即词的各种变化都被检索。如输入 assert, 则检索 assertion、asserts、asserting 等。

② 若要限定只检索某词, 使用 <word> 运算符。如 <word> memory 表示只检索含 memory 这个词的专利文献。

若要查找指定词及词的同义词, 使用 <thesaurus> 运算符。如 <thesaurus> shallow 表示将 shallow 及 shallow 同义词一并检索。

对大小写不敏感, 对运算符、检索词与文本中的词的大小写问题忽略。

执行词组检索, 应将词组置于双引号中。

当以发明人、受让人、代理人或律师(inventor、agent、attorney and assignee) 等人名为检索词时, 输入方式为姓在前、名在后, 不要在名字间加逗号或句点。

(4) 操作符

① 使用位置运算符 邻近算符与运算符, 以支持有经验的用户做更为复杂精确的检索:

<near/n?>——意为两个检索词间相隔不超过 n 个词, 其中 n 是 1 至 1024 之间的数字。

<near> 缺省为 <near/256> 系统设定:

<near> = <near/256>

<paragraph> = <near/100>

<Sentence> = <near/15>

<word>——对检索词做精确检查, 不执行词干功能。

<order>——指定运算符前后检索词的顺序。

② 使用逻辑运算符

<and>——逻辑与运算符

<or>——逻辑或运算符

<and> <not>——逻辑非运算符

字段检索算符 <in>, 用以限定检索在指定字段内进行, 可配合使用字段是: title、abstract、assignee、inventor、agent、claims、otherrefs、names (受让人或发明人)、summary (标题与摘要)。

③ 通配符

* 可用来代表零或任意多的字母与数字。如 fire* 是检索 fire, fires, fireman, firefighter 等。

? 用来代表必含且仅含一个字母与数字。如 ? am 则检索 cam, ram, jam 等。

(5) 浏览并打印检索结果

无论采用何种方式进行检索, 按回车键或 SEARCH 按钮就能显示命中结果一览表, 每个条目包括专利号和专利标题。用鼠标点击专利号, 便可查看专利的详细内容, 包括专利标题, 专利发明人, 专利受让人(公司企业), 申请号, 申请日期, 专利公布日期, 国际专利分类号, 美国专利分类号, 相关文献核查范围, 文摘和所有权限, 代理人或机构。也可以用鼠标点击右边 View Images 图框查看该专利的完整说明书(美国专利全文)。

(6) 订购专利复印件

根据需要, 可以订购某件专利的全文和图像资料。这项服务由 Optipat Inc. 提供。文献以硬拷贝方式邮寄或传真给你。可以通过邮寄或传真方式获得专利复印件, 方法如下。

① 从浏览专利详细内容中, 用鼠标点击“Order Patent”。

② 从检索结果一览表中, 点击专利号旁边小方框, 再点击一览表底部的“Order Documents”按钮即可。

16.10 会议联系方式

(1) 机构名录

世界科技与研究机构指南. 北京: 科学技术文献出版社, 1992.

F. Hodgson. Directory of Science Directories.

P. D. Dresser. Research Centers Directory, Bool Tower, Gale Research.. Inc.

International Research Centers Directory, 出版者同上。

Encyclopedia of Associations. 出版者同上 (样条 1)

(以上 Gale 公司的指南等均有多册, 应注意每册的地区、学科, 平均 2~3 年即补充 1 次)

Directory of Directories. Detroit: Gale Co. 现已改名为 Directories in Print, 1996.2v. (样条 2)

Directory of Technical and Scientific Directories. London: Longman Co. 1989 (包括名录 1400 种)

美国科技协会简介. 北京: 科学普及出版社, 1981

日本学术会议事务局, 全国学会协会总览, 大藏省印制局, 1976

日本科学技术厅, 全国试验研究机关名鉴ラティス株式会社

G. B. Henderson, S. P. A. Henderson. Directory of British Associations. CBD Research Ltd. (1980)

National Science Foundation; web: /www. nsf. gov/

University and college Education; web, http: //www. cs. fcu. edu/project/group/combined. ho/ist. Html

或由 Internet 直接查电话号: Phone Books:

Web: http: //canada 411 sympatico. Ca/

http: //www. 555-1212. Com/

http: //www. Infospace. Com/people. Html

http: //www. White page. Com/

http: //www. Whowhere. Com/phone

Postcode: (ZIP)

Web: http://www. Mal/pclookup. Html

http: //www. usps. gov/nosc/

团体名录也可由上节提出的会议录上查得, 或从 Engineering Index, Inc. 出版的 Engineering Index (EI), 数据库 ELCOMP 上查到作者及其单位, EI 有 corporate Index.

或查 Institute of Scientific Information (ISI) 编的 Science Citation Index (SCI) 查团体作者索引, 数据库为 SCISEARCH.

(2) 个人名录

International Directory of Research and Development Scientist. Philadelphia: Institute for Scientific Information. World Who's Who in Science. Chicago: A. N Marquis Co.

Chemical Age Directory and Who's Who. London: Benn Brothers. Co.

Chemical Who's Who. New York. Lewis Historical Publishing Co.

Addressbuch deutscher Chemiker. New York: Verlag Chemie.

此外可查 American Chemical Society, American Institute of Chemical Engineers. American Institute of (chemists) 等的 Membership List. 由 CA 的 Author Index 也可查到作者地址。也可查上节的 Internet 上的 Phone Book 及 ZIP.

The International Who's. Europa Pub. 1984...

T. C. Charchwell. Who's Who in Technology Today. Highland Park: Dick and Co. (vol. 3).

American Men and Women of Science. 20 th Edi. New York: Bowkers, 1997. 8v. BRS Dialog File 236 (收录超过十二万名科学家)。

16.11 商贸联系方式

(1) 各国公司名录及用户指南

世界公司名录

中国国际贸易促进会, 国外公司分类指南. 香港: 大公报及文化出版社

Information Handling Service (HIS). Master Catalogue Service (MCS). 本书收集 30 大类 28066 厂商。其中 A 部为 Vender Name Listing. B 部为 Brand/Trade Name, C 部为 Product Subject/Locator Listing.

Thomas Register of American Manufacturers. Ed. by Thomas Publishing Co. Inc. New York. 本书为年刊, 1 部为 Products and Service Section, 2 部为 Company Profile, 3 部为 Catalogue File section.

Dialog 数据库中 File 531 为 THOMAS REGISTER ONLINE, File 536 为 THAMAS NEW INDUSTRIAL PRODUCT.

DIALOG File 502 日本公司, 520 加拿大, 521 欧洲, 561、591 英国, 592 亚大公司。

Walter, I. Massay, T. Handbook of International Businesses. John-Wiley and Sons. Co. Ltd.

Jane's Major Company of Europe. London; Graham and Trotman. 4vol. 1995/1996

J. M. Stopford. The World Directory of Multinational Enterprises. McMillan Co. 1980

P. Wasserman, Directory of Corporate Affiliation. National Register Publishing Co. Inc. New York.

(2) 各国化工企业、商家名录

化学工业有关厂商

世界化工公司手册. 北京: 化学工业出版社, 1980 (包括 51 国, 1207 公司)

中国化工产销大全. 北京: 化学工业出版社, 1994 (包括境外某些化工企业驻华办事处)

化学工业对外经济交往手册. 北京: 化学工业出版社

化工产品价格手册. 辽宁省化工研究所, 1985 (此书包括国内外的价格, 虽出版时间较早, 仍有参考价值)

世界精细化工手册. 北京: 化工部科技情报所出版部

美国化工产品手册. 天津: 天津科技翻译出版公司, 1992

(以上中文书中有外商厂址, 书也易得)

Chemical Industry Directory and Who's Who. London; Chemical Age International.

Where to Buy Chemicals and Chemical Plant. London: Where to Buy Publishers.

The World Wide Chemical Directory. Industrial Chemical Directory. New York; W. A. Benjamin.

Ashford. Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals, Properties, Producers, Uses. London: Wavelength Publications 1994.

Chemical Manufacturers Electronic Directory. CD ROM (2000 公司, 50000 商品)。

(3) 化学试剂、生化、医疗等特种试剂及药品

以下介绍精细化工及试剂、药剂等目录。

Chemical Buyer's Guide. Berlin and New York: Walter & de Gruyter.

本书介绍全世界化学药品及厂商。第一卷为 Chemical Products Index, 列出 30 多万个品名, 每条有化学名、同名 (Synonym)、CAS 登记号 (RN), 无 CAS 号时给出临时号 Interim Number (IN)。第二卷为 Chemical Supplier's Directory 给出公司代码, 第三卷为 Chemical Address Book, 给出公司地址、通讯号码。第四卷为 Chemical Synonyms and Trade Names.

Chemical Sources, Ormond Beach. FL: Directory Publishing Co. Inc. 该书上册为美国产品, 下册为欧洲产品共约九万多种药品, 列出生产厂商 International Directory of Chemical Producers, Stanford Research Center (SRI).

Annal Buyer's Guide. London; Society of Chemical Industry.

Buyer's Guide. New York: McGraw-Hill Co.

Handbook of Commercial Organic Compounds. Washington, DC: Association of Organic Chemicals Manufacturers.

McGraw-Hill's Directory of Chemical and Producers. New York: McGraw-Hill Co.

OPD Chemical Buyer's Directory. New York: Chemical Market Reporter.

Merck Index. 12th Ed, Rahway. NJ: Merck and Co. Inc. Web <http://www.Merck.com> (并有光盘)

Aldrich's Catalogue. Aldrich Chemical Co.

POB 2060, Milwaukee WI 53201. US. Internet: aldrich@Sial.com.

Fluka Catalogne. Fluka AG CHG471 Bucks Switzerland OB260 Email: buchmain@msmail.Sial.com.

Sigma. Sigma Chemical Co. Saint Louis. MO POB14058, Email. <http://www.Sigma.Sial>.

(以上三种目录, 因三公司关系密切, 目录可直接向其北京办事处 POB4740 索取, 如回寄其 Business Reply 卡片, 则更方便)

Merck-Schluchart Manual-Product for Synthesis. E. Merck SA. Darmstadt. Telex 419308em. d. 该公司还出 UVASOL (Solvents for spectroscopy), SYNTHETICAL INFORMATION, 等 Brochures, 其中国代理人为捷成洋行 (Jebson & Co.) 可供批量特殊试剂。

其他公司发出的小册子或期刊, 有些也有参考价值, 如:

Aldrich Chemical Co.

Chemist and Analysts. J. J. Baker Co.

Dupont Magazine. , Intermediate Chemicals. E. I. Dupont de Nemours & Co.

Eastman Organic Chemical Bulletin. , Kodak Laboratory Chemical Bulletin Eastman Kodak Co.

由于药品品种繁多, Aldrich Co 与一些化学药品公司协作, 代理销售其产品, 如与 APL Engineered Material 组成 Aldrich-APL 公司 (AAPL) 并经销以下各公司的产品, 如 Arco Chemical Argonaut Casbolabs Inc. Detritch Inc. Dow Corning, DMS. Dupont, Eastman, Elf, Atochem North America Inc. Isotec Inc., Morton International, Voltaix Inc 等特殊材料或器材, 及小批量包装等, 由 <http://www.Sial.com/aldrich>, 可查到 ON-LINE CATALOG 软件。

因试剂等 (包括生化及医疗等特殊试剂) 发展较快, 有些指南性, 目录性书刊改出电子版, 如: Industrial Chemical Additives CDROM, Chemical Manufacturers Electronic Directory of Trade Name Product., Specialty Chemicals Electronic Source Book. 这些电子版便于加入新材料, 一般比印刷成本书的原版增加 20% ~ 40% 新材料。

数据库 CHEMNAME (Lockhead Information Service)

CHEMLINE (National Library of Medicine)

CAMATERIALS (Chemical Abstracts Service)

(4) 实验室装备部件等

实验室仪器与化学、生化、医疗试剂密切相关, 有些目录如 Sigma, Aldrich, Fluka 等出版的目录中均包括 Techware 部分列出与之有关的实验件器皿、部件、材料、中小型仪器等。近年来又出版了 Sigma - Aldrich Techware, Laboratory Equipments and Suppliers. 此目录末附有厂商名、商标。

通用实验室设备购置指南可查找:

Laboratory Buyers Guide Edition. American Laboratory, International Communications, Fairfield. CT.

Laboratory Guide, Analytical Chemistry. Washington DC: American Chemical Society.

Science Guide to Scientific Instruments. Washington DC: American Associations for Advancement of Science.

有些专书中也列出按其内容、工作中所需仪器、药品供应商的简要目录, 如在 Vogel's Textbook of Organic Chemistry, 4th Ed. 1978. Longman Co. London and New York, pxxxv 中列出了常用仪器厂商名录。分析化学中遇到微量操作和微量分析时所用仪器无专业厂商可参阅 T. S. Ma & V. Horak: Microscale Manipulation in Chemistry. New York: John-Wiley & Sons. Co. 1976. p433. 列出的 "Supply Houses and Manufacturers of Microchemical Apparatus", 以便分别购买。

色谱分析专用器材及附件配件较多, 销量较大, 竞争激烈, 如美商惠普公司 Hewlett and Packard Co 及 Waters Associates Inc. 均在北京设有办事处, 后者由保税区供货, 并经销其他公司产品, 还可由 www.Waters.com 直接提出咨询版务。很多大厂商发行期刊如 Hewlett Packard Journal, Perkin-Elmer News, Technical Journal (Leeds and Nosthrop) 等, 大型仪器无厂商联合目录, 需直接向有关公司索取目录及样本。取样本应仔细研究比较和向专业人员咨询。

Uniar 下属的 UWR Scientific Catalogue Inc. 编有中小型的实验室设备联合目录, VWR 的对外部 (International) 在 San Francisco. CF 94119. P3200, 但年代较早 (1980), 最新产品未包括在内。

(5) 精细化工产品

除因化学试剂及稀少化学品专列于上节外, 本节列出一些收罗较多, 有一定权威性, 在国内易得的出版物。

医药: (下列目录不包括药典类)

国外药品商品名辞典, 北京: 中国医药科技出版社, 1995 (内容包括商品名与 International Nonproprietary Name of Pharmaceutics Substances, INN, 对照, 有译名及商品名, 但无地址。包括商品名 43600 个)。

Pharm Index.. Portland, OR: PHARM INDEX.

American Drug Index. Philadelphia, PA: J. B. Lippincott Co.

Buyer's Guide. London: Chemist and Druggist.

Modern Drug Encyclopedia and Therapeutic Index. New York: Drug Publications.

A. Kleemann. Pharmazeutische Werkstoffe. Stuttgart: Georg Thieme Verlag. 1982. Erg. 1982-7.

E. E. J. Marler. Pharmacological and Chemical Synonym. Amsterdam: Excerpta Medica. 1978

RINGDOC. (Derwent Publications Ltd.) 数据库 (凡名称全用大写字母, 即表示数据库, 下同)

农药:

C. Tomlin The Pesticide Manual. 10th Ed. BCPC Publishers UK.

Herbicide Handbook, Weed Science Society of America. 1974

AGRICOLA. (US. Department of Agriculture).

农药ハンドブック日本植物协会, 1981

助剂类:

M. Ash & I. Ash. Handbook of Industrial Additives. New York: VCH. Publishers. CD ROM & nd Ed. (商品名-40000种, 同名18000种)

M. Ash, I. Ash. Handbook of Pharmaceutical Additives. Brookfield VT: Gower Publishing Co. 1996

M. Ash, I. Ash. Handbook of Food Additives. Brookfield VT: Gower Publishing. Co. 1995

M. Ash and I. Ash. Handbook of Industrial Surfactants. Hunts UK: Gower Technical Press. 1993

(6) 高分子材料类

高分子材料较多, 学科、技术也是涉及多方面的, 出版物很多。以下仅从商品供应方面, 选一些近年的收罗较广的列出如下:

M. Ash and I. Ash. Handbook of Plastic Compounds, Elastomers and Resins; An International Guide by Category Trade Name and Suppliers. New York: VCH Publishers, 1992

E. W. Flick. Plastic Additives: An International Guide, Park Ridge: Noyes Publishers.

Index of Polymer Trade Name. Steinplatz Fach-Information Zentrum. 1987

H. Saecting. International Plastic Handbook. Hanser Publisher. 1983 (塑料及半成品商标注册情况)

Modern Plastics Encyclopedia with Buyer's Guide Heightstown NJ. Modern Plastics International. (为该刊物的年刊, 包括商品目录, 协会和团体指南, 厂商名录包含助剂、原材料、加工机构等)

查找高分子材料如橡胶、合成纤维、粘合剂、涂料、辅料等品种时, 因商品名及商标很多, 除查相应的手册、指南外, 建议查以下数据库: Chemical Abstract Service 的 CA-FILES, CA PS & T, CA MATERIALS 及 EICOMP (Engineering Index End), RAPRA (Rubber & Plastics Research Association in Great Britain), WORLDTEXC Shirley Institute, UK)

(7) 化工装置、设备(小型)及零部件咨询修配和其他服务

提供中小型装备及各种技术服务的刊物有 Processing, Plant Service 等, 可分别向 Plant Services, Processing POB 530 Itasca IC, Fax 2-644-0151, 312-642-7892 索取, 可得免费寄赠 Plant Services 包括: 电气设备, 电机, 泵及压缩机, 自动化设备, 工具及机床, 空调及通风系统, 管道, 阀门支架, 清洗设备, 接地设备及配件, 涂装, 润滑, 起重, 叉车, 锅炉管理仪表安装等, Processing 中包括泵, 阀门, 仪表管道系统, 物料操作系统, 电机及控制系统, 过滤及分离设备, 防腐, 防治污染危险品操作等, 服务方式可能为咨询, 代订购直接供货等, 并提供新产品及设备的信息。

化工机构、机电设备、仪表控制等可查找按各类制造商提供目录或样本考虑交涉。因专业生产化工设备的厂商不太多, 面机电、仪表制造商产品供应各个行业, 因此查找目录样本, 比较价格可能是很繁重的工作。以下仅列出一般性的目录和指南。

Chemical Engineering Catalogue. New York: Reinhold Publishing Co.

Chemical Engineering, Inventory Issue. New York: McGraw-Hill Book Co.

HR Chemical Industries End-user Buyer's Guide 香港代理: American Industrial Report Ltd. 有繁多的分类目录, 有汉语注译, 为赠送品, 广告汇编 (译为国际工业导报, 化学工业用户购货指南)。

(8) 商标及其他应注意事项

应注意商标 (Trade Mark) 与登记商标 (Registered T. M. 这一般由各国的商标局或专利局办理), 而 Trade Name (商品名) 与同义名 (Synonym) 及所谓授权的商品名 (Appropriated T. M.) 也不同, 有时因某些原因而不易分清, 引起法律纠纷。以下几种汇编材料可供检索。

D. I. Cooke & W. I Cooke. Gardner's Chemical Synonyms and Trade Names. Boca Roton. FL: CRC Press Inc. (列出 41000 化合物)

M. Ash & I. Ash. Thesaurus of Chemical Product Arnold. 1992. Chemical to Trade Name, V2 Trade Name Chemical Name. 包括 6000 多项, 有厂址, CAS Number RETCS NO 等。略及注质及用途。

数据库可查 CHEMDEX (System Development Corp Search Service), 有 CAS. RN, CA 命名, 分子结构式等并给出同义名, 也可查出商品名。由 CHEMLINE (National Library of Medicine) 为 TOXLINE 的化合物字典, 可查其化学命名同义名, 商品名分子式 CASTN, Wiswesser Line Notation, Rings TSCA number 及类似的 (但无 Wiswesser 式及 TSCA 号) 的 CHEMNAME (Lockhead Information Service)。

对美国商标可查 Web 的 US. Patent and Trade Mark Office 的网址, <http://www.Cvfn.Org./business/bas/trade.html>; <http://www.fplc.edutfield/tradmk.htm>; <http://www.com/trademark2.html>; <http://www.uspto.gov/offices/tac/doc/basic/>。

化工行清, 为求得快速报道, 可查:

Chemical web Market & Technology. (Chem. Connet-Betacyte, <http://www.Chemiconnecy.com/cwmt.Shuml> (以 E-mail 形式出版)

Chemical weekl, <http://www.Chemweek.com/index.Html>.

STN 系统: 由三个科技信息中心组成即 FIZ (Fachinformation Zentrum Karlsruhe), 网址为: <http://www.Fiz-karlsruhe.De> 及美国 CAS, <http://inf.Cas.Org/ONLINE/outline.Html> 日本 JICST (Japan Information Center of Science and Technology) <http://www.Jicst.Go.Jp./www/ServicesGuide95-e/stu hfml>. 由该网 (STN) 可查到 CBNB (化工行业数据库) CIN (化工行业大事), CSCHEM (世界化工产品目录) CSCORP (厂商目录) PROMT (Predicasts Overviews of Market and Technology., 包括在 PTS 中为 Predicasts, Inc, 的数据库)。

利用搜索引擎 Infoseek 也可搜索出化工新闻及各种资料。

报刊有 Chemical Market Reporter, Chemical and Engineering News, European Chemical News.

有些国内报纸在 Internet 上可读到, 如: New York Times, (<http://www.Nytimes.Com/>) 及日经系统的 Nikkei Net (<http://www.Nikkei.co.jp/cnews/>) 及路透社的 Reutos News (<http://www.senters.com/reutersnews/>).

参 考 文 献

- 1 穆安民. 科技文献检索实用教程. 重庆: 重庆大学出版社, 1996
- 2 余向春, 许家琪, 邹荫生. 化学化工文献检索与利用. 大连: 大连理工大学出版社, 1990
- 3 黄秀莲, 朱月兰. 科技文献检索与利用指南. 上海: 华东理工大学出版社, 1996
- 4 孙济庆, 杨永厚. 新编化学化工信息检索. 上海: 华东理工大学出版社, 1995
- 5 孙济庆等. 计算机通信与信息检索. 上海: 华东理工大学出版社, 1997
- 6 徐鹏等. 电子信息检索教程 (内部). 武汉: 武汉化工学院图书馆, 1999
- 7 李秋实. 如何在网上免费检索并获取美国专利全文. 情报科学, 1999, V. 17 No. 6
- 8 胡庚申. 怎样参加国际性科技会议, 附会议实用英语. 北京: 科学出版社, 1987
- 9 维嘉. 国际化工商务手册. 北京: 化学工业出版社, 1997
- 10 世界科技与研究机构指南. 北京: 科学技术文献出版社, 1992
- 11 中国国际贸易促进会. 国外公司分类指导. 香港: 香港大公报及文化出版社
- 12 世界化工公司手册. 北京: 化学工业出版社, 1980
- 13 化学工业对外经济交流手册. 北京: 化学工业出版社, 1990

第 17 章 化学前沿

17.1 声化学

所谓声化学,是指利用超声来加速化学反应,提高化学产率的一门新兴的交叉学科。声化学反应是通过声空化过程进行的。声空化把声场能量集中起来,然后伴随空化泡崩溃而在极小空间内将其释放出来,使之在正常温度与压力的液体环境中产生异乎寻常的高温(高于 5000K)和高压(高于 $5 \times 10^7 \text{Pa}$),形成所谓“热点”,可以广泛开辟化学反应通道,骤增化学反应速度。

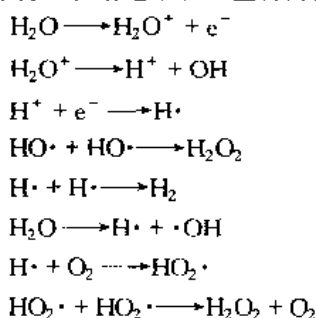
声空化已是目前化学研究的前沿之一。它的发展正在国际范围内引起化学学术界的重视。声化学技术在生产上可望首先为农药、合成药物、塑料和微电子器件等工业带来重大变革,因此正受到化工生产行业的极大关注。

17.1.1 声物理化学效应^[1-7]

17.1.1.1 声化学效应

如上所述,空化泡形成后会在极短时间内(ns)崩溃,导致在微区内产生上千度的高温和数百大气压的高能环境,引起分子离子化,产生自由基,进而引起一系列化学变化。

在水介质中,有氧存在时,声可以使水分子发射电子,产生自由基:



这些自由基均已通过实验得到证实。

影响声化学效应的因素见表 17.1。

表 17.1 声化学效应与相关参数关系

参 数	物 理 性 质	效 应	参 数	物 理 性 质	效 应
声频率	崩溃时间	共振泡的尺寸	环境/气体	化学反应性	崩溃强度
声强度	反应区大小	单位体积空化泡数目		气体溶解度	微泡中气体含量
水体温度	液体蒸气压	崩溃强度、微泡中气体含量		多方指数	崩溃强度
	热活化	提高次级反应速率	液体的选择	蒸气压	崩溃强度
静压力	总压力	崩溃强度		表面张力	瞬态空化阈值
	气压溶解度	微泡中气体的含量		粘度	瞬态空化阈值
环境气体	热导	崩溃强度		化学反应性	初级或次级声化学

17.1.1.2 声物理效应

① 声致发光 (sonoluminescence) 在空化泡崩溃时,会发射出可见光和紫外光,可用照相板或光电倍增器等图像强化技术测出。目前有两种理论:一是 Nathanson 提出的放电理论,即在空化泡生成时,腔壁带上相反符号电荷,在放电时发光;二是热点理论,即空化泡内高温引起蒸气和气体混合物热离解,当自由基或离子复合时而发光。

② 声电效应 在多孔薄膜两边介质中装上电极,在一边以声作用,两边会产生声诱的交变电压。

③ 机械作用 在声作用下,由于产生冲击波和微射流,将提高传热与传质速率,破坏固体表面氧化层,露出新鲜表面,也可使不相溶液体产生乳化。

17.1.2 声化学体系

声化学研究范围广泛,大致可分为两大类。

17.1.2.1 水溶液声化学

水溶液声化学研究得最早,也最为深入,首先是水的声解,而后进行次级反应。已研究的体系见表 17.2。

表 17.2 水溶液的声化学

作用物	主要产物	作用物	主要产物
气体		$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	Br^- 、 C_2H_2
O_2	H_2O_2 、 O_2	马来酸 + Br_2	富马酸
N_2	HNO_2 、 HNO_3 、 NH_2OH 、 NH_3	CS_2	S_8 、 H_2S
$\text{N}_2 + \text{H}_2$	NH_3	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SO}$ 、聚合物
$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	HCHO	RCHO	CO 、 CH_4 、 C_2H_4 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 、 RCO_2H
$\text{N}_2 + (\text{CO}, \text{CH}_4 \text{ 或 } \text{HCHO})$	氨基酸	HCO_2^-	CO_2
无机物		$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$	HCN 、 C_2H_2 、 C_4H_2
Br^- 、 Cl^-	Br_2 、 Cl_2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$
Ce^{4+}	Ce^{3+}	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{Co}^{2+} + \text{N}_3^-$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	C_2H_2
Fe^{2+}	Fe^{3+}	RCO_2H	CO 、 CH_4
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	Fe^{2+}	RCO_2R^1	RCO_2H 、 R^1OH
H_2S	$\text{H}_2 + \text{S}_8$	RCH_2NH_2	H_2 、 CH_4 、 NH_3 、 RCHO 、 RCH_2OH
I^-	I_3^-	$(\text{CH}_2\text{NH}_4)_2$	NH_3
MnO_4^-	MnO_2	胸腺嘧啶	羟基化产物
NO_3^-	NO_2^-	尿嘧啶	羟基化产物
OsO_4	OsO_2	各种氨基酸	H_2 、 CO 、 NH_3 、 RNH_2 、 HCHO
PO_4^{3-}	PO_4^{2-}	半胱氨酸	胱氨酸
Ti^+	Ti^{3+}	高分子	
有机物		$\text{C}_6\text{H}_6\text{CHCH}_2$	聚合物
CCl_4	Cl_2 、 CO_2 、 HCl 、 C_2Cl_6 、 HOCl	$\text{H}_2\text{CCH}(\text{CONH}_2)$	聚合物
CH_3I	CH_4 、 I_2 、 CH_3OH 、 HI 、 C_2H_6	$\text{H}_2\text{CC}(\text{CH}_3)(\text{COH}_2)$	聚合物
R_2CHCl	R_2CHOH 、 HCl	高聚物	高解产物
$\text{Cl}_3\text{CCH}(\text{OH})_2$	HCl		

17.1.2.2 非水溶液声化学

近年来人们对非水溶液的声化学做了大量的研究工作,在非水介质中,溶剂蒸汽压较高,从而大大降低了空化泡崩溃强度。用自由基俘获技术已证实,如果环境温度足够低,有机液体在空化泡作用下产生均裂。烷烃声解与在高温下的热解相似,产生 H_2 、 CH_4 、1-烯烃和乙炔。正确选择溶剂和实验温度,将使非水介质降解速度十分缓慢,这就提供了观测其中的溶解物质的初级化学反应,而不是与溶剂碎片的次级反应。在水溶液中,次级反应带来的复杂性往往难以解释声化学的结果。预计低挥发性有机液体声化学将有更多 and 更深入层次的研究,这对于非水溶液体系的动力学研究具有重要的意义。

17.1.3 声化学应用

17.1.3.1 声化学合成反应

合成化学主要利用声波空化效应。在介质的微区和极短的时间 (ns) 内,产生高温高压的高能环境,强冲击波和微射流,空化泡充电放电、发光等,进而引起热离解、分子离子化、自由基,导致一系列化学变化。声对化学反应作用的特点是:加速反应的进行,减小反应步骤,不需其他添加剂就可能引发反应,减少诱导期和改变反应途径,条件温和,因此,在合成化学上显示出巨大潜力。

声化学反应可以分为四种基本类型^[8]。

① 有金属表面参与的反应 如金属作为试剂在反应中消耗,或金属作为催化剂便属于此类。电镜研究显示出在空化作用和伴随溶剂对金属表面的微射流,使金属表面而不断更新,增加有效的反应面积。

② 有粉末状物质参与的反应 对金属或非金属粉末,超声剥蚀起粉碎作用,粒子尺寸变小和使表面活化,有可能用声替代相转移催化剂 (PTC) 作为促进固-液多相反应的一种新手段。

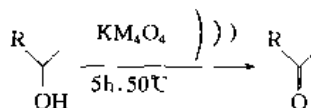
③ 乳化反应 声可以使两个不相混溶的液体乳化,增加物种的反应区域。同样,声也可以替代 PTC。实验显示,PTC 和声结合效果更好。

④ 均相反应 空化泡不是真空,它含有溶剂和其他物种的蒸气。在空化泡塌陷后的高能环境中,产生自由基或卡宾类物种,强冲击波可以使溶剂结构改变,通过改变反应物种的溶剂化作用而影响反应性能。

声对化学过程的作用表现为:改变反应途径,加速反应,引发反应,减少反应步骤等。而且利用超声波进行反应往往产率提高,条件温和,为合成化学提供了新的方法和技术。

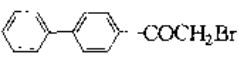
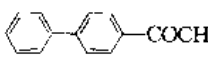
(1) 氧化反应 (见表 17.3)

醇在苯或环己烷中用 KMnO_4 氧化为酮:



与搅拌相比,辛酮 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$) 的产率由 2.6% 提高到 92.8%。

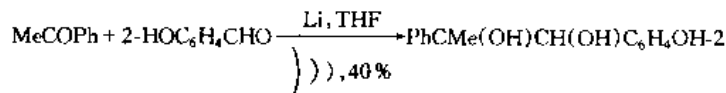
表 17.3 超声下的氧化反应^[9-11]

反应物	产物	反应条件	收率, %
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	KMnO_4 , 己烷, 搅拌 5h	2
		KMnO_4 , 己烷, 超声波辐射 5h	92
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}-\text{CH}_2\text{OH}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}-\text{CH}_2\text{ONO}_2$	60% HNO_3 , 室温, 搅拌 12h	100
	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}-\text{COOH}$	60% HNO_3 , 室温, 超声波辐射 20min	100
$\text{Ph}_2\text{CH}-\text{Br}$	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$	溴代物: NaOCl (摩尔比) = 1:20, 超声波辐射 2h	93
		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}_2$, 搅拌 7h	48
		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}_2$, 超声波辐射 1h	88

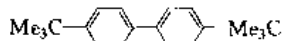
(2) 还原反应^[12-15]

有机还原反应中很多都采用金属或其他固体催化剂,超声波对这类反应的促进作用是明显的,尤其对某些大规模工业生产中的还原反应(如黄豆油和葵花油的催化氢化)优点更明显。

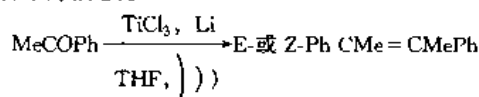
超声波作用下芳香族羰基化合物在不同的条件下被还原。如在 THF 中金属锂存在下的还原:



在此条件下加入催化剂量的电子转移剂如下:

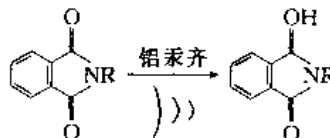


则使芳香酮等直接还原成芳香烷烃。若有低价钽的辅助,则可进行脱氧还原和二聚化。溶剂若由 THF 换成二甲氧基乙烷,反应则被阻止到频那醇阶段。

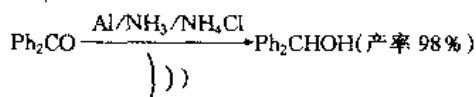
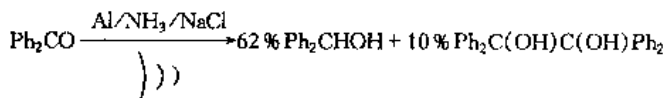


(E/Z = 1/3, 87%)

此外用高强度的超声辐射分散的汞齐也是很好的金属还原剂。由于增加了固液相间的物质传递,从而使反应速度加快,产率提高到 69%~94%^[8]。

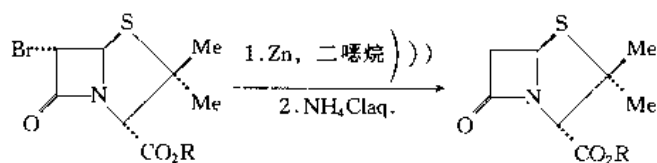


Sato 等研究了超声波作用下用 Al/NH_3 /无机卤化物把芳香羰基化合物还原成单羟基醇和频那醇的反应。有趣的是不同的无机卤化物可选择性地合成单羟基醇或频那醇。



对氯苯甲醛在此条件下不被还原。

又如 6-溴青霉素酯与锌在超声波作用下脱溴可得到很高产率的青霉素酯^[12]。



这比通常所使用的脱溴试剂或 Pd-C/H₂ 要清洁、有效得多，而且便宜。

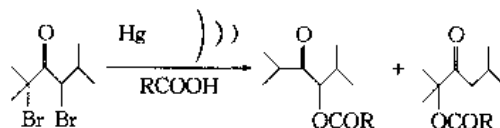
表 17.4 列出某些还原反应实例。

表 17.4 超声波促进下的还原反应

反应物	产物	反应条件	收率, %
		H ₃ B·SMc ₂ , THF, 25℃, 24h	98
		H ₃ B·SMc ₂ , THF, 25℃, 超声波辐射 1h	98
		Al-Hg, THF-H ₂ O, 超声波辐射	69
		Zn-NiCl ₂ (9:1), EtOH-H ₂ O (1:1), 室温, 超声波辐射 2.5h	97
		H ₂ , Pd/C, MeOH/AcOH, 超声波辐射	43
		Zn/HOAc, 15℃, 超声波辐射 15min	100 5α:5β = 0.8:1

(3) 脱卤反应

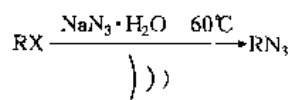
在 HAC 中超声分散汞的乳液使 α, α'-二溴酮脱溴生成 α-乙酰基酮:



在下面的反应中^[16], 如果使用常规方法, 需要 18-冠-6 存在, 反应 3 天以上, 收率只有 35%~70%; 而用超声波方法, 不需使用冠醚, 反应 2~4h, 收率可达 80% 以上。

(4) 取代反应 (见表 17.5)

由烷基卤化物和叠氮化钠水溶液制备叠氮化物:



当 R 为烷基、炔丙基、丙烯基时, 产率分别为 20%、60% 和 91%。

一个有趣的反应是苄溴与甲苯和 KCN 在 Al₂O₃ 作用下的反应, 如用机械搅拌得到的是 83% 的付-克取代

产物, 而用超声波辐射则得到 76% 的氰基取代产物, 这里似乎存在着一个“化学开关”。

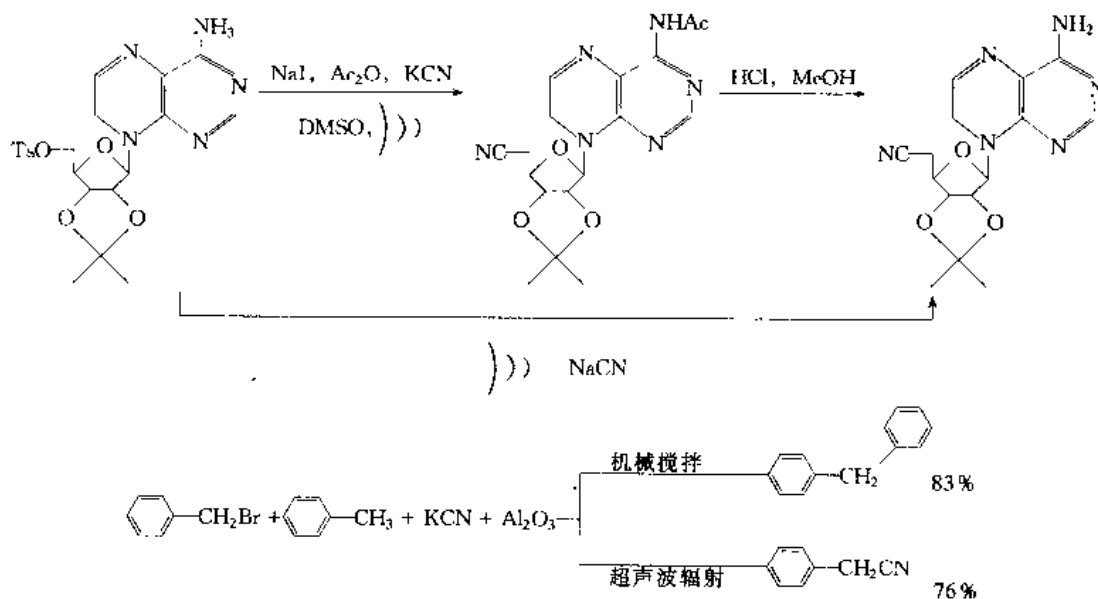
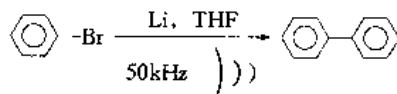


表 17.5 超声波促进下的取代反应^[17~19]

反应物	产物	反应条件	收率, %
PhCH ₂ Br + KCN	PhCH ₂ CN	H ₂ O/KCN = 0.61, 甲苯, 搅拌 24h	55
		H ₂ O/KCN = 0.6, 甲苯, 超声波辐射, 6h	68
RCOCl + KCN	RCOCN	乙腈, 50℃, 超声波辐射	70~85
n-CH ₃ (CH ₂) ₃ Br + KSCN	CH ₃ (CH ₂) ₃ SCN	四丁基溴化铵, 放置 6h	29
		四丁基溴化铵, 搅拌 6h	43
		四丁基溴化铵, 超声波辐射 6h	62
PhC≡CCl + PhSO ₂ H + CuCO ₃	PhC≡SO ₂ Ph	超声波辐射	73
p-NO ₂ C ₆ H ₄ Cl + PhOH	p-NO ₂ C ₆ H ₄ OPh	Bu ₄ NBr, K ₂ CO ₃ , 超声波辐射	53.7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Ph}-\text{CCl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{OAc} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Zn(OAc) ₂ , (n-C ₈ H ₁₇) ₄ NBr, 25℃, 超声波辐射 常规方法	65 易消除

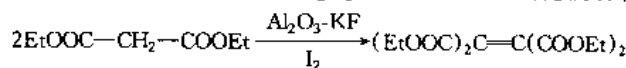
(5) 偶联反应

溴苯在 THF 中由超声作用发生偶联反应生成联苯:



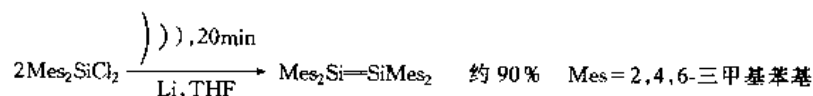
若无超声作用则不反应。

超声波也能大大促进碘对活泼亚甲基化合物在 Al₂O₃-KF 催化下的氧化偶合, 如:



收率可从 65% 提高到 86%^[20]。

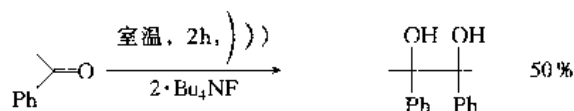
另外, 如氯硅烷的偶合^[21]



在没有超声波的情况下反应是不能发生的。

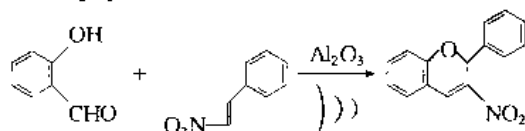
α-不饱和酮的偶合通常得到的是混合物, 但在超声波的作用下用 Zn 和三甲基氯硅烷反应, 然后与 Bu₄NF 一起水解可得到较高产率的片呐醇^[22]。



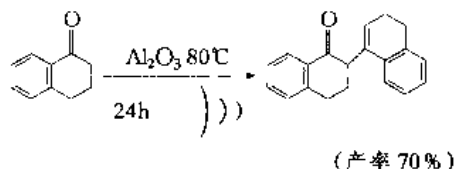


(6) 缩合反应

水杨醛与 β -硝基苯乙烯在碱性 Al_2O_3 存在下缩合:

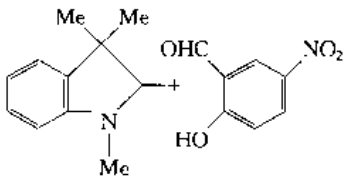
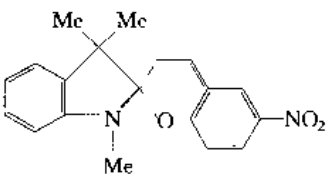

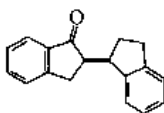
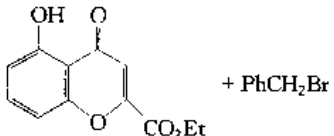
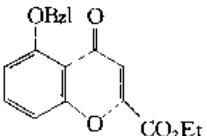
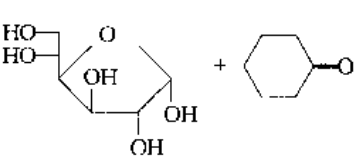
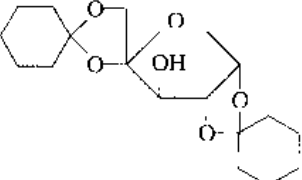
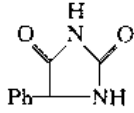


用超声可加快反应速度, 也可以提高酮的二聚反应的速度和产率:



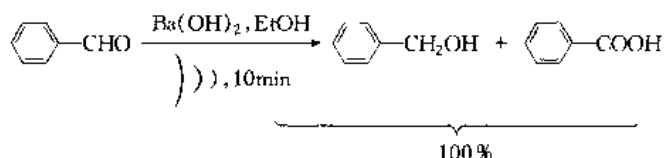
其他的缩合反应见表 17.6。

表 17.6 超声波在缩合反应中的应用^[23]

反 应 物	产 物	反 应 条 件	收 率, %
		传统方法, 7 天 超声波辐射 15min	60 91
		Al_2O_3 , 环己烷, 80°C , 超声波辐射 24h	90
$\text{EtCOOH} + \text{PhX}$	EtCOOPh	KOH , 聚乙二醇, 超 声波辐射 2h, 机械搅拌 2h	80 44
		<i>N</i> -甲基吡咯啉酮, 65°C , 105min <i>N</i> -甲基吡咯啉酮, 65°C , 超声波辐射 60min	48 79
		搅拌 12h 超声波辐射 0.75h	43 75
$\text{PhCHO} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NaCN}$		25°C , 4~10 天 45°C , 超声波辐射 3h	20 73.6

(7) 歧化反应

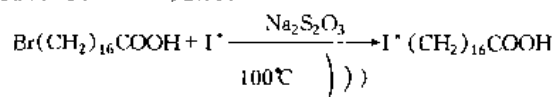
Cannizzaro 反应^[24]



在没有超声波时, 同样条件下反应不能发生。

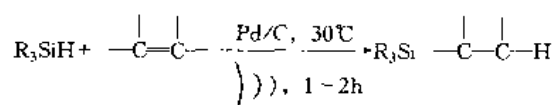
(8) 交换反应^[25]

溴代十七酸与同位素 I^* 交换, 仅 20min 完成:



(9) 氢硅化反应^[25]

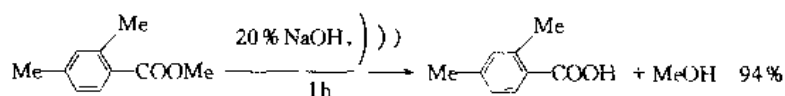
在硅化学中, 令人最感兴趣的是氢硅化反应, 即把 Si-H 基加到炔烃或烯烃上, 使碳和硅发生键合。这是一个很重要的工业过程。通常采用 Pt 催化, $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 和 $0.3 \sim 0.8\text{MPa}$ 。但在超声作用下, 101.33kPa 和 30°C 就可反应, 产率 $30\% \sim 94\%$:



R 为 Et, Ph, EtO, Cl。

(10) 水解反应

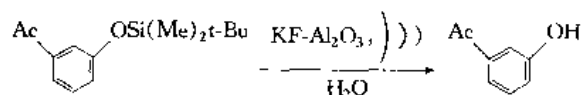
① 酯的水解 超声波能促进羧酸酯的水解, 例如^[26]:



而传统法回流 1.5h 产率只有 15%。

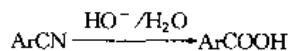
在工业上一些很重要的物质, 如甘油酯、菜油和羊毛蜡的皂化反应都能被超声波显著加速, 这些多相反应可在比通常所使用的温度低得多的温度下进行, 这样可以避免高温反应中出现的变色。

② 酚羟基的脱保护^[27] 特丁基二甲硅基是酚羟基的一个最有用的保护基, 但它现有的几种脱保护体系均存在这样或那样的缺点, 如在超声波作用下用 $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ 体系可得到很好的效果。例如:



使用 3 倍质量的 KF -酸性 Al_2O_3 , 以乙腈作溶剂室温反应 48h, 收率为 82%, 而将 Al_2O_3 改为碱性后同样条件下用超声波辐射 45min, 收率即可达到 81%。

③ 腈的水解^[28] 在下列腈的水解中, 超声波的使用不仅可以提高收率, 而且可以避免使用相转移催化剂。



如 Ar 为萘基时, 回流搅拌 6h 收率为 63%, 而将搅拌改为超声波辐射后收率可提高到 98%。

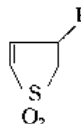
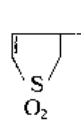


(11) 加成反应^[23]

加成反应实例见表 17.7。

表 17.7 超声波在加成反应中的应用

反应物	产物	反应条件	收率, %
$\text{H} \quad \text{Ph}$ $\diagdown \quad \diagup$ $\text{C}=\text{C}$ $\diagup \quad \diagdown$ $\text{Ph} \quad \text{H}$	Br $\text{PhCH}-\text{CHPh}$ Br	四丁基溴化铵, 50kHz 超声波辐射, 2h 四丁基溴化铵, 搅拌 11.7h	98 78

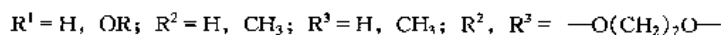
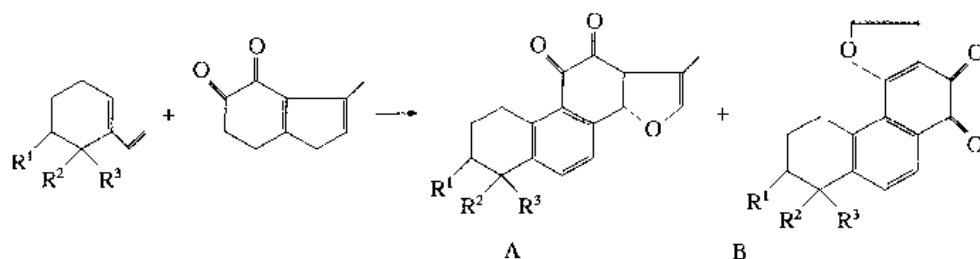
续表

反应物	产物	反应条件	收率, %
 + Me ₂ CO		THF, Zn-Ag, 回流 THF, Zn-Ag, 室温, 超声波辐射	33.4 88.9
PhCHO + BrCH ₂ COOEt	PhCH(OH)CH ₂ COOEt	25~30℃, 活化 Zn 粉, I ₂ , 超声波辐射 5min 传统方法, 12h	98 61
CH ₂ =CH-CN + CH ₃ (CH ₂) ₁₃ OH	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ O(CH ₂) ₂ CN	搅拌, 2h 超声波辐射, 2h	0 91.4
		NaCN/PhSO ₂ Cl, 甲苯/H ₂ O, 超声波辐射 NaCN/PhSO ₂ Cl, 甲苯/H ₂ O, 搅拌	94 40

(12) 环加成反应

环加成反应是一类生成环状化合物的协同反应, 可用来把较小分子组合成具有指定构型的碳环, 在有机合成化学中占有突出的地位。

Diels-Alder 反应是二烯化合物与亲二烯化合物(如烯烃、炔烃等)之间所进行的环加成、并生成环状化合物的反应。不仅用于环己烯衍生物的合成, 还可用于多种杂环化合物的合成。在一般的无声化学反应方法中, 对于高温高压敏感的化合物, 会给操作带来困难, 并且还会影响反应的产率。然而, 采用超声化学方法则不会存在这样的问题, 超声 Diels-Alder 反应可以在较温和的条件下顺利进行, 而且反应产率和空间定向选择性都可大大提高^[29]。



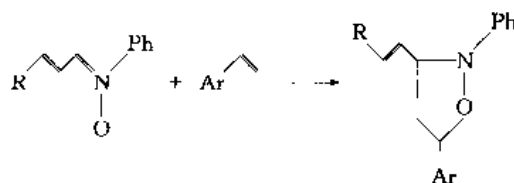
其中当 R¹、R² 和 R³ 均为 H 时, 这一反应在不同条件下的结果见表 17.8。

表 17.8 不同反应条件下, 环加成反应的结果

溶剂	反应条件	反应时间 h	产率, %	
			A	B
苯	回流	2	30	15
苯	11.22 kg/cm ²	2	58	9
无)))	2	59	7

由此可见, 超声波应用于有机化学中不仅可代替通常的高温反应, 可提高反应的选择性, 而且可以代替高压化学反应。无疑, 超声波的作用会使化学反应和生产更安全、更节省能源, 将会获得很好的经济效益和社会效益, 具有十分广泛的潜在应用前景。

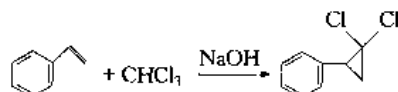
环加成反应中的另一种重要反应就是 1,3-偶极加成反应, 它广泛用于合成各种五元杂环化合物。1,3-偶极加成反应在超声化学条件下会变得更加容易, 而且产率也很好。例加^[13]:



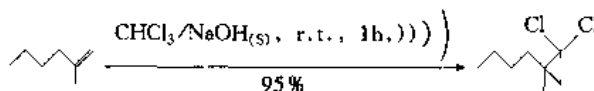
Ar	反应条件	反应时间, h	产率, %	Ar	反应条件	反应时间, h	产率, %
a Ph)))	34	80	b 4-Cl-C ₆ H ₄)))	24	75
a Ph		1	81	b 4-Cl-C ₆ H ₄		1	75

从这个例子可以看出:要得到相同产率,超声1,3-偶极环加成反应所需要的时间要比通常的无声条件下的反应时间大大缩短。

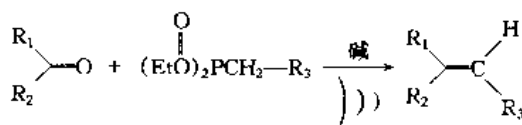
除了超声 Diels-Alder 反应和1,3-偶极加成反应以外,不少作者还对在超声条件下的卡宾对重键化合物的加成反应进行了大量的研究。Regen 和 Singh 研究了卡宾与苯乙烯的无声反应和超声反应^[30]:



其结果是上述反应在同时采用搅拌和超声波辐射时,1h内反应即可完成,产率达96%,而单独长时间搅拌或用超声波进行辐射时,产率均很低,在35%左右。但2-甲基己烯在超声波的作用下与卡宾反应,却无需搅拌,反应1h后就可以得到95%的产率^[14]:

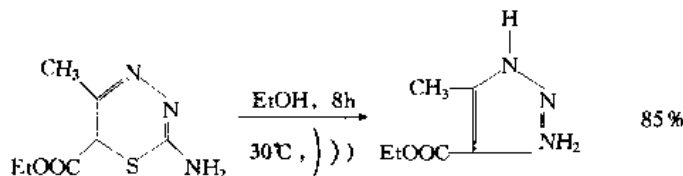


(13) Wittig-Horner 反应



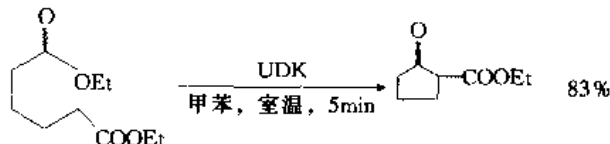
(14) 重排反应

在下而的脱硫反应中,即使是在易挥发的溶剂,如乙醇中,以及使用低能量的超声波清洗器作为超声源,反应也能充分地进行^[31]。



(15) 胶粒钾的制备

许多有价值的有机合成都要使用到碱金属,使用中常常选用不同的介质将其分散为如沙粒大小的颗粒,或者将其吸附在 Al₂O₃、SiO₂、木炭或石墨上,需要时间长且不安全,Lucas 等用超声波技术取得了胶粒钾,并用于 Dieckman 缩合。具体方法是在氩气保护下于 100℃ 左右用超声波辐射置于干甲苯或二甲苯中的钾,银蓝色迅速出现,几分钟后碎钾片即消失,便可得到精细的悬浮于溶剂中的钾,当把胶粒钾在室温下加到含有辛酸二乙酯的甲苯溶液中时,几分钟内蓝色消失,得到 83% 的 2-氧代环戊烷羧酸乙酯。

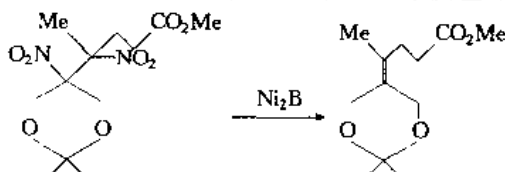


(16) 开环反应

把溶于甲苯的环了碘滴入被超声波分散的金属钾 (UDK) 中,移去超声波浴,用 MeI 加成可得 MeO₂S(CH₂)₃CH₃。

(17) 消去反应

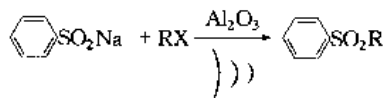
对于以下反应,超声波作用不仅明显提高了产率而且大大缩短了反应时间。



传统方法是,在苯中回流 10~12h 产率 15%;超声波作用下,以甲醇为溶剂反应 15min 产率即达 92%。

(18) 包含无机固体的反应

Ando 等发现包含无机固体的有机溶剂里,超声波可大大加速反应。在用 KMnO_4 氧化、 MnO_2 活化、对 Me_3CBr 的硫氰化以及在芳香亲电和脂肪类亲核取代的转换反应中,超声波使反应具有特殊选择性。这可能由于以下三个原因:a. 增大固体表面活性区域;b. 清除固体表面杂质;c. 加速固体试剂与无机载体间作用。对于标准的干反应——以无机固体为介质的无溶剂反应,超声波亦有促进作用,如 Villemin 报道了以 Al_2O_3 为无机载体的干反应,当 R 为 $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2$ 时,产率高达 99%。



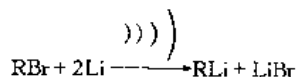
(19) 无机合成

Chmilenko 研究了 U(IV) 和 U(VI) 在 HNO_3 中的声氧化还原反应。在超声作用下, U(IV) 在 0.1~1.0mol/L 的 HNO_3 中被氧化为 U(VI)。 Cr^{6+} 可在超声下快速地为其他重金属还原为 Cr^{3+} 。在室温下用超声处理空气饱和的水,可测出含 HNO_2 、 HNO_3 物质,若用 N_2 、 H_2 、 CO 饱和的水,则会发现有 HCHO 、 HCN 和咪唑等物质。

17.1.3.2 金属有机化合物的制备^[32]

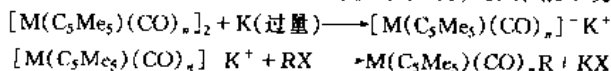
(1) 非过渡金属有机化合物的合成

① 碱金属有机化合物 碱金属和碱土金属有机化合物属于离子型化合物,具有很高的活性,广泛用作合成试剂、反应中间体及反应催化剂等。通常合成条件要求较高,需较高纯度和无水试剂,而且要求惰性气体保护。而采用超声合成则可方便进行,产率一般达 90% 以上,对反应试剂不要求严格,如:

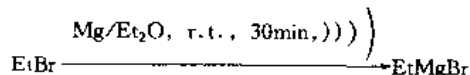


对于这类反应,超声化学反应速率与卤代烃 (RBr) 的结构有着很密切的关系,一般地,当 RBr 为伯卤代烃时,反应十分迅速;而当 RBr 为仲和叔溴代烃时,反应则稍慢一些,需要一定的空化时间。总之,在超声波的作用下,大大缩短反应启动时间,加快反应速度,使有机锂试剂的制备变得更容易方便,甚至可以在不完全干燥的乙醚中进行操作。

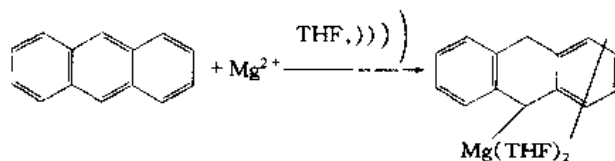
超声波活化过的金属钾是一种很强的高选择性的还原剂。例如,超声活化钾能使金属有机化合物 $[\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_n]_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, n=2$; $\text{M} = \text{Mo}, n=3$) 迅速地转变成为 $[\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_n]^+ \text{K}^-$, 这个化合物可以很容易地与不同的卤代烃发生反应,形成 $\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_n\text{R}$ 。产率在 80% 至 95% 之间,整个反应在室温下只需一步就可以完成。然而,在通常情况下,要合成同样的化合物,需分二步进行,所需时间也较长,产率又不高,还要用过量的钾或钠锂合金。因而反应较难控制,操作很不方便,具有很大的危险性。



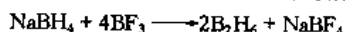
② 碱土金属有机化合物 Grignard 试剂合成要求在水无条件下操作,有时还需催化剂 I_2 存在。而在超声化学合成中,室温下反应 30min,则可获高产率产物。



直接用烃类和金属镁作用来制备有机镁化合物在通常条件下是很困难的。例如,二环戊二烯基镁是环戊二烯与金属镁在 THF 中以环戊二烯基三氯化钛 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$) 作催化剂来制备的,若没有催化剂,则大约需在 600℃ 下才可能发生反应。在超声化学条件下,烃类与镁的化合物反应能够得以顺利地进行,这类反应可以用来制备有机镁化合物。例如:

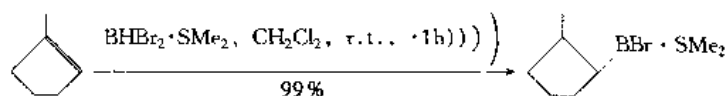


③ 其他非过渡金属有机物 硼氢反应是一种很方便的形成硼-碳 (C-B) 键的方法,在通常条件下,最常用的硼氢化试剂是二硼烷,而二硼烷是可以由三氯化硼同硼氢化钠 (NaBH_4) 反应来制得:



因此,在通常情况下的实际操作中硼氢化反应一般分两步进行,首先是制备二硼烷,然后用二硼烷来进行硼氢化反应。

在超声化学条件下,卤化硼能够与烯烃发生硼氢化反应,得到反 Markovnikov 规则的加成产物:



Brown 等研究氟化硼乙醚化合物 ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) 与卤代烃在金属镁的存在下的超声反应和无声搅拌反应,对于如下反应 (结果见表 17.9):

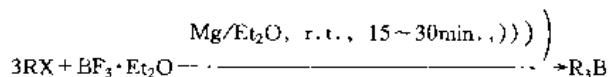
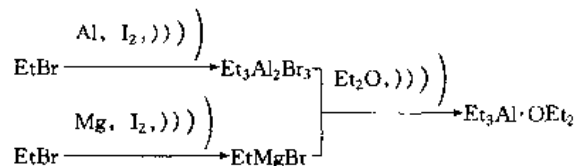


表 17.9 无声和超声条件下硼氢化反应的实验结果

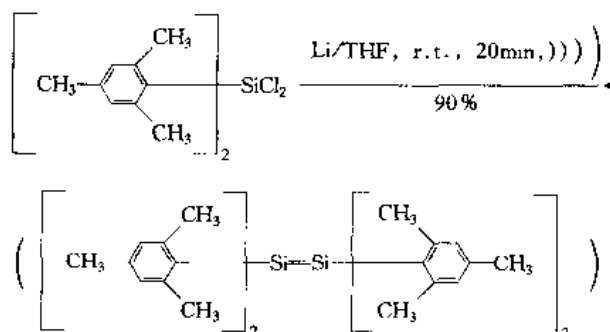
物质名称	无声化学反应		超声化学反应	
	反应时间, h	产率, %	反应时间, min	产率, %
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{—}$	2	98	15	100
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{—}$	2	99	15	100
$\text{S—C}_3\text{H}_{11}\text{—}$	36	97	30	96
	24	90	30	99
Ph—	3	94	15	97
	24	91	30	93
$\text{PhCH}_2\text{—}$	24	96	30	99
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{—}$	3	94	15	94
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{—}$	2	88	15	90

无声施以搅拌条件与施以声辐射条件对反应的速率和产率的影响十分明显,从表 17.9 可以清楚地看到,超声波不仅可大大缩短金属有机化学反应的时间,而且还可提高金属有机化学反应的产率。

溴乙烷与铝在 Mg 和 I_2 的存在下,经超声处理后,可得到三乙基铝。产率在 60%~80% 之间,若在无声化学条件下,这个反应的产率则只有 18% 左右。



有机硅化合物已广泛应用于实际中,其种类很多,合成方法也很多。但采用超声化学方法则不仅可缩短反应时间,提高产率;而且,还可能得到在通常化学条件下所无法得到有机硅化合物的新品种。



氢化铝锂在超声波的作用下除了能够还原硅-氧 (Si—O) 键而形成硅-氢 (Si—H) 键外,还能还原硅-氯 (Si—Cl) 键、硅-氧 (Si—O) 键和硅-氮 (Si—N) 键生成硅-氢 (Si—H) 键,结果见下式和表 17.10。

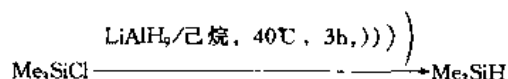
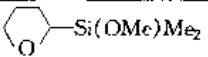
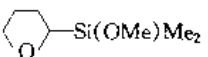


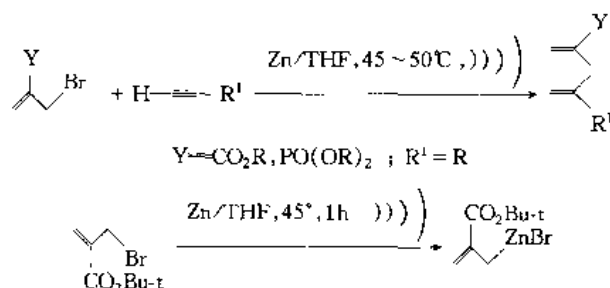
表 17.10 氯化铝锂还原不同的有机硅化合物的结果

反应物	溶 剂	反应温度 ℃	反应时间 h	产率 %	反应物	溶 剂	反应温度 ℃	反应时间 h	产率 %
Me_3SiCl	己烷	40	3	80		戊烷	25	3	100
Ph_2SiHCl	己烷	40	2	95		环己烷	25	2	100
$\text{Me}_3\text{SiNEt}_2$	己烷	40	3	70					

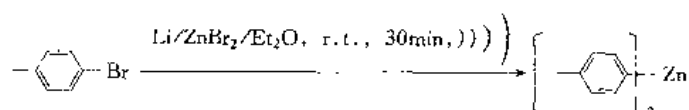
(2) 过渡金属有机化合物的合成

过渡金属有机化合物作为新型、高效、高选择性的催化剂与燃料添加剂, 具有巨大的潜力, 显示了广阔的前景, 而且必将对有机合成、催化技术等产生深远影响。

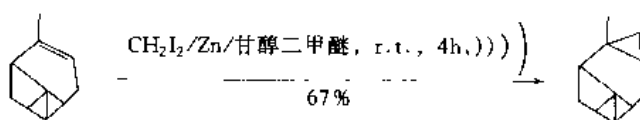
① 共价性金属有机化合物 二芳基锌化合物一般要利用试剂和无水氯化锌在乙醚中反应来制备。但在超声化学条件下, 可以用有机铝化合物与氯化锌反应或者用溴代烃与锌在 THF 中作用来制备。例如:



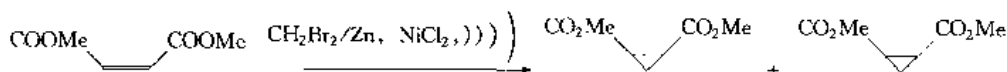
卤代芳烃与卤化锌在超声波的作用下发生反应得到二芳基锌化合物^[16]:



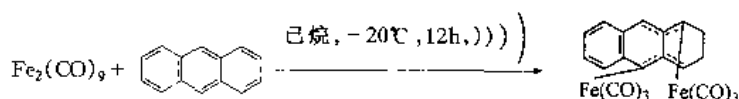
超声波除了能够促进有机锌化合物的合成外, 而且还能大大促进 Simmons-Smith 反应和 Reformatsky 反应等。例如, 超声 Simmons-Smith 反应:



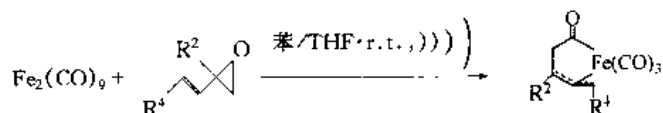
对于这样一个反应, 如果是在通常的无声条件下进行, 其产率只有 12%。可见, 超声波在金属有机化合物的合成中具有极为明显的优越性。超声化学条件还可以提高 Simmons-Smith 反应的立体选择性:



② 过渡金属络合物 过渡金属有机化合物与非过渡金属有机化合物不同, 过渡金属有机化合物对于分子如一氧化碳、烯、炔、氢和其他不饱和有机化合物等具有较强的活化作用, 过渡金属对这些小分子的活化是通过配位作用来实现的, 这种配位作用只需要很小的活化能, 配位的小分子在配位化合物中若经过一定的化学变化后可离开金属有机化合物。因此, 这样就说过渡金属有机化合物起到了催化作用或起到了模板作用。这在 C_1 化学、生物有机化学、模拟化学、仿生化学以及生命科学等领域中具有十分重要意义, 从而引起了广泛的兴趣和极大的关注。例如: 九羰基二铁可在超声化学条件之下可与萘反应, 迅速形成一种新的化合物, 这个反应在 -20°C 、己烷中进行:



九羰基二铁化合物不仅与芳香化合物反应, 而且还可与烯烃等发生反应。例如, 在超声波的作用下烯基环氧丙烷与 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 反应形成 π -烯丙基三羰基铁内酯配位化合物:



烯丙基三羰基铁内酯配位化合物是合成内酯和内酰胺的很有用的前体。

在超声波的作用下九羰基二铁与1,3-共轭二烯化合物反应得到高产率的相应的 η^4 -(二烯)三羰基铁配位化合物(表 17.11)。

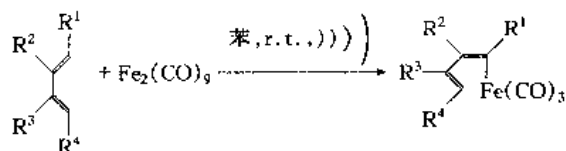


表 17.11 反应产物——铁配位化合物

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	产率, %
OAc	H	H	H	100
H	CH ₃	H	H	70
CH ₃	H	H	CH ₃	50
CH ₃	H	H	H	62
CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	100	
CH ₂ OH	H	H	CH ₃	51
H	(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂ CH ₂	H	H	95

17.1.3.3 电化学

超声的特殊作用可以消除钝化, 改变金属的电沉积晶体结构和晶粒大小, 降低超电压, 但不改变 Tafel 斜率。

超声也可使电解液导电率增加。在透声薄膜两边的水溶液中, 施加电场, 在电极上可产生声动电位, 数量级为 $(10^{-3} \sim 10^{-2}) \text{V} \cdot \text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$, 超声亦可促进电化学合成。

17.1.3.4 表面化学

由声的空化和引起粒子的微射流, 可以强化界面现象。如: 油-水体系的乳化, 在节能、医药和化妆品方面意义重大; 固体在液体中的分散, 可用于浮选、染色、造纸、除垢、感光乳液制备、LB膜的制作; 液体在气体中的分散-雾化作用。

17.1.3.5 分析化学

超声作用使试样雾化, 提高分析的灵敏度与试样的利用率, 已用于原子吸收、原子荧光分析、火焰分析和发光分析。这对于极微量元素的分离和鉴定具有重要意义。

参 考 文 献

- 1 冯 若, 李化茂. 声化学及其应用. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1992
- 2 冯 若, 胡恕道. 声学学报. 1966, 3(1): 43
- 3 Lorimer J P, Mason T J. Chem, Soc, Rev. 1987, 16: 239
- 4 Flynn H G. Physical Acoustics. vol. IB. N.Y: Acadmic Press, 1964
- 5 Plesset M S, Heith D Y. Phys Fluids. 1960, 3: 882
- 6 邝生鲁, 贡长生. 武汉化工学院学报. 1990, 1: 24
- 7 Lindsey J, Mason T J. Chem Soc Rev. 1987, 16: 275
- 8 Suslik K S. Adv Organomet Chem. vol 25, INC. N.Y: Academic Press, 1986
- 9 Einhorn C, et al. Tetrahedron Lett. 1991, 31(29): 4129
- 10 khurana J M. Synth Commun. 1990, 20(9): 1357
- 11 Yang DTC, Cao Y H. ibid. 1995, 25(22): 3695
- 12 Fry A J. Tetrahedron Lett. 1994, 35(44): 8197
- 13 Brown H C. ibid. 1985, 26(18): 2187
- 14 Petrier C. ibid. 1987, 28(21): 2347

- 15 Salvador JAR. *ibid.* 1993, 34 (2): 357
- 16 Ando T. *ibid.* 1991, 32 (44): 6379
- 17 Reeves WP. *ibid.* 1983, 24: 1585
- 18 Hitomi S. *ibid.* 1996, 37 (21): 3717
- 19 Jayasree J. *Synth Comm.* 1996, 26 (6): 1103
- 20 Didier V. *ibid.* 1992, 22 (22): 3169
- 21 Boudjouk P. *J Am Chem Soc.* 1982, 104 (18): 4992
- 22 So J H. *J Org Chem.* 1988, 53: 5871
- 23 覃兆海等. *化学进展*. 1998, 10 (1): 63
- 24 Fuentes A. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27 (6): 2967
- 25 邱生鲁, 贡长生. *自然*. 1990, 13 (1): 11
- 26 Moon S. *Tetrahedron Lett.* 1979, 41: 3917
- 27 kawada S. *JP* 63 106 073, 1987
- 28 Elguero JCR. *Acad Sci Paris.* 1984, 298: 877
- 29 Fry AJ. *Tetrahedron Lett.* 1978, 20: 1721
- 30 Luzzio FA. *Synth Commun.* 1990, 20 (20): 3223
- 31 Pfeiffer W D. *Z. Chem.* 1987, 27: 296
- 32 李廷盛, 尹其光. *超声化学*. 北京: 科学出版社, 1995
- 33 邱生鲁, 贡长生. *化学通报*. 1990, 6: 23
- 34 Stuehr J. *Investigation on Rate and Mechanisms of Reactions*. Ed G.G. Hammes. At Wiley-Intersci Pub John Wiley & Sons. N.Y. 1974. 237

17.2 微波化学

17.2.1 概述

电磁波谱中波长介于 0.1~1.0m (频率为 30~300GHz) 的波称微波 (Microwave, 简称 MW)。在 0.1~0.25m 间波长是用于雷达传送和其他电子通讯中。工业加热用微波采用 0.122m (2.45GHz) 或 0.333m (900MHz) 波长, 以防止对上述应用的干扰。

微波介电质热效应来源于介电质的极化作用。总的极化作用由几个单独极化组分之和:

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i$$

式中 α_e 为电子极化作用, 来源于围绕特定核电子重排; α_a 为原子极化作用, 来源于原子中电荷分布不均而形成相对位移; α_d 为偶极子极化作用, 来源于电场中永久偶极的取向; α_i 为界面极化, 来源于界面电荷构造, 又称 Maxwell-Wagner 效应^[1,2]。

在电磁场中, 物质的响应取决于与此场辐射频率相关的取向与去取向现象的时间长短, α_e 和 α_a 极化和去极化时间尺度比微波频率快得多, 因而 α_e 、 α_a 对介电热效应没有贡献。而 α_d 和 α_i 的时间尺度与微波频率相当, 能发生能量偶合作用。

水是偶极分子, 在低频下, 电场转变所需时间比偶极分子响应时间要长, 并且电极化与电场保持同一相位。电场提供分子旋转重排所需的能量, 此能量中一部分每次又可转变为无规运动, 使偶极分子碰撞然后又重排, 但能量转换太小, 以至于几乎不能使温度上升。另外, 若电场快速振荡, 使变方向转变快于偶极分子响应时间, 由于偶极分子不能旋转, 无能量吸收, 因而液态水不能被加热。

在微波区的频率, 电场变化时间与偶极分子响应时间大致相同, 但由于力矩旋转, 最终极化作用滞后于电场变化, 此滞后性使水从电场中吸收能量而被加热。

在微波电介质热效应中有两个特性参数很重要, 一是 ϵ' 为介电常数, 它描述分子被极化的能力, 在低频下, 当物质贮存能量达最大值时, ϵ' 达最大值。另一参数是 ϵ'' , 称介电损失, 是衡量电磁辐射能转化为热的效率。当 ϵ' 下降时, ϵ'' 达到一极大值。定义 $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ 以它来表示在给定的频率和温度下电磁能转化为热的能力。

在 20GHz 时, ϵ'' 达到极大值, 而工业微波炉是在较低频率 (2.45GHz) 下操作的, 因为加热食品内部是必需的。我们定义一新参数 D_F , 系指渗透深度, 即深入物质内部处功率仅为表面功率一半时的深度。它与 ϵ' 、 ϵ'' 关系为:

$$D_F = k\lambda_0 \sqrt{\epsilon'/\epsilon''}$$

式中 λ_0 为微波辐射波长。

表 17.12 为普通溶剂的介电性质。由表可见, 醇类有较高的 ϵ'' 。

表 17.12 溶剂的介电性质 Frequency

溶 剂	$3 \times 10^8 \text{Hz}$		$3 \times 10^9 \text{Hz}$		$1 \times 10^{10} \text{Hz}$	
	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''
水	77.5	1.2	76.7	12.0	55.0	29.7
0.1mol/L NaCl	76	59	75.5	18.1	54	30
庚烷	1.97		1.97	2×10^{-4}	1.97	3×10^{-3}
甲醇	30.9	2.5	23.9	15.3	8.9	7.2
乙醇	22.3	6.0	6.5	1.6	1.7	0.11
n-丙醇	16.0	6.7	3.7	2.5	2.3	0.20
n-丁醇	11.5	6.3	3.5	1.6	0.2	
1,2-亚乙基二醇	39	6.2	12	12	7	5.5
四氯化碳	2.2		2.2	9×10^{-4}	2.2	3×10^{-3}

由微波辐射引起的温升速率可用下式表达^[3]：

$$\frac{\delta T}{\delta t} = \frac{c \epsilon'' f E_{\text{rms}}^2}{\rho c_p}$$

式中 E_{rms}^2 为是电场强度的均方值； f 为微波频率； ρ 为密度； c_p 为比热容。而由于辐射造成的损失为^[4]：

$$\frac{\delta T}{\delta t} = \frac{-e\alpha}{\rho c_p} \left(\frac{\text{面积}}{\text{体积}} \right)_{\text{样品}} T^4$$

式中 e 为样品发射率； α 为 stefan-Boltemann 常数。因此，由上可见，温度上升取决于介电损失、比热容、样品发射率和电场强度。

电场强度 E_{rms}^2 与微波功率有关，微波功率对加热速率关系见图 17.1。图中用丙醇作试验，功率越大， E_{rms}^2 也越大，加热速率也大。

表 17.13 表示固体或液体放在一般微波炉内加热时所达到的温度。

表 17.13A 表示 50ml 溶剂在 560W, 2.45GHz 条件下加热 1min 从室温到达的温度

溶 剂	$T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{b.p.}}, ^\circ\text{C}$	溶 剂	$T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{b.p.}}, ^\circ\text{C}$
水	81	100	醋酸	110	119
甲醇	65	65	醋酸乙酯	73	77
乙醇	78	78	氯仿	49	61
1-丙醇	97	97	丙酮	56	56
1-丁醇	109	117	DMF	131	153
1-戊醇	106	137	二乙酯	32	35
1-己醇	92	158	乙烷	25	68
1-氯丁烷	76	78	庚烷	26	98
1-溴丁烷	95	101	CCl_4	28	77

表 17.13B 固体物质在微波作用下上升温度

A			B		
化学物质	$T, ^\circ\text{C}$	t, min	化学物质	$T, ^\circ\text{C}$	t, min
Al	577	6	CaO	83	30
C	1283	1	CeO_2	99	30
Co_2O_3	1290	3	CuO	704	0.5
CuCl	619	13	Fe_2O_3	88	30
FeCl_3	41	4	Fe_3O_4	510	2
MnCl_2	53	1.75	La_2O_3	107	30
NaCl	83	7	MnO_2	321	30
Ni	384	1	PbO_2	182	7

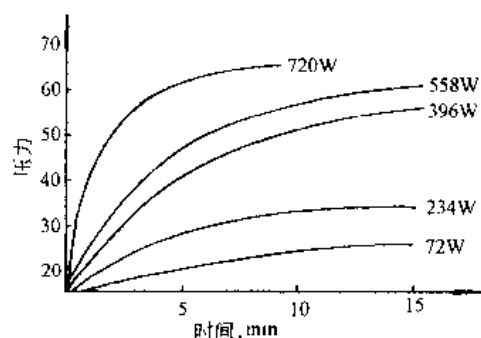


图 17.1 丙醇加热速率
与所用微波功率关系

续表

A			B		
化学物质	T, °C	t, min	化学物质	T, °C	t, min
NiO	1305	6.25	Pb ₃ O ₄	122	30
SbCl ₃	224	1.75	SnO	102	30
SnCl ₂	476	2	TiO ₂	122	30
SnCl ₄	49	8	V ₂ O ₅	701	9
ZnCl ₂	609	7	WO ₃	532	0.5

注: A 是 25g 样在 1kW 微波炉中; B 为 6g 样放在 500W 微波炉中。

由上可见,微波作用下的热效应是极性分子自身运动引起,化学反应是在内外加热下实现的,而传统的化学反应靠热传导和热对流(如回流)来实现,因而,微波化学合成由于加热快,受热体系温度均匀,能显著提高化学反应速度,开创了一条新的化学合成方法。

微波化学合成可以分为无机合成与有机合成,按压力大小可分为常压反应和高压反应,按是否采用溶剂,可分为湿反应和干反应。

17.2.2 低压条件

已应用微波介电加热效应进行聚合物合成与加工,由于这些物质挥发性小,容积问题不大。对于低分子量有机分子、有机金属和配位化合物,容积问题则比较严重了。

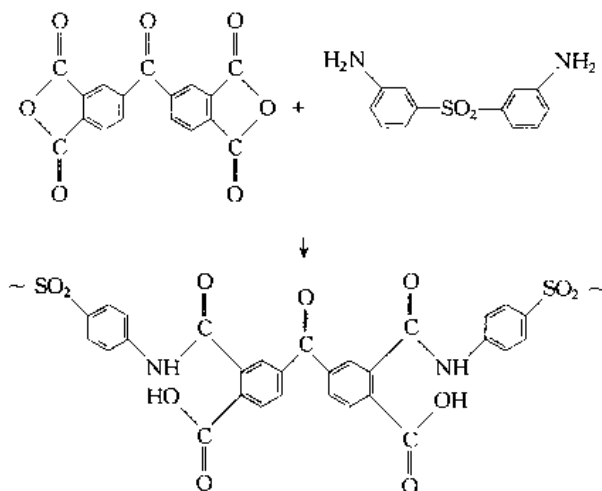
17.2.2.1 聚合物合成

最典型的特点是高聚物溶液特别是薄膜对微波辐射为弱吸收。不过,应用共振空化技术已广泛用于聚合物(如聚氨基甲酸酯、环氧树脂-玻璃纤维复合材料)体系的固化等。这方面的研究集中到样品温度与所加微波功率关系,对环氧树脂交联中交联时间与温度,所加功率和聚合物和溶剂的作用已经在微波下进行研究^[5]。PVAC(高介电常数的极性分子)和PS(低介电常数的非极性分子)均已研究。所用溶剂按极性下降次序依次为DMF、MEK和苯。聚合物生成速率通过测定表面温度来判断。由于极性关系,PS的每一种溶液开始均放热。当溶剂从溶液中挥发以后,温度降到最低稳定值。PVAC溶液则显得更复杂,如PVAC的MEK溶液对微波的敏感度比在苯中要低,这是由于两种化合物之间相互作用限制了极性基团的电子取向。

利用脉冲微波发射源已研究薄膜硬度;用FTIR和¹³C NMR研究DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol-A)与DDS(4,4'-diaminodiphenylsulphone)的交联作用,发现转化率与所达到的温度无函数关系。

显然,对偶极位的较有效的微波能传递可在高转化率的特定脉冲条件下达到。如193°C、700W下脉冲频率周期 2×10^{-3} s,转化率为50%,同时,177°C、1500W的 20×10^{-3} s时转化率为62%。另外,具有较低重复周期(2×10^{-3} s)的脉冲微波可诱导催化双脂链的醚类发生均聚反应,而较长重复周期的脉冲(50×10^{-3} s)仅能促进胺类反应。

已研究聚亚酰胺固化动力学^[6]为室温下由二苯甲酮四酸双酐(BDTA)和3,3'-二氨基二苯硫化物(DDS)在N-甲基吡咯林中反应制备的聚亚酰胺预聚体,它用2.45GHz、85W微波辐射并用FTIR进行测试。在初始浓度下,聚亚酰胺预聚体的合成:



亚酰胺动力学由下式表示:

速率 = kf (聚合物)

式中 f 为未反应的酰胺酸分数, 它由 FTIR 测定。利用微波溶液亚酰胺的速率常数数值见表 17.14。

表 17.14 用加热或微波法的亚酰胺溶液的 k 值

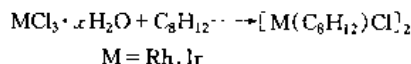
$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{加热}}, \text{min}^{-1}$	$k_{\text{微波}}, \text{min}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{加热}}, \text{min}^{-1}$	$k_{\text{微波}}, \text{min}^{-1}$
130		0.030	160		0.103
140	0.0014		161	0.0055	
149	0.0022		170	0.011	
150		0.076	175		0.169

它表明当 130℃ 到 175℃ 时, 反应进行加快, 半衰期从 23min 减至 4min。对比微波与加热过程 (150℃ 与 160℃), 表明利用微波可大大提高 k 值。在 150℃ 时提高了 35 倍。但在 160℃ 仅 20 倍。

17.2.2.2 过渡金属化合物的合成

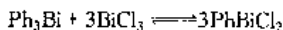
一些极性溶剂中的化学反应, 最好在环境大气压下完成, 因此, 要引入一回流装置。该装置可以通过改进一个微波炉来实现。传统回流装置是不可能引到微波炉中, 因为循环水的强吸收微波能使水很快加热。空气冷凝器也不能有效地将易燃溶剂在安全状态下返回反应瓶中。处置这个问题需要在溶剂中加入某种不会强烈吸收微波热的冷却剂, 如非极性的有机或无机溶剂; 另外一种替代办法就是在微波炉外面放置回流冷凝器, 借微波炉的一个气门使冷凝器与反应器相连, 从而确保微波不泄漏且保持在一个安全限度内进行反应。

英国 Boghurst 等利用微波炉不仅合成了铑和铱的二烯化合物, 而且还合成夹心型的 $[\text{Rh}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 阳离子化合物。



上述反应若用常规法, 在水和醇中须回流 4~35h, 而微波炉只需 45~50s, 产物的产率分别为 91% 和 72%。

微波技术还能应用于芳香环上的金属取代反应, 配位体的再分配反应, 配合物的合成及有机金属化合物与二醇(酚)的反应等。



用传统的方法需在异丙醇中回流 3~4h, 产率 30%~68%, 而用微波炉加热, 只需 6min, 产率 46%。

表 17.15 列出了微波回流装置进行有机金属化合物的另一些实例。由表可见, 相对常规回流法, 微波回流所需时间大为降低。反应时间缩短原因有:

- ① 由于大量的离子存在溶液中引起过热现象;
- ② 在微波介电加热效应中比较快速达到反应温度;
- ③ 在非相混液体或溶液界面由于过热效应使反应物充分有效地混合。

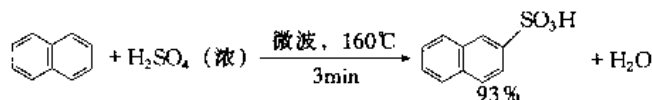
表 17.15 回流条件下有机金属化合物的合成^[7]

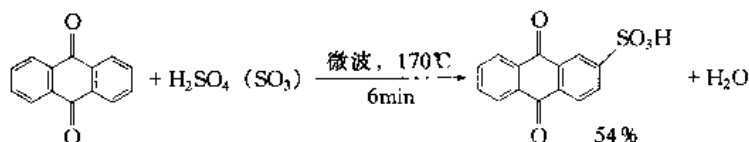
反 应 物	产 物	溶 剂	反应时间		
			产率 %	微波回流 min	常规回流 h
$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}, \text{PPh}_3$	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	MeOH	85(74)	30	3
$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}, \text{cyclohexadiene}$	$[\text{RuCl}_2(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$	EtOH	85(95)	30	4
$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}, \alpha\text{-phellandrene}$	$[\text{RuCl}_2(\eta\text{-cymene})]_2$	EtOH	67(65)	10	4
$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}, \text{cyclooctadiene}$	$[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$	EtOH/H ₂ O(5:1)	87(94)	25	18
$\text{KReO}_4, \text{PPh}_3$	$\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$	EtOH/H ₂ O	94(95)	30	5

17.2.2.3 有机合成

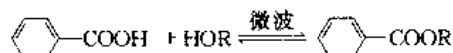
(1) 磺化反应

使用有搅拌装置和温度控制器的微波炉, 可使萘、蒽醌的磺化反应在数分钟内完成, 如^[8]:



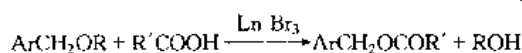
(2) 酯化反应^[9]

微波炉内进行酯化比传统的回流法的速率提高 1.3~180 倍。而且速率的提高与溶剂的沸点有关：



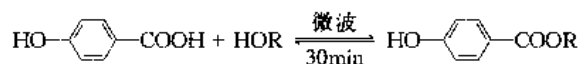
当 R 为 Me、*n*-Pr、*n*-Bu、*n*-C₅H₁₁ 时，提高倍数从 96 降至 1.3。

镧系金属三卤化物 (LnX₃) 其 Lewis 酸性很弱，但在微波辐射下，LnBr₃ 可催化以下反应：



反应时间为 2min，产率达 61%~84%。

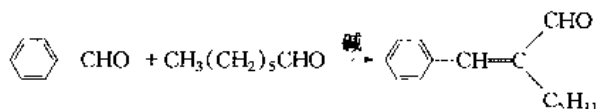
尼泊金酯合成也可用微波法：



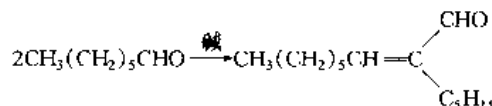
常规法需 5h 才能完成。

(3) 缩合反应

茉莉醛是一种具有浓烈香味的人工香料，它通过下列反应制得：



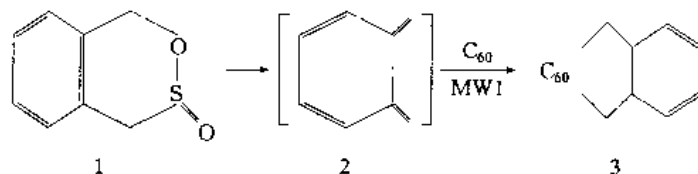
但是，在反应过程中，存在着严重的副反应——庚醛的自身缩合：



此外，反应中还存在着苯甲醛的 Cannizzaro 反应，如果用微波技术，不仅可提高茉莉醛的产率，简化处理步骤，而且反应更具选择性。反应的产率可达 82%，而反应时间则由原先的 72h 缩短到 1min。

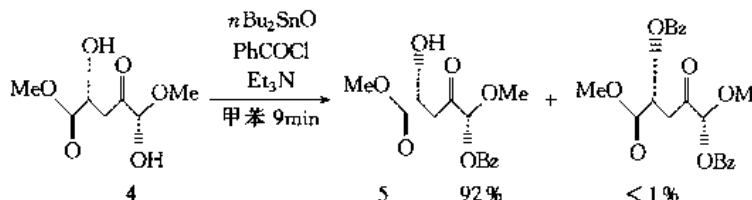
(4) Diels-Alder 反应

Iliescas 利用微波炉进行 C₆₀ 上的 Diels-Alder 反应。4,5-苯并-3,6-二氢-1,2-氧硫杂环-2-氧化物 (4,5-benzo-3,6-dihydro-1,2-oxathiin-2-oxide) (1) 同 C₆₀ 以 2:1 的比例在甲苯溶液中，800W 微波加热回流 20min 得到 39% 的加成产物 3，而用传统方法回流 1h，3 的产率仅为 22%。



(5) 其他

微波技术用于液相有机反应的事例还很多，如烷基化反应，酰基化反应（例如由化合物的 4 制备化合物 5），烯键的形成反应，肟的制备，芳基的取代反应，皂化反应，脱羧反应，Bischler-Napieralski 反应等。



17.2.3 高压条件

若把反应物放入一可进过微波且能承受高压的封闭容器，通过极性无机和有机溶剂与微波之间偶合作用，可大大加快反应速率。压热器内单一溶剂的快速加热与传统的高压釜相比有更多的优点。

现已有很多塑料材料因可透过微波而作成压力容器，但要求有足够的化学惰性以及承受较高的压力。压热器的温度和压力依赖于输入微波的功率大小、溶剂的介电损失、溶剂的挥发性、溶剂的体积以及反应中是

否有气体生成等因素。图 17.2 表示 H_2O 和 EtOH 在封闭容器中所产生的温度和压力曲线。显然, 水溶剂中, 150°C 时会生成 500kPa 压力, 而在同一温度下, 易挥发的 EtOH 产生 1200kPa 压力。

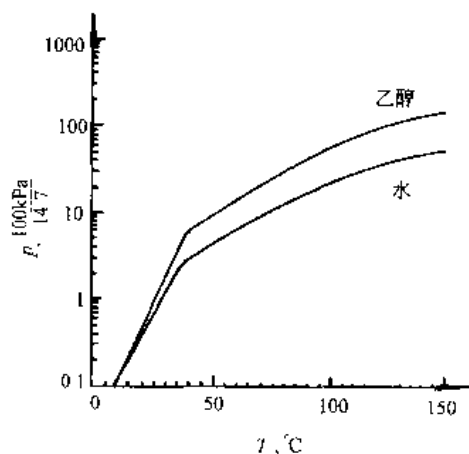


图 17.2 H_2O 和 EtOH 的压力与温度曲线

Parr 仪器公司开发了一系列酸蒸煮设备^[10], 可用于 8000kPa 压力, 温度最高达 250°C 。这些过去用于地质、冶金上的设备也可用于无机和有机物的合成。容器中放入一个 2cm^3 大小的特氟隆环, 并用 O 形特氟隆环固定。特氟隆具有化学惰性, 但它也存在流变与蠕变趋势和在 150°C 下有轻微多孔性缺点, 在 150°C 下过分使用会使容器产生畸变, 使压力上限 (8000kPa) 降低。多孔性会引起金属粉末和有机焦油一类物质渗入反应器中。

CEM 公司则开发了另一种酸解器, 其优点在于最大工作压力可达 1500kPa 时, 其压力可通过反应器外的换能器不断调节。该公司也开发一个进料回收系统, 它能使容器压力保持较长的时间。

上述两种酸解器均已用于有机和无机反应。

反应速率的估算: 对于一级反应, 若在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 下进行, 其活化能为 $E_a = 100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和指前因子 $A = 4 \times 10^{10}\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 要获得 90% 产率需 $12\sim 24\text{h}$ 。产率为 90% 的时间 ($t_{9/10}$) 可从 27°C 和 227°C 温度间估算出来 (见表 17.16)。

表 17.16 一级反应温度与时间关系

$T, ^\circ\text{C}$	速率常数 k, s^{-1}	$t_{9/10}$	$T, ^\circ\text{C}$	速率常数 k, s^{-1}	$t_{9/10}$
27	155×10^{-7}	4126h	177	9.86×10^{-2}	23.4s
77	4.76×10^{-5}	13.4h	227	1.43	1.61s
127	3.49×10^{-3}	11.4min			

在通常溶剂回流温度为 77°C 时, 产率为 90% 的反应时间为 13.4h , 若回流温度为 177°C 并在密封容器中进行时, 该反应可在 23.4s 内完成。同理, 对二级反应 (相同参数) 反应时间减少倍数为 10^3 。

因此, 上述微波加热反应具有以下优点: 在一个可透微波的密闭容器中可以在不到 1min 时间内将温度从室温升至 200°C , 从而使反应时间减少约 10^3 倍。当然, 由于快速能量输入必须考虑安全措施。

高压条件下的合成实例有。

17.2.3.1 有机金属化合物

铑和铱的二聚物 $[\text{M}_2\text{Cl}_2(\text{diolfin})_2]$ (M 是 Rh 或 Ir) 广泛用作有机金属化合物合成的起始原料, 通常是用烯烃在 $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ 液中回流数小时而得。若用频率为 245GHz 、功率 500W 的微波辐射, 则上述二聚物在一分钟内便可制得, 且转化率高。

用微波辐射可以合成一系列化合物, 见表 17.17 所示。

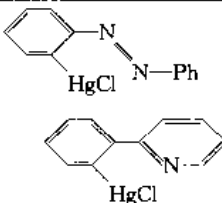
表 17.17 在 Parr 弹体内有机金属化合物合成^[11]

产 物	反应混合物	反应时间, s	产率, %
$[\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$	$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}, \text{C}_6\text{H}_{12}, \text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}(5:1)$	50	91
$[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cl}]_2$	$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}, \text{C}_7\text{H}_8, \text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}(5:1)$	35	68
$[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})\text{Cl}]_2$	$\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}, \text{C}_8\text{H}_{14}, \text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}(5:1)$	45	72
$[\text{Rh}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$	$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}, \text{C}_5\text{H}_6, \text{MeOH}$	30	62

反应达到的最高温度为 170°C 。在乙醇水溶液中, 采用类似的方法将 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 1,3-环己二烯合成 $[\text{RuCl}_2(\eta\text{-C}_6\text{H}_8)]_2$, 反应时间为 35s , 产率为 89% 。有趣的是, 当 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与新蒸馏的环戊二烯进行微波反应时, 30s 后生成络离子 $[\text{Ru}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 阳离子, 该离子易与 PF_6^- 成盐分离出来, 而不是生成二聚物。这个化合物通常用格林试剂 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$) 合成, 而不是用环戊二烯直接反应制备。

利用特氟隆热压器已合成一系列过渡金属化合物 (表 17.18)。

表 17.18 微波加热合成有机金属化合物^[12]

反 应	溶 剂	微 波 法		普 通 法	
		时间, min	产率, %	时间, h	产率, %
 $\text{Ph}_3\text{Bi} + 3\text{BiCl}_3 \rightleftharpoons \text{PhBiCl}_2$ $3\text{Ph}_4\text{Sn} + 2\text{BiCl}_3 \longrightarrow \text{Ph}_3\text{Bi} + \text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ $\text{Al}(\text{OPr})_3 + \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	EtOH	30	33	22	40
	EtOH	47	29	24	36
	丙醇	6	46	3~4	30~68
	EtOH 甲苯	6			
		6	混合物	4~6	混合物

17.2.3.2 配位化合物

由惰性过渡金属离子的取代配位化合物均可用微波加热快速而方便地进行制备。特别是 d^3 、 d^8 和低自旋 d^6 离子取代配位化合物常需要冗长的合成过程。表 17.19 为常规法与微波法对比。

表 17.19 用微波法合成配位络合物^[13]

产 物	反 应 物	溶 剂	产率, %	反 应 时 间	
				微波, s	常规, h
$\text{Cr}(\text{dpm})_3$	$\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, urea, dipivaloylmethane	EtOH/ H_2O	71	40	24
$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	$\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, PPh_3	DMF	70	45	12
$\text{IrCl}_3(9\text{S}3)$	$\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 9S3	MeOH	98	16	2
$[\text{PtCl}(\text{tpy})]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	K_2PtCl_4 , tpy	H_2O	47	2×30	24~100
$[\text{AuCl}(\text{tpy})]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	HAuCl_4 , tpy	H_2O	37	2×30	24
$[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{bpy})_2]\text{Cl}$	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	DMF	70	3×20	168
$[\text{Ru}(9\text{S}3)_2](\text{PF}_6)_2$	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 9S3	MeOH	49	6×25	n/a

注: dpm = 2,2,6,6-四甲基; 9S3 = 1,4,7-三硫代环壬烷; tpy = 2,2',2''-三吡啶; bpy = 2,2'-二吡啶。

由表可见, 常规法反应时间短的为 2h, 长的达一星期, 而微波法通常为 60s。

冠硫醚配合物 $[\text{IrCl}_3(9\text{S}3)]$ 的合成中, 传统法在 EtOH 回流 2h 才完成, 而微波法仅用 16s 便定量完成。用传统法合成 $[\text{Ru}(9\text{S}3)_2](\text{PF}_6)_2$ 时须将 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 转化为不稳定的 $(\text{Ru}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3)$ 或 $[\text{Ru}(\text{dmsc})_6]^{2+}$ 。而微波技术可直接由 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 合成, 反应时间为 150s, 产率 49%。

Pt^{II} 和 Au^{III} 三吡啶配合物已大量用于研究 DNA 金属嵌入试剂, 它们用微波法 H_2O 作溶剂可获高产率。

表 17.19 为微波技术合成惰性过渡金属配合物实例中 $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ 和 $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{bpy})_2]\text{Cl}$ 合成时是用高介电损失溶剂 DMF, 此时, DMF 也作为羰基配体的来源。

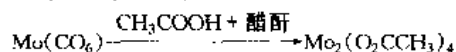
Ru^{II} 的聚吡啶配合物由于它们独特的光化学与氧化还原性质而引起了广泛的关注。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ 的合成需在甲酸中回流, 将 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 转化为 $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$, 然后用 2-甲氧基乙醇回流, 进行羰基取代反应。而微波技术则十分简便, 在 650W 微波下反应 40s 就可得到 60%~94% 产率 (表 17.20)。

表 17.20 Ru^{II} 聚吡啶配合物的微波合成^[14]

化 合 物	洗 涤 顺 序	产率, %	微波辐射时间, s
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	$3 \times 5\text{cm}^3 \text{Et}_2\text{O}$	68	2×20
$[\text{Ru}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$	$3 \times 5\text{cm}^3 \text{MeOH}$, $2 \times 5\text{cm}^3 \text{Et}_2\text{O}$	60	2×20
$[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$	$1 \times 5\text{cm}^3 \text{MeOH}$, $3 \times 5\text{cm}^3 \text{Et}_2\text{O}$	74	2×20
$[\text{Ru}(\text{bpy}^*)_3](\text{PF}_6)_2$	$10\text{cm}^3 \text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}(1:1)$, $2 \times 5\text{cm}^3 \text{Et}_2\text{O}$	94	2×20

注: bpy = 2,2'-二吡啶; tpy = 2,2',2''-三吡啶; phen = 1,10-菲咯啉; bpy* = 4,4'-di-t-butyl-2,2'-二吡啶。

近来,微波技术已用于金属-金属键化合物合成。 $[\text{Mo}_2(\text{acetate})_4]$ 传统合成需 12~48h, 而微波 (325W, 2.45GHz) 热压釜中, 15min 便可得 75% 产率:



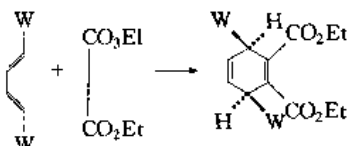
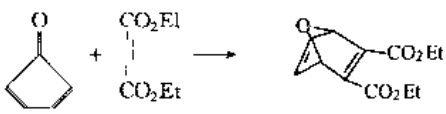
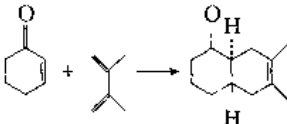
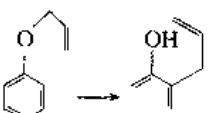
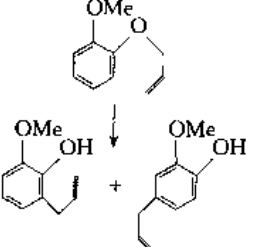
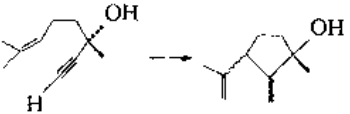
17.2.3.3 有机合成

Gedye 和 Gigurre 早期进行了一系列研究^[15,16]。表 17.21 为在 150~15cm³ 的特氟隆杯中进行, 反应温度通过已知熔点的有机化合物的密封毛细管测定。其实验结果见表 17.21 和表 17.22。

表 17.21 2.45GHz、720W 微波炉中反应的数据

合 成 反 应	微波法	传统法	速率 (微波) 速率 (传统)
甲苯酰胺水解为苯甲酸	10min, 99%	1h, 90%	6
甲苯氧化为苯甲酸	5min, 40%	25min, 40%	5
苯甲酸与甲醇酯化	5min, 76%	8h, 74%	96
苯甲酸和丙醇酯化	18min, 86%	7.5h, 89%	25
苯甲酸与乙丁醇酯化	7.5min, 79%	1h, 82%	8
4-氨基酚的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应	3min, 74%	12h, 72%	240

表 17.22 Diels-Alder、Claisen 和 ene 的反应

反 应	微波 法	文 献	控 制
	12min, 产率 55% 325~361℃	5h, 产率 67% 150℃	5h, 产率 81% 150℃
	10min, 产率 66% 325~361℃	4h, 产率 95% 100℃	4h, 产率 68% 100℃
	15min, 产率 25% 400~425℃	72h, 产率 20% 200℃	(a) 3days, 产率 89%, 195℃ (b) 2h, 产率 75%, 195℃
	(a) 10min, 产率 21% 325~361℃ (b) 6min, DMF92% 325~361℃	6h, 产率 85% 240℃	6min, 产率 17%, 320℃
	(a) 12min, 产率 71% 370~361℃ (b) 5min, DMF72% 300~315℃ (c) 90s, n-methyl formamide 87%, 276~300℃	85min, 产率 85% 240℃	(a) 45min, 产率 71%, 265℃ (b) 12min, 产率 92% 320℃
	15min, 产率 62% 400~425℃	12h, 产率 85% 180℃	12h, 产率 60% 180℃

17.2.3.4 沸石上的应用^[17]

(1) 分子筛的合成

① NaX 分子筛的合成 NaX 分子筛合成是以水玻璃作硅源, 铝酸钠为铝源, 以 NaOH 调节碱度, 按配比将反应物搅拌均匀, 封在特氟隆反应器中, 用 2450MHz 微波辐射 10~30 min, 冷却, 过滤, 洗涤, 干燥得 NaX 干粉, 粒度小且均匀, 有利于作催化剂载体。

② Y 分子筛合成 与 NaX 分子筛类似原料按配比搅均后, 熟化 24h 后倒入特氟隆反应釜中在 120℃、2450MHz 微波辐射 30s 后, 在 100℃ 下加热 10min, 冷却过滤, 洗涤, 干燥得 Y 分子筛: $x\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : y\text{Na}_2\text{O} : 40y\text{H}_2\text{O}$, 此处 $x = 5 \sim 30$, $y = 3 \sim 10$, 粒径均在 $0.5\mu\text{m}$ 以下。

③ ZSM-5 合成 在 140℃ 微波辐射 30min, 利用有机模板剂实现 ZSM-5 的合成。

(2) 分子筛负载活性组分

表 17.23 为 800W、2450MHz 微波辐射无机盐与分子筛混合物。

表 17.23 无机盐与分子筛的混合方法

分 子 筛	比表面, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	无 机 盐	微波炉反应时间, min
NaZSM-5	480	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10~20
		CuCl_2	10~20
		$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10
		CuCl	10
NaY	750	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10~20
		CuCl_2	10~20
		AuCl_3	10
		RuCl_3	10
		HgI_2	10
Na β	550	CuCl_2	10
Silicate-1	450	CuCl_2	10~20

由表可见, 该洗分散度高、时间短, 处理工艺简单, 无需溶液混合、烘干及焙烧。

利用微波将稀土负载在分子筛上是优良的石油炼制催化剂。表 17.24 为 NaY 与 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 微波炉中的交换条件与结果。

表 17.24 La^{3+} -NaY 水热交换条件及结果

条 件	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	固液比, $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	交换温度, $^{\circ}\text{C}$	交换时间, min	交换度, %
常规水热交换	1.0	1:10	100	60	62.32
微波辐射下的水热交换	1.0	1:10	100	20	82.50

17.2.3.5 嵌入化合物

有机和有机金属化合物嵌入层状氧化物和硫化物结构中有重要意义。嵌入过程动力学一般很慢, 通常条件下回流数天也难以完成。超声可以提高嵌入速率。

利用 Parr 热压弹体可制得层状混合氧化物 $\alpha\text{-VO}(\text{PO}_4)$ 的吡啶嵌入物^[18], 将 $\alpha\text{-VO}(\text{PO}_4)$ 和吡啶甲苯溶液放入特氟隆热压釜中, 在 650W、2.45GHz 微波作用下数分钟, 有的嵌入反应达 100%。

17.2.4 利用固体的微波介电损失的反应

很多固体都能吸收微波, 而且能快速被加热到较高温度, 这说明在一个混合物中利用一个化合物的微波偶合作用来促进另外一化合物固态化学反应的可能性。

17.2.4.1 陶瓷工业中的化学

微波在加工和烧结陶瓷中的应用比传统工艺有更多的优点。

① 减少开裂和热应力 在微波加工中, 热量发生在化合物内部, 同时表面也不断地受热。但常规用炉加热时, 从外部吸热导致热应力和开裂。因此, 微波特别适用于致密陶瓷加工。

② 经济性 由于炉子本身不被加热, 主要的能源用于反应体系内部, 因而有较大的经济效益。

③ 强度提高 由于微波快速加热的结果, 杂质到粒子界面的离析度大为减小, 烧结时间也大为缩短, 二次重结晶可能性也大为减低, 因此, 减少了粒子尺寸, 增加了烧结密度, 提高了陶瓷的机械强度。

④ 减少了玷污 由于陶瓷制品是从内部加热, 从而避免容器壁(炉壁)的玷污。

一种化学反应的总速率由最缓慢的那一步的速率所控制。对于固相反应, 最慢的反应步骤往往是反应物

通过不反应的媒介向另外界面的扩散的过程。因此,任何一种能提高本体扩散系数的固态反应过程均会引起反应速率的急剧增加。微波的介电加热效应可以增强物质的迁移性。在派热克斯玻璃中不同阳离子之间的扩散以及在聚氯乙烯中环氧乙烷的扩散过程均采用了传统法和微波法加以对比研究。

派热克斯玻璃圆筒中阳离子扩散已用扫描电镜进行研究。每个圆筒都放在一个 50cm^3 的派热克斯坩埚上并用 Co (传统法) 或 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (微波法) 填充起来。传统加热法中,加热 60min、 925°C 时样品中的扩散深度为 40mm,而微波法加热 15min 达 750°C 时,扩散深度为 70mm。在微波加热的其他试验中,在 1035°C 、10min 内可扩散 200mm。

在同一温度下相对传统加热方法,微波加热 (2.45GHz) 中使环氧乙烷在聚合材料中的扩散速率明显增加。另外也研究环氧乙烷的解析作用。

由扩散系数对数与温度的倒数作 Arrhenius 图可以获得扩散活化能数值。在传统加热与微波加热试验中可以看出,微波加热中扩散活化能明显地下降,见图 17.3 所示。

17.2.4.2 固相合成法

当固态反应物中一个或较多的组分对微波强吸收时,产生的热可用于促进固相化学反应。表 17.25 为采用微波加热合成的一系列化合物。

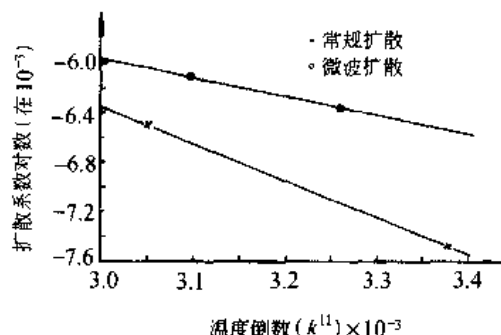


图 17.3 扩散系数对数 $\sim \frac{1}{T}$ 作图

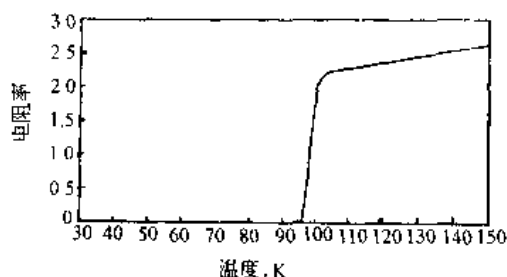


图 17.4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的电阻率与温度关系

表 17.25 微波固态合成

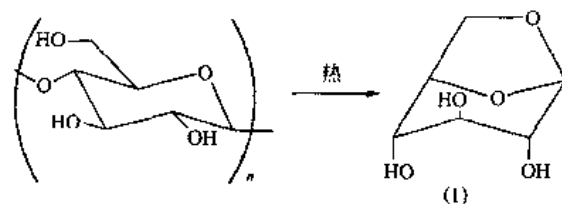
产 物	原 料	微波法, min	常规法, h
KVO_3	$\text{K}_2\text{CO}_3, \text{V}_2\text{O}_5$	7	12
CuFe_2O_4	$\text{CuO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$	30	23
BaWO_4	BaO, WO_3	30	2
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3, \text{CuO}$	35	12
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	$\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Ba}(\text{NO}_3)_2, \text{CuO}$	70	24

利用 V_2O_5 强微波吸收作用将 V_2O_5 与 K_2CO_3 合成 KVO_3 。首先将原料混合均匀,再制成粒状,放入由 Al_2O_3 、 ZrO_2 或 SiO_2 制成的坩埚内,坩埚则置于耐火砖上,进行微波辐射。反应产物用 X 射线衍射测定。试验证明,微波加热法所需时间较短。

利用 CuO 微波偶合作用已用于超导物质 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的合成^[19]。并发现合成时间较短。图 17.4 为用 CuO 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 Y_2O_3 合成的超导物质的电阻率曲线,此材料为高温超导材料。

17.2.4.3 分解反应^[20]

用微波快速加热固体提供了另一热解方法。研究表明,纤维素的微波加热所得产物与传统加热相同,但达到反应温度所需时间以及本身反应所需时间却有大幅度减少。近来,一种有用的手性合成纤维,可由淀粉或其他葡萄糖生成 1,6-脱水- β -D 吡喃糖。



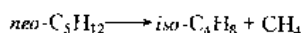
对于 10~80g 淀粉要完成反应的辐射时间是 5~15min。产物 (I) 的产率从 0.65% 变到 1.7% (表 17.26)。

表 17.26 从不同葡聚糖制 (I) 的产率

原 料	聚合度	水质量分数, %	密度, g·cm ⁻³	产率(I), mg	产率(I)质量分数, %
纤维素	2800	6.6	0.41	220	0.94
淀粉	14000	4.2	0.95	3398	1.7
干淀粉	14000	0.0	0.95	382	1.5
支链淀粉	2000000	11.0	0.33	226	1.0
直链淀粉	3000	13.1	0.73	262	1.2
麦芽糖糊精 2	50	9.5	0.46	189	0.84
麦芽糖糊精 10	10	7.5	0.47	150	0.65
β-环糊精	7	10.5	0.83	280	1.3

由表可见, 反应产率与化学结构、聚合度、水含量、葡聚糖密度并不存在明显的依赖关系。

微波加热可引起沸石上季戊烷的裂解:



微波加热比传统加热可获更多的 CH₄ 和较少的 iso-C₄H₈。

2-甲基-戊烷在 Pt/Al₂O₃ 催化床上的反应也显示出一定的选择性。表 17.27 列出了裂解或异构化生成的一系列产物。

表 17.27 在 Pt/Al₂O₃ 上 2-甲基-戊烷的裂解与异构化产物

甲基-2-戊烷	{	C ₁ + C ₅	裂解
		C ₂ + C ₄	
甲基-2-戊烷	{	2C ₃	异构化
		6C ₁	
		3C ₂	
		新己烷 (HEX)	
		甲基-3-戊烷 (M3P)	
		甲基环戊烷 (MCP)	
		苯 (BEN)	
		环己烷	

表 17.28 表示微波加热与常规加热所得产物对比。由表可见, 在微波加热下苯的选择性较高。

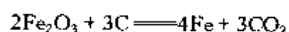
表 17.28 Pt/Al₂O₃ 上 2-甲基-戊烷反应结果

方 法 \ 反应结果	S%	3C ₂	C ₁ + C ₅	C ₂ + C ₄	2C ₃	M3P	HEX	MCP	BEN
微波/300℃	69.4	0.7	17.2	7.8	5.0	26.5	27.9	7.9	6.9
常规/300℃	67.1	0.6	17.5	9.4	5.7	21.0	28.4	17.4	0.3
常规/325℃	62.9	0.9	19.8	10.1	6.9	22.8	31.0	5.9	3.1

注: S% = 选择性。

工业上重要的反应之一是氧化物矿石的还原, 生成较低价的氧化物或金属。利用碳与微波的强偶合作用已进行了一些反应。如 TiO₂ 还原为 TiO, V₂O₅ 还原为 V₂O₃。

铁矿石的还原反应



采用微波炉加热, 用不同的碳还原, 可获得简单的生铁或超硬的合金铁。

17.2.4.4 载体上的反应^[21~22]

为加快某个缓慢有机反应, 可让反应在一固态载体上进行, 而该载体与微波有偶合作用。此反应类型的优点是可以避免那些溶剂中反应在高温产生高压、易爆危险出现。

无机载体有 KSF、Mⁿ⁺-蒙脱石、硅胶或 Al₂O₃ 等。以 Al₂O₃ 为例, 它表面存在少量水分子, 故会吸收微波而被加热 (见表 17.29)。

表 17.31 频醇酮转化为频醇酮反应转化率

%

M ⁿ⁺	常规法 (100℃, 15h)	微波法 (450W, 15min)	M ⁿ⁺	常规法	微波法
Na ⁺	5	38	La ³⁺	80	94
Ca ²⁺	2	23	Cr ³⁺	99	98
Cu ²⁺	30	94	Al ³⁺	98	99

(3) 取代反应

阴离子烷基取代反应, 可在 SiO₂、Al₂O₃ 上进行:

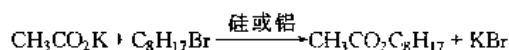


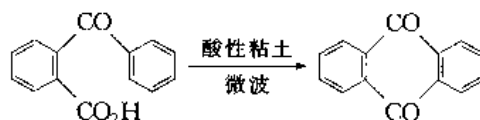
表 17.32 为常规法与微波法中 BrC₈H₁₇ 转化为 CH₃COOC₈H₁₇ 结果。

表 17.32 BrC₈H₁₇ 转化数据

载 体	常规法 (100℃, 5h)	微波法 (600W, 10min)
Al ₂ O ₃	93 (1)	91 (3)
SiO ₂	69.5 (0.5)	82 (12)

(4) 成环与开环反应

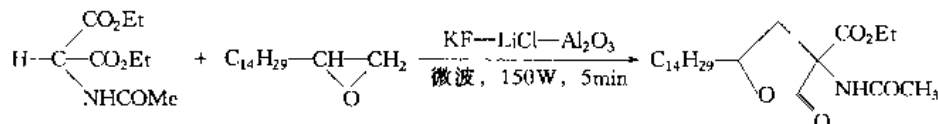
用酸性粘土为催化剂在微波辐射下 5min 即可把苯甲酸苯甲酰脱水成环为蒽醌, 产率高达 90%。



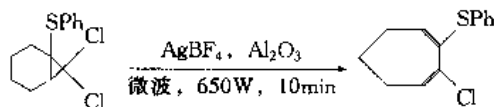
Pilard 等把 1, ω-链烷二胺和 ω-氨基醇吸附于 Al₂O₃ 上, 与 4-氧戊酸乙酯进行干反应, 微波辐射 12min 便得到成环产物。

在蒙脱石催化下, 苯肼与苯乙酮作用生成 2-苯基吡嗪 (Fischer 反应), 用 160W 微波辐射 5min, 产率达 90%。此外, 一些复杂的杂环化合物也可用微波方便地合成, 如苯甲醛和吡咯在固体酸性载体上用微波加热, 可得到四甲基吡吩, 其后处理、纯化都很简单。

脂肪族环氧化合物可经微波辐射开环, 如:

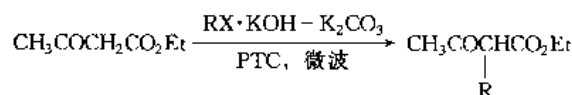


微波加热也能使某些热稳定性高的化合物顺利开环, 如:



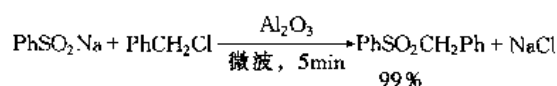
(5) 烷基化、相转移反应

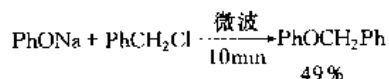
烷基化反应往往涉及到相转移反应。利用微波与相转移技术结合, 可使反应速度提高 200 倍, C-烷基化反应:



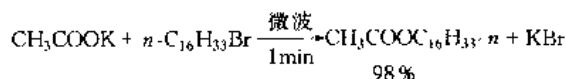
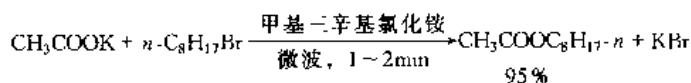
此反应仅需 3~4.5min, 产率达 59%~82%。

亚磺酸盐、酚盐与卤代烃在微波辐射下反应可得 O-烷基化产物, 例如:

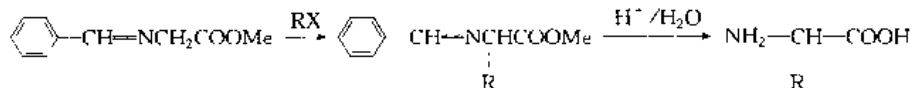




醋酸钾与卤代烷在微波辐射下以高产率生成酯，如：



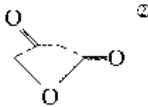
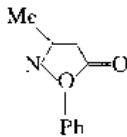
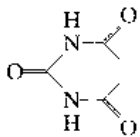
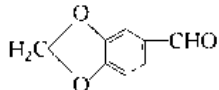
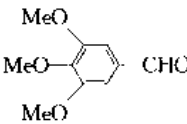

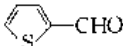
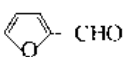
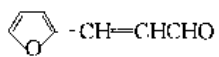
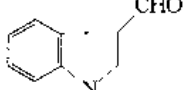
利用微波催化烷基化反应，可用来合成 α -氨基酸，产率高，速度快。



(6) Knoevenagel 反应

Villemin 等对 Knoevenagel 反应进行了大量的研究，结果见表 17.33。

表 17.33^① 微波辐射下的 Knoevenagel 反应

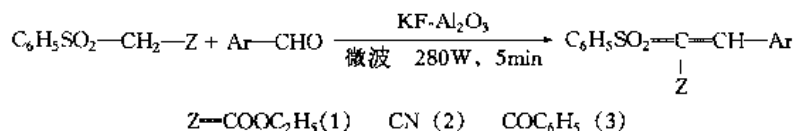
反应物			
	75 % (350W, 3min)	85 % (350W, 2min)	85 % (420W, 5min)
	65 % (350W, 2min)	77 % (210W, 5min)	92 % (420W, 5min)
	92 % (140W, 2min)	71 % (350W, 2min)	73 % (350W, 5min)
	—	89 % (350W, 2min)	92 % (350W, 5min)
	—	86 % (140W, 3min)	86 % (350W, 5min)
	—	92 % (70W, 5min)	95 % (350W, 4min)
	85 % (210W, 10min)	75 % (350W, 5min)	98 % (350W, 4min)

① 表中括号内为辐射功率和反应时间。

② 以 KSF 蒙脱土为载体。

(7) 缩合反应

Villemin^[23]进行了砒与醛在 $\text{KF} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 上的缩合反应



缩合产率见表 17.34。

表 17.34 缩合产率

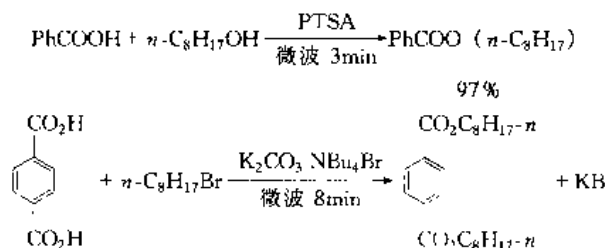
aldehyde	a	b	c	d
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{Z}$				
$\text{Z}=\text{COOC}_2\text{H}_5$ (1)	58	64	55	50
$\text{Z}=\text{CN}$ (2)	76	82	65	88
$\text{Z}=\text{COC}_6\text{H}_5$ (3)	7	68	74	60

注: a—苯甲醛; b—3,4-亚甲氧基苯甲醛; c—4-甲氧基苯甲醛; d—3-硝基苯甲醛。

由表可见, 此类缩合反应收率很高。

(8) 酯化反应

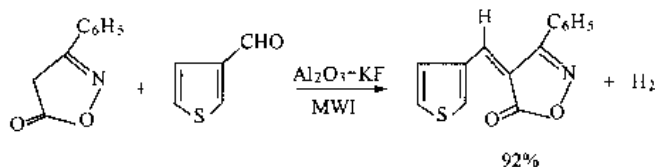
醇与酸催化脱水制酯, 在微波干反应中较为方便, 它不需要分水器来除水, 水分可直接蒸发排至微波炉腔外。酯化实例有:



苯甲酸同正辛醇在对甲苯磺酸催化下可获 97% 产物。用对苯二甲酸同正辛基溴在 6min 内可制得对苯二甲酸二正辛基酯, 收率达 84%, 而传统方法同条件下仅为 20%。

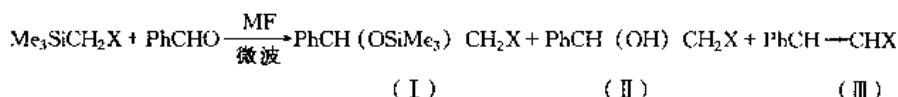
(9) 烯化反应

Villemin 在此方面作了大量的工作, 取得了很好的结果。如 3-苯基异噻唑啉-5-酮同噻吩甲醛在 Al_2O_3 -KF 载体催化下, 350W 微波加热 15min, 可获得 92% 的 E 式构型产物。



(10) Reformatsky 反应

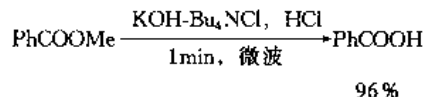
Latouche 研究了微波辐射下碱金属氟化物催化下的 Reformatsky 反应:



当 X 为 CN 时, KF 即可进行催化。将 KF 吸附于 MgO 上, 微波辐射 8min, 则获 (III) 为主的混合物, (I):(II):(III)=6:25:69。若以 K10 粘土为载体, 微波辐射 3min, 可得单一产物 (III)。

(11) 皂化反应

在无溶剂、但有固液相转移催化剂条件下, 酯类可用微波加热有效快速皂化, 如:



由上可见, 负载上的反应具有反应快、产率高、后处理方便、安全无污染等特点, 在未来化工生产中将有广阔的应用前景。

微波化学已成功用于无机和有机物的合成。在聚合物的合成、固化、交联等方面也有成功的应用。在合成与改性方面, 它可以缩短反应时间, 还可获得性能优于传统加热所得的产物。微波化学已用于生物化学方面的研究, 促使多肽与蛋白质快速水解, 也可进行肽的固相合成。

利用短寿命的示踪原子快速、高产率的合成同位素标记药物是药物开发新方向。如 ^{122}I ($t_{1/2}$, 3.6min), ^{11}C ($t_{1/2}$, 20min), ^{18}F ($t_{1/2}$, 110min) 等半衰期都较短, 微波技术可使其反应快速进行。

另外, 微波在低碳化学上应用也有报道。如 CH_4 偶联、甲烷、丙烷、丙烯同水催化氧化制醇和酮等。

总之,微波化学已展示出它美好的应用前景,到21世纪它在化学领域它将占有重要地位,开创了化学新天地。

参 考 文 献

- 1 Cole K s. J Chem Phys. 1941, 9: 341
- 2 Hasted J B. Agucous Dielectrics. London: Chapman and Hall. 1973
- 3 Michael D, et al. Chem Soc Rev. 1991, 21: 1
- 4 Alberty K A. Physical Chemistry, 7th ed. Wiley, New york: 1987
- 5 Julien H. Polymer. 1983, 24: 810
- 6 Lewis D A. First Australian Symposion on Microwave Power Application. Wollongong, 1989
- 7 Baghurst DR. J Organomet Chem. 1990, 384 C57
- 8 Abramovitch R A. Org Prep Procet Int. 1991, 23 (6): 683
- 9 陆模文, 胡文祥. 化学通报. 1995, 15: 561
- 10 Parr Instrument Company. Moline. Illinois. 61265, USA
- 11 Baghurst D R. J Organomet Chem. 1989, 368: C43
- 12 Ali M, et al. J Organomet Chem. 1989, 371: 11
- 13 Baghurst D R. Polyhedron. 1990, 9: 893
- 14 Greene D L. Transition Metal Chem. 1991, 16: 71
- 15 Gedye R. Tetrahedron Lett. 1986, 27: 279
- 16 Griguerre R J. ibid. 1987, 28: 6553
- 17 李伟. 石油化工. 1998, 9: 691
- 18 Chatakondur K. J Chem Soc Chem Commun. 1989: 1515
- 19 Baghurst D R. Nature. 1988, 332: 311
- 20 Allan G G. J Appl PolyM. 1980, 25: 1839
- 21 黄昆. 化学世界. 1994, 2: 57
- 22 张力学. 合成化学. 1996, 4 (1): 23
- 23 Villemain D. Synthetic Commun. 1991, 21 (1): 63
- 24 樊兴君等. 化学进展. 1998, 10 (3): 285
- 25 邝生鲁. 现代精细化工. 北京: 科学技术文献出版社, 1997

17.3 等离子体化学

17.3.1 概述^[1-5]

17.3.1.1 等离子体及其分类

物质除固、液、气三种状态之外,还有第四种状态,即等离子体状态。气体在外力的作用下发生电离,产生数量相等、电荷相反的电子和正离子以及游离基(电子、离子和游离基之间又可复合成原子和分子)。由于就总体而言是电中性的,故称之为等离子体。像雷雨中的闪电,瑰丽的极光,霓虹灯中的电离气体,火箭喷出来的电离气体及大气层中的电离气体都是等离子气体。宇宙中99%以上的物质均可呈现等离子体状态。

按热力学状态,等离子体可分为两类。第一类是高温等离子体,也叫热等离子体。此类等离子体中,重粒子(分子、原子、离子)与轻粒子(电子)呈现热力学平衡状态,即处于同一能级上。第二类是低温等离子体,也叫冷等离子体,是在低压力下产生的。电子温度比较高(10^4K),而气体的温度相对较低($10^2 \sim 10^3\text{K}$),即电子与气体处于非热力学平衡状态。当压力达 $1.33 \times 10^4\text{Pa}$ 时,由于气体密度较大,电子撞击气体分子,电子的能量被气体吸收,电子温度和气体温度几乎相等,即处于热平衡状态。而压力在 $1.33 \times 10^4\text{Pa}$ 以下时,由于气体密度较小,气体被电子撞击的几率减少,气体吸收电子的能量减小,从而造成电子温度和气体温度的分离,即处于非平衡状态。气体压力越小,电子和气体的温度差就越大。

17.3.1.2 等离子体产生的方法

产生等离子体的方法有很多,见图17.5。化学领域中常用的有以下几种。

(1) 气体放电法

在电场作用下获得加速动能的带电粒子特别是电子与气体分子碰撞使气体电离,加之阴极二次电子发射等其他机制的作用,导致气体击穿放电形式成等离子体。按所加的电场不同可分为直流放电、高频放电、微波放电等。按放电过程的特征划分,则可分为电晕放电、辉光放电、电弧放电等。辉光放电等离子体属于非平衡低温等离子体,电弧放电等离子体属于热平衡高温等离子体。就电离机制而言,电弧放电主要是借弧电

流加热来使中性粒子碰撞电离,实质上属高温热电离。目前,实验室和生产上实际使用的等离子体绝大多数是用气体放电法产生的,尤其是高频放电用得最多。

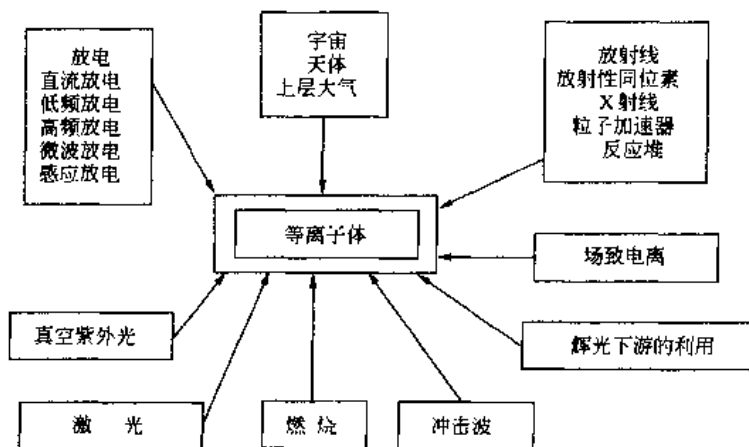


图 17.5 等离子体的产生

(2) 光电离法和激光辐射电离

借入射光子的能量来使某物质的分子电离以形成等离子体。条件是光子能量必须大于或等于该物质的第一电离能,例如碱金属铯的第一电离能最小,只需要用近紫外光源照射就可以产生铯等离子体。

激光辐射电离本质上也属光电离,但其电离机制和所得结果与普通的光电离法不大相同。不仅有单光子电离,还有多光子电离和级联电离机制等。就多光子电离而言,是同时吸收许多个光子使某物质的原子或分子电离的。例如红宝石激光的波长为 $0.69\mu\text{m}$,单光子能量只有 1.78eV 。对于氩原子来说,只吸收一个光子不可能产生电离,但同时吸收 9 个光子可实现电离。因此利用红宝石激光器辐射氩气完全可以产生氩等离子体,而用同样波长的普通光照射则不可能得到氩等离子体。激光辐射法的另一特点是易于获得高温高密度等离子体。值得注意的是,近年来激光等离子体在化学领域的应用呈明显上升趋势,如激光等离子体化学沉积等。

(3) 射线辐照法

用各种射线或者粒子束对气体进行辐照也能产生等离子体。例如用放射性同位素发出的 α 、 β 、 γ 射线,X 射线管发出的 X 射线,经加速器加速的电子束、离子束等。 α 粒子是氦核 He^{2+} ,用 α 射线发生等离子体相当于荷能离子使气体分子碰撞电离。 β 射线是一束电子流,它引起的电离相当于高速电子的碰撞电离。对 γ 射线、X 射线来说,只需令射线能量 $U_R = h\nu$,显然可视作光电离。至于电子束和离子束,也都是借已经加速的荷能粒子使气体分子碰撞电离的,但由于粒子束的加速能量、流强、脉冲等特性可加以控制而显示出许多优点。

(4) 燃烧法

这是一种人们早就熟悉的热致电离法,借助热运动能足够大的原子、分子间相互碰撞引起电离,产生的等离子体叫火焰等离子体。

(5) 冲击波法

是靠冲击波在试样气体中通过时,试样气体受绝热压缩产生的高温来产生等离子体的,实质上属于热电离,称为激波等离子体。

17.3.1.3 等离子体化学及反应特点

等离子体化学是 20 世纪 60 年代等离子体技术应用于化学领域而形成的一门新兴交叉学科。它建立在放电物理、放电化学、反应工程学和真空技术等基础学科之上,主要研究等离子体中化学反应原理、过程、产物结构及等离子体与材料表面的相互作用及其应用。等离子体化学不仅提供了新的合成手段,也为化工技术增添了新工艺。因此,它是近年来在物理和化学方面十分引人注目的新领域。

热等离子体中电子与中性气体温度高达几千至数万度,是化学反应的理想高温热源,用于无机物合成和有机物裂解,如制备金属氧化物、氮化物、碳化物等超细、超硬和化工材料。

冷等离子体中电子温度很高,而体系温度低,这是因为电子在低压强下平均自由程长,电场加速下一般能累积 $0.5 \sim 10\text{eV}$ ($1\text{eV} = 23.05\text{kcal/mol} = 11600\text{K}$) 的动能。其后与气体分子发生非弹性碰撞,经历电离、激发和分解过程产生新的电子、离子、原子、游离基团、激发物种和真空紫外光量子,构成了化学反应所必

须的活性物种,或称之为自由基。在低压强环境中,自由基不仅数量大而且寿命长,又能充分扩散,从而为气相和表面相反应提供了必要条件。与此同时,电子与中性气体分子碰撞交换能量机会少,造成体系温度低,为化学反应提供了良好淬冷条件,保证了反应定向进行和产物的获取。

等离子体化学装置主要由反应器、真空系统、电源、充气系统及测量部分等组成。反应器的形式主要取决于反应类型和用途,一般多采用扩散钟罩式和流动管式;真空系统用于维持反应器产生辉光放电等离子体和反应所需真空度,一般抽空 $1.33 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,反应时 $1 \times 10^3 \sim 1.33 \times 10^3 \text{ Pa}$;电源提供产生等离子体的能量,从反应效率和适用性考虑一般用射频(13.56MHz)和微波(2450MHz),功率为百瓦级或稍高;充气系统用于定比定量充入反应气体。

影响等离子体化学反应的条件很多,除反应物种类外,主要是功率、压强、流量。此外也与反应器几何结构、频率和耦合方式等有关。对于不同的反应要求,反应条件有很大的差别。

等离子体中的能量传递和化学反应过程可以归纳为:

电场 + 电子 \longrightarrow 高能电子

高能电子 + 分子 \longrightarrow 激发离子、分子、游离基团

原子 + 游离基团 + 分子 \longrightarrow 反应生成物 + 反应热

等离子体中的化学反应主要通过两种方式进行,即活性粒子与其他分子发生化学反应和活性粒子自身进行转位、重排。不同反应方式其反应历程也不尽相同。

等离子体化学反应主要有如下特点。

① 反应无需不饱和键和催化剂 这就是说对等离子体反应而言,不存在惰性物质。为实现常规不可能或难以实现的化学反应提供了可能。

② 有独特的产物结构 由于反应物种经历了不同程度的裂解过程,多数情况下不能由起始反应物简单预测产物结构。如乙烯的等离子聚合物是一种包含有1,1-亚甲基、乙烯基和苯基等基团的网状、非晶交联结构,而不是常规的线性聚乙烯。

③ 产物结构与反应条件密切相关 如1,2-二苯乙烯顺-反异构反应中,低功率时可得到产率为90%的顺式二苯乙烯。但功率高时,主要产物为菲。在等离子体聚合反应中,不同反应条件一般都可以得到包括粉末、固体膜和油性齐聚物在内的不同结构产物。

运用等离子体中的不同化学反应,已经开发了一系列实用性很强的加工工艺,其中除等离子体有机合成外,主要有等离子体聚合沉积、等离子体引发聚合、等离子体表面改性、等离子体剥蚀和等离子体低温灰化。这些是现今等离子体化学研究中最为活跃的领域。

17.3.2 等离子体化学的应用

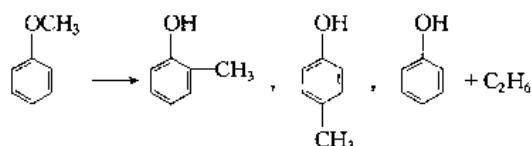
17.3.2.1 低温等离子体的有机合成^[6-8]

① 顺反异构 二苯乙烯、丁烯腈、丙烯腈-[2]-腈等在等离子体下都可发生顺反异构,从反式转变成顺式。反-丁烯二酸在等离子体下分解。只有不十分活泼的化合物才能在等离子体下发生顺反异构。

二苯乙烯顺反异构作为一个重排反应的简单典型,把反式异构体通过辉光放电后蒸馏,得到产物是以顺二苯乙烯为主。用低能量、高流速转化时,在反应产物中顺二苯乙烯占95%。在高能量时,顺二苯乙烯产率下降,菲产率上升。

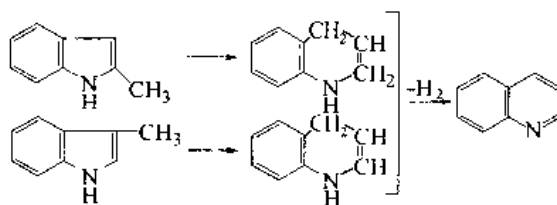
② 取代基的迁移 在等离子体里常观察到的另一种类型的异构化反应就是取代基的迁移。苯的同系物,例如邻二甲苯在辉光放电下的主要产物是联二甲苯,只有少量的取代基迁移产物,如间二甲苯。目前所知取代基迁移反应只发生在芳香醚和N,N-二羟基苯胺类化合物里。

烷基芳香醚中,例如苯甲醚在辉光放电里异构化成为相应的邻和对甲基苯酚,副反应是裂解反应,形成了酚和 CH_3 。在低能量和相应的低转化率时,重排产物占80%;能量高时,产物中的酚的比例增加。



③ 环状化合物的重排反应 一些环烯极易异构化,生成芳香族化合物。例如,环庚三烯形成甲苯,环辛四烯几乎定量地重排成为苯乙烯。这是因为形成的芳香族化合物比起环烯更为稳定的原故。反方向的反应仅在质谱仪里发现,但在等离子化学里尚未发现。

环扩大反应在杂环化合物时并不普遍,只有 α 和 β -甲基吡啶在等离子体里异构成为二氢喹啉,并在反应条件下脱氢成为喹啉:



α -甲基吲哚在等离子下能产生 56% 喹啉。其他的杂环化合物如吡咯、甲基吡咯、喹啉、异喹啉等都生成开环化合物。吡咯在辉光放电里提供了有趣的制备方法，环裂开成为丁烯腈，产率 85%。

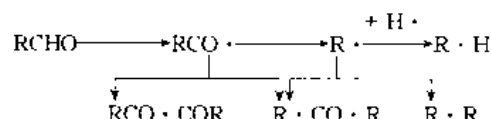
④ 消除反应 在高能等离子中，有机化合物的分子受高能量的碰撞就完全破坏。低能量电子碰撞发生消除反应。当分子中的基团或原子被消除后，其余部分可能不改变。这些剩下的粒子常常是活泼的中间产物（自由基，碳烯），通过重键的形成、环化、缩环或二聚反应达到稳定状态。

已研究的消除反应有去氢、脱碳和脱羧反应。

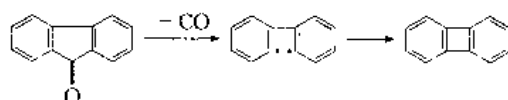
a. 去氢反应 去氢反应在等离子里是一个常发生的反应。反应的驱动力是由于在有机等离子体系中高浓度的原子和自由基，这些粒子都可夺去氢。当一个分子里仅有一个活泼位置或一个键比其他的键都弱，这类分子的去氢反应是选择性的。例如萘嵌戊烷 ，四氢化萘或 或 2,3-二氢化茚 都容易消除氢，生成相应的烯，并且产量较高。

b. 脱羰基反应 在等离子中，醛、酮、醌及酚类都能发生脱羰基反应。最终产物是烃类。

醛类脱羰基过程至少有两步，先生成自由基，自由基通过取氢形成二聚物，变成稳定的化合物。反应如下：

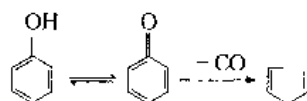


双环或三环酮类脱羰基反应后可以得到产量很高的产物。例如：茚酮脱羰基后可以得到 99% 产量联 1,2-亚苯基。比起用典型有机化学方法制备的产量好，并且一步完成。



醌类脱羰基反应先脱去一个 CO 生成酮类，然后进一步反应得烃类。

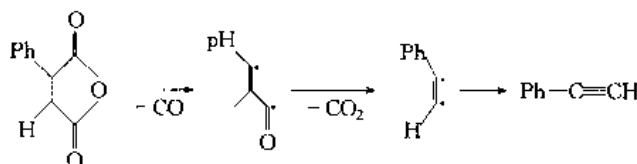
酚类的脱羰基反应，先异构化成为相应的酮式结构，然后脱去 CO。例如苯酚脱羰得到环戊二烯：



萘酚脱羰后生成茚， β -萘酚脱羰可得 92% 产量的茚。

c. 脱羧反应 在辉光放电下，羧酸发生脱羧作用，产生二氧化碳和相应的自由基，从自由基还可得到氢，再相互作用生成 R-R 或 R-H，以及去氢产物。

苯基丁二酸酐在等离子下反应可生成 87% 苯乙炔。如用典型有机反应需多步才能完成。



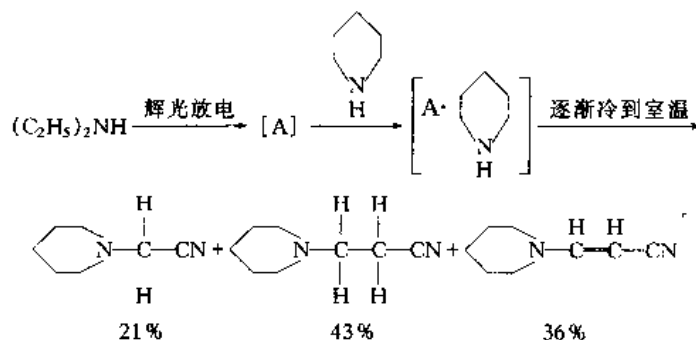
⑤ 两种组分的反应

a. 两种化合物同时通过放电场 在等离子里，氮原子很容易制备，并且可以从等离子区移开，备用。想利用等离子下把氮原子引入到有机化合物里去，做了许多实验没成功。观察到大多数有机化合物如烃、醇、醛等和原子氮剧烈反应，主要生成 HCN，没有得到预期的化合物。

苯与氨在一般条件下不反应,需借助催化剂和高压,生成一些苯胺。在等离子下,苯和氨能反应,生成物以氰化氢为主,还有少量苯胺;在镍存在下,苯胺生成量提高一倍。

b. 捕获法 将一个化合物在等离子下使之激化,然后引到另一个要和它反应的化合物(此化合物可能是对等离子敏感或为了操作上方便)中去,这样便扩大了等离子使用范围。

将仲胺通过辉光放电管,然后将产物引到含另一种仲胺的冷阱中进行反应。例如,将二乙胺通过辉光放电管得到一种活性产物A,再将A通到含六氢吡啶的冷阱(液态空气)里,则发生下列反应:



等离子为有机化学开辟了新的合成领域,捕获法就是近年的新进展,并对脂肪族化合物的等离子反应的研究迈出了可喜的一步。至今,已研究的有机化合物仅有几百种,涉及的反应类型也不多,因此还有不少工作有待于更深入研究。

等离子应用在有机反应中有局限性,只能应用在气相,故此只用于气化时,在13.3Pa或略大些的压力下不分解的分子。另外是等离子反应的选择性有限,如果一个分子中有各种不同的反应基,等离子反应将产生混合的产物;除非有简单的分离方法来解决,或者是分子中只有一个键较其他的都弱,产物则较纯。

17.3.2.2 等离子聚合^[9-11]

等离子体聚合是多分子反应中的原子反应和聚合反应。它包含两种聚合过程,即等离子态聚合和等离子体诱导聚合。它们的区别在于前者是通过等离子体活化的原子和分子物种的再结合及聚集的高分子化,包括气相反应中间产物的间接聚合过程。后者是以等离子体物种作引发物引发的链锁聚合过程,即表面相的直接聚合。等离子体引发表面反应一般认为有两条途径,即活性自由基及离子和真空紫外线光化反应。由上可见,在等离子体聚合中,“聚合”这个词完全不同于常规概念。即不是将单体分子基元简单连接到一起,也不能简单地由单体来推定其结构。等离子体聚合技术的意义在于制备了具有异乎寻常的亚稳态结构的有机高聚物、硅、氮化硅、含氢碳和有机金属化合物等。同时,也成功地制备了上述材料的超薄膜,成为一种新兴的薄膜制备技术——等离子体聚合沉积。由于其薄膜层具有超薄(可达几十埃)、致密、牢固、无针孔、高密度、高交联度、非晶等特点,具有优良的化学、机械、光学、电气性能。在化工、半导体、微电子学、光学、光纤、激光、太阳能利用等方面有广阔应用前景。

等离子体引发聚合是20世纪70年代末研究的通过等离子体引发液相单体实现常规聚合的新反应。与等离子体聚合不同之处在于引发是在液态单体的蒸气相中进行,而聚合是在没有等离子体作用下的液相中完成。一般引发时间极短,几十秒至数分钟。液相聚合速率都很高,分子量高达 10^7 g/mol,而且是线性非交联结构。目前研究表明其聚合过程大致为:在等离子体作用下,单体蒸气转化为一种能够使液相单体聚合的引发剂。如在甲基丙烯酸甲酯的聚合中,该引发剂可能是二甲基环己二烯衍生物。引发剂认为是通过电子-分子反应直接产生,而不是光化学过程。引发剂引发液相产生自由基,再通过自由基的传递以及歧化和单体链转移终结生成高聚物。迄今除制备了具有极高吸水性和金属离子吸附能力的高有序结构线性聚合物外,还实现了不同单体共聚、固态聚合生成晶体及各种金属聚合物膜。等离子体引发聚合也已用于固化、接枝共聚、树脂交联等。除用于改良土壤、回收金属、固酶外,在整流、光电、电化学和开关等方面令人感兴趣。

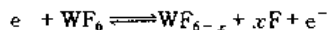
17.3.2.3 无机合成与材料制备

(1) 高熔点材料^[12-13]

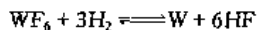
难熔金属及其硅化物作为大规模集成电路的连接材料得到极端的重视。作为集成电路的连接材料,必须具备耐高温,导电性好等特点。以往所使用的材料是铝和多晶硅,但这两种材料有许多缺点。铝在电子迁移方面存在不足,并由于其熔点低,能与硅反应等缺点使其应用受到限制。多晶硅刻蚀出精细线路困难,电阻

大,因而降低了使用价值,过渡金属正好弥补了这些缺点。过去制备这些材料采用电子束蒸发,溅射,化学气相沉淀等方法。F.Okugama 等人用等离子体化学气相沉淀法合成了 W, Mo, WSi 等物质,这件事具有十分重要的意义。

C.C.Tang 等人研究了以 WF_6 和 MoF_6 为源沉积 W 和 Mo, 在反应过程中加入一定量的 H_2 有利于合成。该反应具有如下过程 (以沉积 W 为例):



如果不加入 H_2 , 反应中生成的 F 会严重地腐蚀所生成的 W 膜, 同时又会与 WF_{6-x} 结合成 WF_6 。不但使薄膜质量下降, 且沉积速率大大降低。加入 H_2 后会发生如下反应:



从而提高了沉积效果。

表 17.35 为利用等离子体化学气相沉积的一些重要材料。

表 17.35 已沉积出的一些重要材料

薄 膜	反 应 物	薄 膜	反 应 物
无定形碳	C_4H_{10}, C_2H_2	氧化钨	未给出
碳化硅 + 氮化硅	$[Si(CH_3)_2NH]_3$	Ni	碳基化合物
无定形锗	GeH_4	氧化铁	$Fe(CO)_5$
氧化锗	$Ge(OC_2H_5)_4 + O_2$	氧化锡	二丁锡双醋酸盐 $SnCl_4 + O_2$
碳化锗	$GeH_4 + C_2H_2$	氮化磷	$P + N_2$
无定形砷	AsH_3	氮化镓	$Ga(CH_3)_3 + NH_3$
氧化硼	$B(OC_2H_5)_3 + O_2$	氧化锌	$Zn(C_2H_5)_2 + O_2$
氮化硼	$BBr_3 + NH_3(H_2) + B_2H_6 + NH_3$	W	$WF_6 + H_2$
Si-Ge-B 氧化物	氯化物 + O_2	Mo	$Mo(CO)_6, MoF_6 + H_2$
氧化铝	$AlCl_3 + O_2$	硅化钨	$WF_6 + SiH_4$
氮化铝	$AlCl_3 + N_2$	砷化镓	$Ga(CH_3)_3 + AsH_3$
氧化钛	$TiCl_4 + O_2, TiCl_4 + CO_2$		

(2) 制备超微粒子^[14~16]

超微粒是粒度极小的材料,它具有许多优异的功能。所以,超微粒的制备技术成了新陶瓷材料研究中的一个重要方面。

高温等离子体法是制备超微粒的有效方法之一,其特点是快速、量大、纯度高。制备超微粒是将固体物料在等离子炉内蒸发,然后冷凝得到产物。由于高温等离子体的温度极高,故从原理上说,所有物料都可以在其中蒸发而制成超微粒。

利用高温等离子体制备超微粒一般有两种方法。一是将固体物料直接送入等离子炉内蒸发,然后冷凝制得超微粒;另一种是将反应物送入等离子炉内与等离子体气体反应,生成物蒸发,然后冷凝得到超微粒。例如将 Ti、Si、Al 等的氯化物导入氧的等离子炉内,反应所得的氧化物蒸发、冷凝面得到氧化物超微粒子。关于超微粒子的特性与制备可参阅 18.3 节。

(3) 微晶^[17]

微晶的研究在过去几年里引起了人们极大的兴趣。由于微晶是介于晶体和无定形物之间的过渡态,所以对微晶的研究有助于弄清楚从晶体转变为无定形物的详细过程,理论上具有重大价值。除此而外,微晶又是电子工业和太阳能应用的重要材料。

由于微晶制备的不易,人们千方百计地探求微晶的制备方法。等离子体化学气相沉积正是制备微晶的一种好方法,近年来利用此法已沉淀出了微晶硅等。

SnO_2 是金红石结构的晶体,非化学计量比的 SnO_2 是 n 形半导体。它有许多优越的光学和电学性能。由于不吸收可见光,故作为太阳能电池上面透明的导电膜引起了人们极大的重视。若选用 10.5MHz 的高频源,以 $SnCl_4$ 和 O_2 为源,可沉积出了良好的 SnO_2 多晶半导体薄膜。在沉积过程中,气体流量、衬底温度均对沉积效果有很大的影响。沉积出的 SnO_2 薄膜对还原性气体有良好的气敏效应。检测灵敏度可达 20×10^{-6} ,且稳定性比以往的气敏元件好。

(4) 无定形化合物

由于无定形化合物在电子学和太阳能方面的巨大用途,对其研究近年来发展很快。制备无定形物的方法有:让液态物质骤冷,蒸发液体,然后让其在冷的衬底上沉积、电沉积、溅射等。但对 Si 和 Ge 这两种十分

有用的物质来说, 由于其在熔融状态下仍有很高的配位数, 用骤冷的办法不易得到无定形物, 等离子体化学气相沉积却是一种十分有效的办法。

以挥发性的无机化合物或有机金属化合物为源, 利用等离子体化学气相沉积已制备出了无定形 Si, Ge, As/C 等。Y. Segui 以 AsH_3 和 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 为源, 沉积出了材料科学上极其有用的无定形 GaAs。

普通反应与等离子体反应温度对比见表 17.36。

表 17.36 普通反应与等离子体反应温度对比

化合物	普通法温度, $^{\circ}\text{C}$	等离子体法温度, $^{\circ}\text{C}$	化合物	普通法温度, $^{\circ}\text{C}$	等离子体法温度, $^{\circ}\text{C}$
Si_3N_4	700~900	250~500	Al_2O_3	700~1000	100~500
SiO_2	900~1200	200~300	P_3N_5		200~300

(5) 等离子体喷涂^[18]

氧化锆、氧化钇、硅酸铝等化合物熔点极高, 可作为隔热防腐层, 但用一般方法难以将这些化合物涂到其他材料表面上, 如用高温等离子体喷涂则很容易。当把这些化合物粉料送入等离子炉时, 粉料很快被熔化并以很高的速度从喷口喷出而涂镀到其他材料表面上, 所获得的涂镀层与材料的粘度耐力强, 质量很高。

任何物料只要它的熔点比沸点低几百度, 均可用等离子体方法喷涂。十几年来, 人们用等离子体法喷涂了大量化合物, 不仅有氧化物、碳化物、硼化物和硅化物, 还有一些合金层, 例如 Ni_3Al 等。

(6) 纯硅粉及硅片的制造

目前广泛应用的廉价硅材料提纯技术主要有:

- ① 利用含卤硅烷纯化冶金硅;
- ② 高温碳-硅和铝-硅还原纯化技术;
- ③ 利用结晶时杂质分凝效应纯化冶金硅;
- ④ 酸洗纯化技术;
- ⑤ 结渣纯化技术;
- ⑥ 气吹和蒸发纯化技术等等。

其中④可以在常温下进行, 但是其工艺过程复杂, 一般需要几十个小时以上; 其余各项技术都需要 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上的高温, 对设备及工艺条件要求较高。

在辉光放电产生的等离子体中, “电子气”的温度要比普通气体的平均温度高 10~100 倍, 即在反应室内气体虽然仅约为环境温度, 而电子的能量就足以使气体分子键断裂, 导致化学活性粒子的产生, 使本来需要在高温下才能进行的化学反应由于气体的电激活而大大降低了反应温度。而且等离子体中的离子在电场中获得能量, 不断对硅粉进行轰击, 使硅粉表面的温度要比内部高得多, 更可以加速化学反应和反应生成物的挥发速度。因此, 采用辉光放电等离子体“增强”反应气体与硅粉中杂质的化学反应过程, 可以大大降低提纯反应温度, 提高反应速率, 真空条件下反应生成物可以更迅速地挥发, 取得较好的提纯效果。

表 17.37 为反应前后硅粉中杂质含量。

表 17.37 反应前后硅粉中杂质含量

杂质元素	Al	B	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	P	Pb
反应前, %	0.05	0.002	0.8	1.1	0.005	0.0003	0.1	0.001	0.003
反应后, %	0.004	0.001	0.1	0.03	0.001	<0.0001	0.02	0.0004	0.0007

分析反应室排出的尾气表明, 硅粉表面的铁、铝、铜、钙、锰、铅等金属杂质与活性的氯粒子(激发态的氯化氢分子、氯原子、氯离子)发生气-固异相反应, 生成挥发性的氯化物。而磷、硼、碳等非金属元素一部分生成气态氢化物, 一部分生成极易挥发的氯化物。在真空条件下, 大部分迅速挥发出来, 排出反应室。

采用平行板式等离子体让 SiCl_4 分解, 可放出 H_2 , 得到高纯 Si 片, 用于太阳能电池、电子照相、复印、薄膜晶体管、光传感器等。

(7) 合成氨^[19]

NH_3 是一种重要的化工原料, 是氮肥工业的基础。常规的合成 NH_3 技术是在高温高压下完成的, 其能耗高、腐蚀重; 而且生产条件恶劣、设备投资大、运行费用高。为此, 人们试图寻找在温和条件下实现 NH_3 的合成。其中, 以常压非平衡等离子体合成较为理想。它是将 H_2 、 N_2 气体按比例混合, 在常温、抽真空条件下(约 $1.33 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-3} \text{Pa}$), 由射频(13.56MHz)或微波(2450MHz)激光辉光放电或交流电晕放

电,产生非平衡等离子体,由于气体分子激发、电离、自由基化,产生高活性状态的H、N原子,并合成氨分子。放电区域越大,合成的 NH_3 就越多;最佳 H_2 、 N_2 体积比为3.0,与工业使用 H_2 、 N_2 比相同。另外,在温度达到60℃时,气相中 NH_3 浓度达到最高值。

17.3.2.4 表面改性^[20-23]

等离子体表面改性分两类方法。一是用Ar、He、 O_2 、 H_2 、 N_2 、CO、 CO_2 、 H_2O 等非聚合性气体等离子体与高分子材料表面接触,使高分子表层发生分解、脱氢、交联、生成双键以及引入氨基、重氮基(N_2)、羰基(O_2 、CO、 CO_2)、羟基(H_2O)和卤素原子(CF_2Cl_2 等)。另一类方法是有机化合物等离子体化,使之在分子材料表面反应而形成交联聚合沉积物,通常将这种方法称为等离子体表面镀膜。

等离子体表面处理具有如下优点。

① 改性的表面层极浅,约为5nm~10 μm ,因此对高分子材料的固有性能不发生影响。
② 利用等离子体的反应特点,可以赋予改性的表面以各种突出的优异性能,如亲水性、疏水性、粘接性、可湿性、耐蚀性、抗辐射性,与人体组织的适应性以及所希望的光学和电学性能等等,有着良好的应用前景。

③ 等离子体表面改性为低温(300℃以下)气相法处理,适用的材料面广(对熔点和玻璃化温度低的聚合物也可应用),处理过程简单,没有洗涤、中和、干燥等后处理过程,且不产生三废污染。表面改性是最活跃的领域之一,应用较广,下面仅介绍化工材料、医用材料与纤维素表面改性等方面所取得的成就。

(1) 化工材料的改性

将聚丙烯用聚氨基甲酸酯等离子体处理,可得到能够电镀的类似ABS树脂的产品;用氮等离子体处理聚乙烯或聚氯乙烯薄膜,可大大改进薄膜的可湿性,水接触角由89°降到55°;用氢等离子体处理聚芳香酰胺纤维增强的环氧树脂,可使其剪切强度从54N/mm²增加到62.7N/mm²;在乙丙橡胶上用等离子体法镀上一层聚四氟乙烯膜,呈现出良好的耐蒸汽及耐酸性能,剪切强度提高了96%;将聚氯乙烯管内壁用9:1CO-Ar混合气体的等离子体在30℃下处理1min,增塑剂DOP的溶出率由2mg/cm²降到0.01mg/cm²;用有机硅烷的等离子体处理聚氯乙烯塑料,其电性能的变化为:香烟烟灰吸引距离由6cm变为0cm,表面电阻由 $8 \times 10^{15} \Omega$ 变为 $< 10^{10} \Omega$,摩擦生电电压从6900V变为400V。

等离子体表面改性是一有巨大潜力的领域,与常规化学改性方法相比,具有干法、改性层薄、不伤材质、快速、污染小、效率高等优点。目前已在塑料、纤维、织物、橡胶和功能高分子等方面获得应用。改性的目的包括材料表面的可湿性、粘着性、着色性、印刷性、渗透性、耐温性、可纺性、抗污性、抗静电性、挺括性、防缩性、生物相容性、抗凝血性等。此外也用于金属材料的等离子体氮化、氟化、硅化、氯化、硼化和钛化,增强了材质的机械特性和使用寿命。

(2) 医用材料改性^[24]

医用材料广泛用于人工器官、牙科材料、包敷材料、矫形材料、补缺材料、外循环设备以及医药等方面。功能性、力学性和生物相容性是医用材料的三大要素,一般材料难以兼得,用表面改性可获得理想要求。等离子体改性仅局限很薄的表面,不影响体相固有性能,还具有杀菌作用,因而得到广泛应用。

① 血液相容性 对于人工心脏、人工肺、人工肾、人工血管等和血液相接触的材料,要求具有高度的抗血栓性和抗溶血性等血液相容性。早在20世纪60年代,Hollahan等就通过等离子体处理高分子材料表面来提高血液相容性,所用气体为 H_2 - N_2 混合物和 NH_3 ,材料有聚氯乙烯(PVC)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯(PP)、聚氨酯(PU)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)等。接着,Yasuda等用等离子体聚合改性高分子材料表面,改善其血液相容性,选用单体为四氟乙烯(TFE)、六甲基二硅氧烷(HMDS)、乙烯- N_2 混合物、丙二烯- N_2 - H_2O 混合物,材料是聚酯膜,采用Lindholm法对各种材料表面进行抗凝血试验,结果见表17.38。

表 17.38 聚酯薄膜上等离子体聚合沉积层的抗凝血性

单 体	丙二烯- N_2 - H_2O 混合物	TFE	HMDS	乙烯- N_2	聚酯膜	Ar等离子体处理后的玻璃
Lindholm 凝固时间, min	119	121	134	140	99.6	51

最近,这方面的研究已颇为广泛,特别是采用含氟、含硅单体进行等离子体聚合。例如,Yeh对硅橡胶和PTFE人造血管或输血管进行等离子体聚合沉积,所用单体有TFE、六氟乙烷(HFE)、HFE- H_2 混合物等,用¹¹¹In血小板消耗试验来评价表面的血液相容性,通过改性,硅橡胶管的血小板消耗速度降到 $1.1 \times 10^8 \sim 5.6 \times 10^8$ 血小板/(cm²·d);PTFE管粘附血小板的程度明显下降。

② 组织相容性 日本的丙村、田野于1969年划时代开发了用等离子体处理合成高分子材料表面,形成

能与生物体组织成分良好结合的表面层。接着, Hahn 等用氯乙烯、 C_2H_4 、TFE、苯乙烯、丁二烯和一氯三氯乙烯等离子体聚合进行了有关研究。

最近, Sipehia 等用 NH_3 等离子体处理聚苯乙烯 (PS) 和 PTFE, 使材料表面产生氨基, 然后对处理和未处理的材料表面进行肺动脉内皮细胞培养试验, 处理过的材料表面附着细胞和细胞生长明显得到改善, 96h 后, 处理过的 PS 表面生长的细胞比未处理的 PS 多三个数量级。24h 后, 处理过的 PTFE 表面和未处理的 PTFE 表面细胞附着率分别为 92% 和 36%。

③ 低分子物质的渗出控制 塑料、橡胶、纤维等高分子材料中的防老剂、增塑剂、引发剂、残留单体和降解物等会影响生物机体的正常功能, 所以, 作为医用材料, 必须避免这些低分子物的渗出。等离子体处理和等离子体聚合可在高分子材料表面形成高度交联层, 成为低分子物特别增塑剂渗出的屏障。

浅井道彦等将吡啶等离子体聚合物沉积在医用软质 PVC 表面, 来研究增塑剂的渗出。将处理前后的样品分别放入已烷溶液中萃取, 不同时间测定溶出量, 结果证实, 处理后溶出量明显降低。

④ 诊断与治疗上应用

a. 隐形眼镜 目前使用各种塑料作为隐形眼镜, 但长期配戴则存在着损伤角膜、附着分泌物等问题, 为了解决这个问题, 可将材料为 PMMA 的隐形眼镜暴露于乙炔- H_2D-N_2 混合物等离子体中, 表面沉积一层约 200nm 厚的聚合物膜, 植入兔眼中进行比较试验, 未处理的眼镜在一个星期内, 由于分泌物的影响, 透明性严重下降, 而处理后的眼镜 3 个月后仍然保持原透明度。

b. 药物缓释 为使药物在生物体内缓慢释放, 一般采用高分子微囊, 为进一步控制释放速度, 可使用等离子体处理或等离子体聚合在高分子微囊表面形成交联层, 例如 PHC 是治疗青光眼的药物, 在眼内必须保持一稳定的浓度, 通常将 PHC 包含在水凝胶中, 但释放速度仍然太快, Colter 采用 Ar 等离子体处理, 乙烯、甲烷和 TFE 等离子体聚合进行表面改性, 使 PHC 从水凝胶中释放速率降低到一适当程度。

c. 在医疗设备中的应用 测定血液或组织中含氧量的氧传感器, 由于用白金电极, 受血流等因素的影响, 不能稳定地测定, 为了缓慢地将氧扩散到电极, 通过等离子体聚合在电极表面覆盖聚合物薄层, 同时这种聚合物层也能防止生物体中的抗坏血酸等氧化还原物和蛋白质等附着在电极表面, 妨碍测定。

⑤ 固定生物活性物质 高分子材料表面经等离子体处理, 会导入活性基因, 如 $-NH_2$ 等, 生物活性物质可与它们反应而固定在材料表面。

Hallahan 等曾用 N_2-H_2 混合物和 NH_3 等离子体处理 PP、PVC、PTFE、PC、PU 和 PMMA 表面, 探讨与生物活性物质的反应性。

(3) 天然高分子表面改性

纤维素经空气或氧等离子轰击后, 可以改善粘结强度, 从而提高纸张或层压板的强度。棉纤维经等离子处理后不仅吸湿性增高, 而且染色时渗透快且均匀。处理羊毛后可改善染色性、收湿性, 增加抗摩擦牢度、降低毡缩性, 改善保暖性。

17.3.2.5 低温等离子体刻蚀

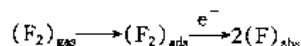
等离子体刻蚀的主要用途是半导体器件工艺和其他材料上精细线路的制作。与以往所使用的湿化学法或电化学刻蚀相比, 它有许多优点, 省掉了大量昂贵而又危险的化学药品, 而且干燥、清洁, 对器件污染少, 工艺上也比较简单。值得一提的是等离子体法刻蚀的图案极其精细, 刻蚀的线宽可细至微米到亚微米。

等离子体刻蚀的过程实质是一个化学过程, 它是利用等离子体产生的活性基因与固体表面物质发生化学反应而达到刻蚀的目的。其温度一般在 $50\sim 250^\circ C$, 压力在 $13\sim 400 Pa$, 因此属于低温等离子体化学的一个发展领域。利用射频等离子体刻蚀硅及其化合物已做了大量工作, 对金属的刻蚀也做了不少研究。

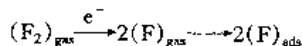
目前对等离子体刻蚀的机理已有了较为全面的认识, 比较普遍地认为刻蚀的产生有三个基本过程。首先, 刻蚀气体在高频电场作用下产生的活性基因吸附在刻蚀物质的表面, 第二步是吸附于被刻蚀物质表面的活性基因与表面分子生成挥发性化合物, 最后这些挥发性化合物脱离固体表面, 从而完成刻蚀过程。

以 F_2 为刻蚀气体刻蚀硅是低温等离子体刻蚀的一个典型例子。

F_2 进入反应器后, 在高频电场作用下发生离解, 并吸附于 Si 表面。这里有两个过程, 其一是 F_2 先吸附于 Si 表面, 然后再离解。



其二是 F_2 先离解, 然后再吸附于 Si 表面:



吸附在 Si 表面的 F 自由基与 Si 反应, 在 Si 表面生成挥发性化合物 SiF_4 :



最后, SiF_4 从 Si 表面脱附, 被真空泵抽走而完成整个刻蚀过程:



近来, 低温等离子体刻蚀又有了许多新的发展, 主要表现在以下三个方面。

① 刻蚀气体种类的增加 以前所用的刻蚀气体大都是 F_2 和 CF_4 体系, 像 F_2 , CF_4 , $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ 等, 其刻蚀速率一般在 $100\text{nm}/\text{min}$ 左右。近来发展了用 NF_3 、 SiF_6 作为刻蚀气体, 刻蚀速率最高可达 $1400\text{nm}/\text{min}$ 。

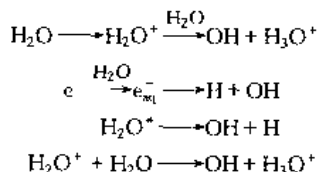
② 各向异性刻蚀 就是对固体物质的刻蚀在不同的方向上刻蚀速率不同。以往的刻蚀大多为各向同性的, 但由于各向异性刻蚀在工艺上有极大的好处, 故此越来越引起人们的重视。在这方面的研究已取得了一些进展。

③ 难熔金属及其硅化物的刻蚀 难熔金属及其硅化物在大规模集成电路中起着重要的作用, 对这些物质的刻蚀在当今科学上有重大的意义。Chow 等人用 NF_3 为刻蚀气体, 完成了 Mo 、 MoS_2 的刻蚀, 其刻蚀速率分别为 $249\text{nm}/\text{min}$ 和 $344\text{nm}/\text{min}$ 。这一实验有重大的意义, 对等离子体刻蚀的发展无疑会起重要作用。

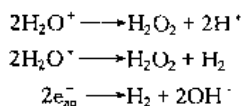
17.3.2.6 有机废水处理^[8]

阴极放入水溶液中, 一根金属棒或丝 (实验室通常用铂丝) 置于水面上做阳极, 加 $400 \sim 1500\text{V}$ 的电压, 当阳极与水面的距离达到一定值时, 阳极尖端向水面会产生辉光放电, 水相中同时发生电解过程, 称为辉光发电电解 (Glow Discharge Electrolysis), 简称 GDE。如果阳极与水面接触, 由于阳极尖端发热, 将把附近的水蒸发, 包围着阳极的实际上是一层水蒸气, 这种过程又称为接触辉光放电电解 (Contact Glow Discharge Electrolysis), 简称 CGDE。

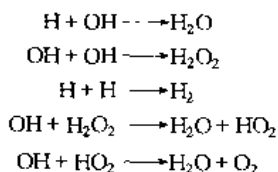
放电法处理有机废水的原理是利用水面上的放电产生等离子体直接进入水相, 使水分子离解产生各种活性粒子, 这些活性粒子再与有机物反应最终生成一氧化碳或二氧化碳, 以使水得到净化。根据 Hicking 等人的研究, 在 CGDE 过程中首先将在水相的表层 (约 1nm 厚) 发生如下反应:



这些反应主要导致 OH 自由基的生成, 另外也生成原子 H、 H_2O^+ 及激发态水分子 H_2O^* , 由于这一表层很薄, 这些活性粒子浓度相对来说是较高的, 因此可发生进一步反应而生成 H_2O_2 和 H_2 :



在水相表层内的这些反应统称为一级反应区反应。由一级反应区生成的 OH、 e_{aq}^- 或 H、 H_2O 和 H_2 向下层扩散, 进入二级反应区。活性粒子可能相互碰撞而消失:



或者与水溶液中的其他分子发生反应:



实际上的反应过程要复杂得多, 上面所列只不过是一些可能的主要高速反应。

如果水溶液中只存在有机物, 则主要由于 OH 自由基的强氧化作用, 可将它氧化为羰基化合物、羧酸, 最终变为 CO 和 CO_2 放出, 这样水就得到净化。

将上述反应总结可得图 17.6。

几种氧化剂在纯水中的标准电极电势列于表 17.39。由表可见 OH 自由基的氧化力与氟接近, 比工业上常用的臭氧和氯要大得多。因此, 用 GDE 法处理有机废水, 在理论上应比臭氧氧化有下列三点优越性:

① 氧化速度快, 处理完全彻底;

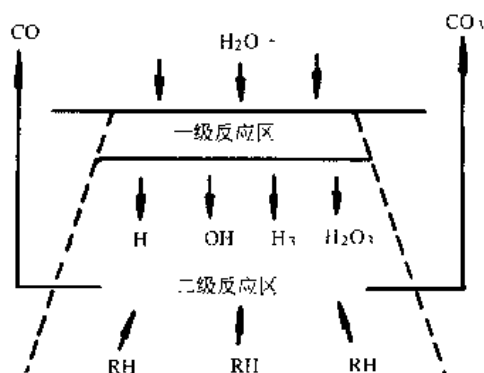


图 17.6 放电法处理有机废水反应示意图

② GDE 是直接在水相中产生 OH 自由基，没有臭氧的输送过程，效率高，电耗低；

③ 没有残余臭氧的再处理问题。与臭氧法相同，在氧化有机物的同时，GDE 法同时兼有杀菌消毒的作用。该法对含酚、含染料和其他废水均进行了大量研究，缺点之一是能耗较高，故等离子废水处理是一个很有希望但又难度较大的科研课题，仍需进一步完善和提高。

表 17.39 氧化剂在纯水中的标准电极电势

氧化剂	标准电极电势, V	氧化剂	标准电极电势, V
F	2.87	O ₃	2.07
OH	2.85	Cl	1.36

17.3.2.7 燃料化工中的应用

① 低温等离子体中，CH₄ 可分解为 H₂、C₂H₄、C₂H₂、C₃H₈ 等。有报道在 200MHz 射频等离子体中，得到了 80% 的乙烯和乙炔。

高温等离子体中，CH₄:H₂ = 1:4 时，80% 的 CH₄ 转化为乙炔，转化率很高。若导入 N₂，便可生成一定量的 HCN。

② 等离子体处理液体石油馏分时，长链可打断，生成 H₂ 和低碳物，还可聚合成高聚物。

③ 煤用等离子体处理时，与载体气反应生成 CH₄、C₂H₂、CO 等燃料。电弧等离子体在地下气化煤是很有前途的。

④ 石油与煤的脱硫，石油中的硫以 C₅H₁₂S₄、C₇H₁₄S₆、C₇H₁₆S₈ 等形式存在，用低温等离子体处理时，有机硫变成 H₂S 逸出。

有报道，将粗柴油用高频等离子体处理，脱硫率达 60%，将重油在低频等离子体中处理短暂时间，脱硫率达 50%。

硫在煤中的含量范围为 0.2%~11%，一般在 1%~3% 之间。煤中的硫大部分以 FeS₂ 形式存在。有报道，在 2.45GHz 的微波等离子体反应器中，装入粒度 0.1~0.4cm、厚度 1.5~2cm 的煤层，反应器温度不超过 420K，硫的含量从 4.11% 降为 1.91%，脱硫后硫的燃烧值不变。在等离子体对煤的脱硫过程中，大部分硫以硫化氢的形式逸出，这一点与石油的情况类似。

参 考 文 献

- 1 周坤舜. 化学通报. 1988, 1: 51
- 2 Metaggart F K. Plasma Chemistry in Electrical Discharge. New York, Elsevier, 1967
- 3 Hollahan J R. Techniques and Application of Plasma Chemistry. Wiley-Intersci, 1974
- 4 马广成. 现代化工. 1992, 2: 50
- 5 赵化桥. 大学化学. 1994, 4: 1
- 6 李首贞. 化学通报. 1983, 1: 36
- 7 Teznka M. J Am Chem Soc. 1978, 100: 4201
- 8 Szabo A Lieb. Anu Chem. 1977: 747
- 9 Coopes I H. J Macromol Sci Chem. 1982, A17 (2): 217
- 10 张健. 化学通报. 1984, 9: 38
- 11 Shen M. Plasma Polymerization. Acs Symp Series. 1979, 108: 37
- 12 Johnson D R. Macromol. 1981, 14 (1): 118
- 13 Osada Y. 7th Inter. Symp on Plasma Chem Eindhoven. 1985, 1238
- 14 Okuyama F. Appl phys. 1982, A28 (2): 125
- 15 Tang C C. Solid State Technol. 1983, 26 (3): 125
- 16 张酣. 化学通报. 1987, 10: 19
- 17 马兵. 化工进展. 1996, 2: 28
- 18 Pascucci M R. Interceram. 1993, 42 (2): 71
- 19 张雨灵等. 化学通报. 1998, 10: 53
- 20 Fritzsche H. Solar Eng Master. 1980, 5 (3): 447
- 21 Curran J E. Thin Solid Film. 1981, 86: 101

- 22 Deileman J. *ibid.* 1981, 86: 147
 23 邱生鲁. 现代精细化工. 北京: 科学技术文献出版社, 1997
 24 陈国荣. 化学通报. 1992, 7: 26

17.4 富勒烯

17.4.1 概述

很早以前天文学物理学者就发现富碳恒星的大气层及彗星尾中有碳原子簇的迹象。一般认为这类碳原子簇具有多炔链状结构 ($\cdots\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}\cdots$), 当它们两端分别连接上 H 和 N 以后, 则可形成稳定分子。1942 年 O. Hahn 等用质谱证实了碳原子簇 C_n 的存在 ($n < 15$) 但长期以来, 人们并没有制备出稳定存在的碳原子簇, 1984 年, E. A. Rohlfing 等人利用激光气化/氦气脉冲膨胀法^[1]从固态石墨产生碳原子簇, 并用紫外激光光致电离结合飞行时间质谱仪检测到这些碳原子簇的存在。利用这种方法, Rohlfing 等观察到最大原子簇为 C_{180} 。对于较小碳原子簇, 正如前述, 人们曾在实验室观察到其存在, 认为其具有多炔链状结构。但对那些稳定存在而又无 H 或 N 等杂原子与之相连的巨大碳原子簇, 链状结构就不能令人信服。如果设想这些碳原子簇具有四面体连接的金刚石和芳香性的石墨碎片结构, 由于表面和周边碳原子价态无法饱和而不能稳定存在。

1985 年, 英国化学家 H. W. Kroto 在美国休斯顿莱斯 (Rice) 大学与其他研究人员一道采用 Rohlfing 类似方法观察到远较其他 C_n 原子簇更稳定的 C_{60} 和 C_{70} 存在^[2]。 C_{60} 的质谱丰度为 50%, C_{70} 为 5%。Kroto 在实验的基础上, 对 C_{60} 的结构提出大胆的设想, 并撰文指出: C_{60} 原子簇是一种封闭而中空稠环芳香碳素体, 形状像一只普通的足球。类似于建筑学家 Buckminster Fuller 在 1967 年为蒙特利尔展览会美国厅设计的测地学圆顶建筑——由六角形和五角形组件拼接而成。Kroto 用 20 个正六边形和 12 个正五边形纸片, 拼接成由 32 个面组成类似足球的圆球, 正好有 60 个顶点, 60 个碳原子就分布在这 32 个面的顶点上。这种结构后来为量子力学的计算和结构分析所证实。 C_{70} 是由 12 个正五边形和 25 个正六边形围拼成的 37 个面的球, 外形像个椭圆的橄榄球。

1990 年德国马克斯·普朗克核物理院的 W. Drätschmer 等首次公开了 C_{60} 和 C_{70} 的制备及提纯方法^[3], 成功地合成了数量可观的 C_{60} 和 C_{70} 的混合物, 才使球状碳原子簇的结构、性质和应用研究进入实质性阶段并得以蓬勃发展。

由于球状碳单质分子像建筑学家 Buckminster Fuller 设计的圆拱形屋顶, 因此命名这类分子为 Buckminsterfullerenes; 或 Bucky balls (布基球、巴基球); Buckminsterfullerenes (富勒碳、富勒烯); Footballene (足球烯); 国际上更多采用 Fullerenes (富勒林); 同时还有人提出一些其他命名: ballene, Spherene, Sollerene, Carbosoccer 等。不过由于这类球形碳单质具有烯烃的特点, 称为“球烯”更好些。例如 C_{60} 可称为球烯- C_{60} , C_{70} 可称为球烯- C_{70} 等^[4]。

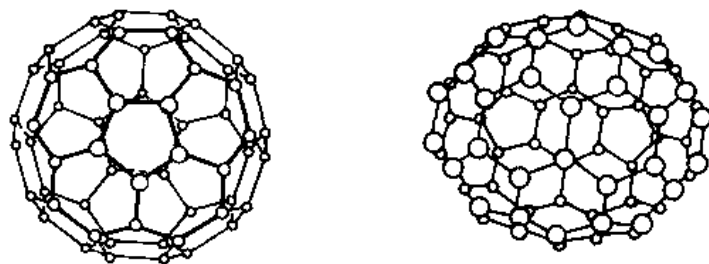
C_{60} 分子为圆球, 球心到球皮上每个碳原子中心平均距离为 350×10^{-6} , 即由碳原子围成直径为 700×10^{-6} 球形骨架, 若以碳原子范德华半径计算圆球中有一个直径 360 pm 的空腔, 可容纳其他原子。每个碳原子参与形成两个六元环和一个五元环。三个 σ 键的总键角为 348° , 小于平面三角形 360° , 故呈球形。每个 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 键角平均为 116° , $\sigma-\pi$ 轨道夹角为 101.64° 。根据杂化轨道理论, 可以计算三个 σ 键的键角介于平面三角形的 sp^2 杂化和正四面体的 sp^3 杂化轨道之间, 为 $sp^{2.28}$ 杂化, 即每个轨道 σ 近似含有 s 成分 30%, p 成分 70%。垂直球面 π 轨道含 s 成分 90%。下面是三种碳的构型比较 (见表 17.40)。

表 17.40 三种碳单质构型

同素异形体	金 刚 石	石 墨	C_{60}
碳原子构型	正四面体	平面三角形	球面体
$\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 键角	$109^\circ 28'$	120°	116°
杂化轨道类型	sp^3	sp^2	$sp^{2.28}$

现已发现^[5], 富勒烯有一个庞大的家族。有 C_{28} 、 C_{32} 、 C_{44} 、 C_{50} 、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{120} 、 C_{180} 、 C_{240} 、 C_{560} 、 C_{960} 等。其中最主要是 C_{60} 和 C_{70} , 结构见图 17.7 所示。

C_{60} 分子中 60 个碳原子的化学环境相同, 分别与相邻三个碳原子相连形成十二个五元环和二十个六元环, 分子中有两种 $\text{C}-\text{C}$ 键, 两个六元环共边的 $\text{C}-\text{C}$ 键 (6:6 键) 较短, 键长为 1.40 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), 五元和六元环共边的 $\text{C}-\text{C}$ 键 (5:6 键) 较长, 键长为 1.45 \AA 。理论和实验均证明 C_{60} 具有闭壳层的电子结构, π 电子云分布在 C_{60} 内外表面上。

图 17.7 C₆₀及 C₇₀结构图

最初人们认为 C₆₀ 是一种很稳定的芳香性化合物，但研究表明 C₆₀ 的五元环具有较大的张力，不易形成双键，分子中 π 电子的离域程度不高，分子的芳香性并不明显，具有类似于烯烃的定域双键的特性。C₆₀ 中 C 原子采用近似于 sp^2 杂化的方式成键，有吸电子诱导效应，亲电子能力很强。故 C₆₀ 的基本化学性质为缺电子烯烃，可以作为电子受体。

C₆₀ 晶体为范德华晶体，高温下为面心立方密堆结构，晶格常数为 $14.17 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) (300K)，在 249K 以下 C₆₀ 晶体发生结构相变，转为简单立方结构。常温下由于 C₆₀ 分子的高度对称性，分子在晶格格点上自由转动，取向无序，难以直接测定其分子结构。Hawkins 等合成了第一个 C₆₀ 有机钼配合物 C₆₀(OsO₄)(4-*tert*-Pyridine)，有效地阻止了晶体中 C₆₀ 的转动，首次用 X 射线单晶结构分析法成功地测定了 C₆₀ 分子结构。

C₆₀ 在空气中稳定，加热易被氧化，可被光分解。C₆₀ 在多种有机溶剂中溶解度较小。

在全碳分子家族中，目前实验室中能大量制备并用于化学研究的主要为 C₆₀ 和 C₇₀，C₇₀ 为拉长的笼状结构，属 D_{5h} 群，有五种不等价碳原子。

除了球形全碳分子外，还有一类封闭的管状全碳分子，管壁由螺旋排列的六元环连接面成，管端为两个半球状的半个 C₆₀ 分子。管状全碳分子或碳纳米管为层状结构，由管径几埃到 10nm 的管子套在一起组成。合成工艺与 C₆₀ 的合成方法类似。目前管状全碳分子的化学研究尚未全面展开，但理论上管状全碳分子有很高的机械强度和优良的固体物理特性，具有金属或半导体或二者共存的电学性质。管状全碳分子作为纳米器件的应用前景是诱人的。

从理论的观点看，C₆₀ 的发现使我们了解了一个全新的化学世界，从平面的或低对称性的分子到全对称的球形分子，从一维的超导性到三维的超导性，从平面的芳香性到球面的芳香性，从简单的分子到 C_n 笼内金属包合物，从脂肪化合物、芳香族化合物到球烯族化合物。富勒烯已开拓新的化学、物理、电子和材料的新领域。

从实际的应用角度看，无疑地富勒烯将显示出 21 世纪高科技领域最重要化合物和新型功能材料。这一领域的研究现状可参阅徐正、都有为等人的评述。^[6]

17.4.2 富勒烯的表征及性质

17.4.2.1 中子散射和 X-Ray 散射^[7,8]

利用各种散射技术可以确定 C₆₀ 的 FCC 结构。C₆₀ 分子具有截角二十面体的结构，每个顶点上有一个 C 原子，构成 20 个六边形和 12 个五边形。高能中子衍射、单晶的 X-Ray 衍射、气格电子散色等技术都表明 C₆₀ 分子的 (6:5) 单键 (五边形和六边形相邻的键) 和 (6:6) 双键 (六边形和六边形相邻的键)，不因组成晶体甚至经过相变而改变 (见表 17.41)。这证明 C₆₀ 晶体的 C₆₀ 分子之间的相互作用较弱，它们主要是通过 Van der Waals 力结合成晶体。

表 17.41 用多种实验技术确定的 C₆₀ 分子中碳原子之间最近邻的距离

实 验 方 法	6:6 短键长, \AA	6:6 长键长, \AA	实 验 方 法	6:6 短键长, \AA	6:6 长键长, \AA
高 Q 中子散射 (295K)	1.401 (5)	1.440 (5)	单晶 X-Ray	1.399 (7)	1.455 (5)
高 Q 中子散射 (20K)	1.406 (5)	1.440 (5)	气相电子散射	1.401 (1)	1.458 (6)
高 Q 中子散射 (INPS)	1.40 (1)	1.45 (1)	Ab Initio Calculation	1.405	1.455
高分辨中子散射	1.391 (20)	1.455 (12)	实验平均	1.402 (3)	1.466 (3)

注: $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ 。

在室温下 C₆₀ 晶体具有面心立方 (FCC)、Fm $\bar{3}m$ 结构。弥散中子衍射表明晶体中 C₆₀ 分子处于取向无序

状态。图 17.8 (a) 数据表明在一个弥散的本底上叠加可用 Miller 因子平方 ($h^2 + k^2 + l^2$) 来标识的 Bragg 峰。图中一个明显特征是 $Q \approx 6.5 \text{ \AA}^{-1}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) 的截断。这表明在动量空间中由于晶体中 C_{60} 分子旋转无序, 数据中的类 Bragg 部分很快衰减掉, 只剩下弥散散射部分。

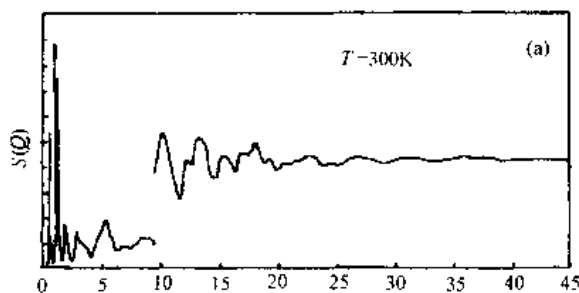


图 17.8 (a) 粉末 C_{60} 中 FCC 相的总散射函数 $S(Q)$ (Total Scattering function) 与 Q 的关系

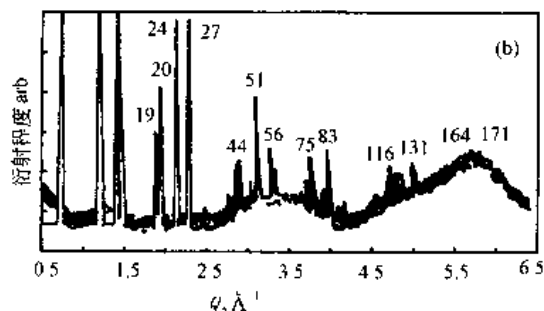


图 17.8 (b) C_{60} 粉末的室温中子散射图
 $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$

显示高 Q 值的类液态结构因子是由于 C_{60} 分子的取向无序导致的弥散散射。

图 17.8 (b) 中实线表示位于 FCC 结构中的 C_{60} 分子处于取向无序状态计算结果。图中数字为用 Miller 因子 ($h^2 + k^2 + l^2$) 标识的 Bragg 峰, 其中 2.7 \AA^{-1} ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$) 和 3.1 \AA^{-1} 的峰来源于标准样品 Al。

17.4.2.2 核磁共振谱 (NMR)^[8-10]

根据 C_{60} 分子的结构, C_{60} 中每一个碳原子有两根单键, 一根双键, 所有的 60 个 C 原子的化学环境均相同, 因此, 可以预料 C_{60} 的 ^{13}C 核磁共振谱应只有一条谱线。又由于 C_{60} 为纯碳分子, 故 ^{13}C 的 NMR 谱的测定应与是否采用质子全去偶方法无关。即 C_{60} 无质子共振峰信号。因此, C_{60} 的 NMR 谱是证明为球形纯碳分子的重要手段。利用 C_6D_6 为溶剂, 取样品浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。采用频域时域交替累加法及大信号溢出法, 抑制强溶剂峰, 在 JEOL FX90Q NMR 谱仪上测得纯 C_{60} 的 ^{13}C NMR 谱如图 17.9 所示, C_{60} 峰的化学位移值为 143.2×10^{-6} 。

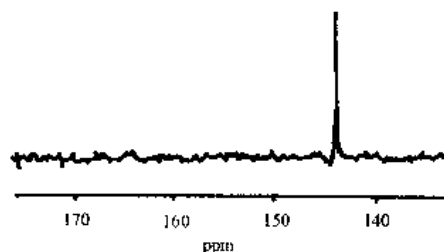


图 17.9 C_{60} 的 ^{13}C 核磁共振 ($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$)

当温度降低到 249K 时, NMR 谱线变宽, 见图 17.10 X 射线衍射表明 C_{60} 固体将由于 FCC 结构转变为 SC 结构, 呈 $\text{Pa}\bar{3}$ 对称性。249K 为一级相变点。低于 249K, 固体 C_{60} 分子的取向由无序转变为有序。

C_{60} 的 ^{13}C NMR 室温谱线较窄, 这意味着室温下处于 FCC 晶格点上的 C_{60} 分子作高速的取向无序的自由转动, 转速高达 1 亿次/s。因此在室温下可不考虑 C_{60} 分子的空间取向, 在 FCC 固体晶格中近似地看作为一个格点。

C_{70} 分子固体在室温下亦呈 FCC 结构, 分子绕长轴作高速旋转, 由于它是椭球形状, 因此 ^{13}C NMR 谱具有各向异性运动的特性。 C_{70} 具有 D_{5h} 对称性, 有五种不同化学环境的 C 原子。理论上应有 5 条 ^{13}C NMR 峰。实验证明, C_{70} 的谱峰位移分别为 150.7 、 147.4 、 148.1 、 154.4 及 130.9×10^{-6} 。

17.4.2.3 质谱

早在 1984 年 Rohlfing 等人^[1]就报道利用激光汽化/氦气脉冲膨胀法从石墨生产富勒烯, 并用紫外激光光致电离结合飞行时间质谱来检测富勒烯的存在。他们发现, 原子数若为 n , 则以 $n = 30$ 为界, 其左边和右边的谱线截然不同, 而形成两个山峰。当 $n < 30$ 时, 对应于偶数个或奇数个原子均能形成富勒烯。而当 $n >$

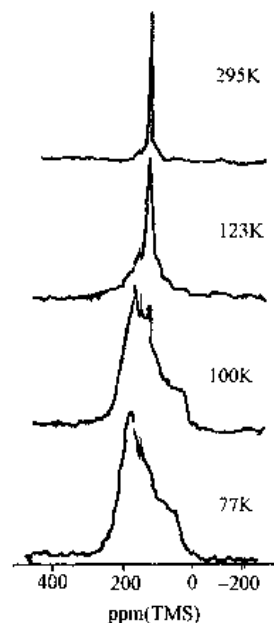


图 17.10 C_{60} 固体的 NMR 谱
($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$)

40 时, 只有偶数个原子的原子团才出现峰, 即呈 C_{2n} 分布。他们观测到最大原子簇为 C_{120} 。见图 17.11 (a), 事实上这种 C_{2n} 分布一直到几百原子均可观测到。见图 17.11 (b)。除碳原子外, 还没有观测到这种分布, 这显示碳原子的特异性。

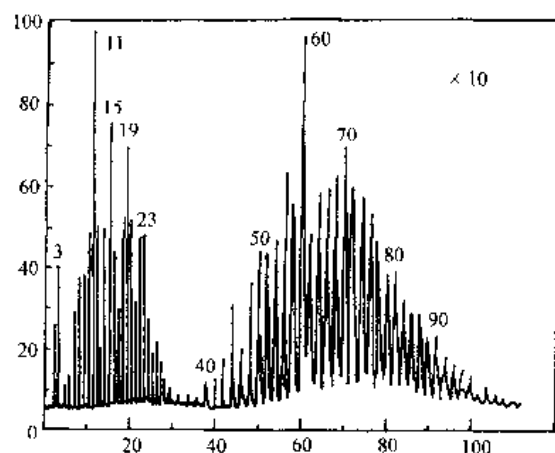


图 17.11 (a) 碳原子簇光致电离——飞行时间质谱谱

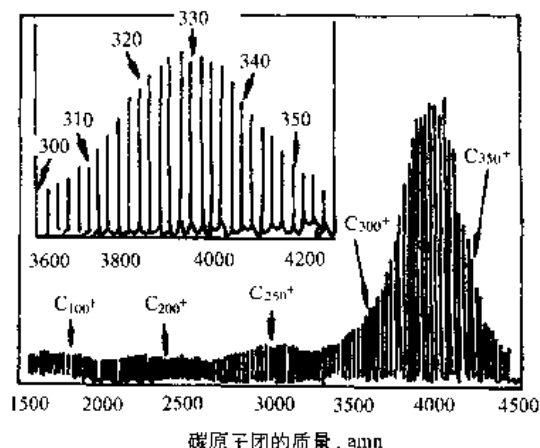


图 17.11 (b) 用激光蒸发的巨大碳原子团

图 17.10 与 Smalley 等用光解离 C_{60} 的实验结果 (图 17.12) 相当吻合。如图 17.12 所示, 以 C_{30} 为界, 其解离机制完全不同。即 $n < 30$ 时, 光激励引起的解离都是 C_3 损失 ($C_n \rightarrow C_{n-3} + C_3$); 而 $n > 30$ 的偶数个原子的原子团解离为 C_2 损失过程是具有笼状结构的碳原子团所特有的。Smalley 等认为, 当笼状碳一旦产生 C_2 损失 ($C_{2n} \rightarrow C_{2n-2} + C_2$)。 C_3 损失的解离是具有直链结构或单环结构的碳原子团的特性, 而 C_2 损失 (以 C_2 为单元产生解离), 就会立即“缩包” (Shrink-Wrapping) 而使笼闭合, 因此大的笼状碳可在分离出 C_2 后生成小的笼状碳。

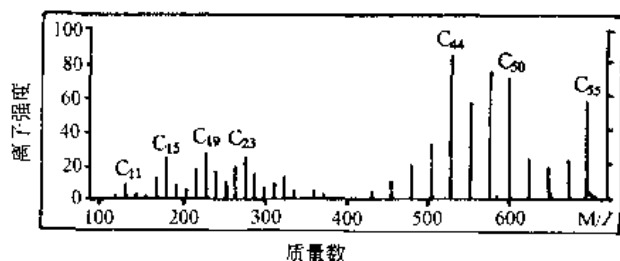


图 17.12 C_{60} 光解离的离子种类及强度

自旋—轨道耦合效应。Wasielwski 用激光将 C_{60} 及 C_{70} 激发至各自的三重态, 并记录电子顺磁共振谱。实验表明, 激发态的 C_{60} 及 C_{70} 各自两个未成对自旋电子布居中心距离分别为 $r = 0.61\text{nm}$ 及 $r = 0.79\text{nm}$, 与 C_{60} 球径和 C_{70} 长轴直径接近。

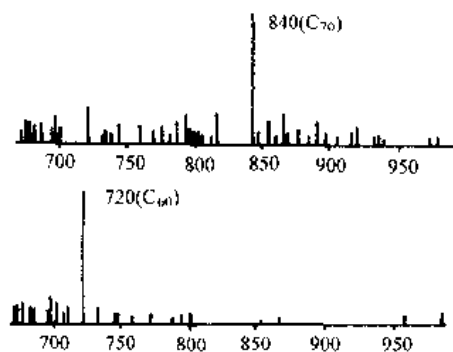
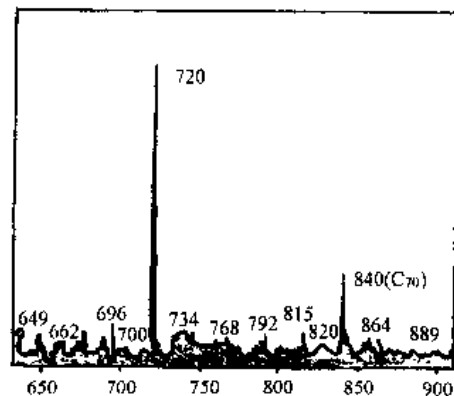


图 17.13 分离前 (左) 与分离后 (右) C_{60} 及 C_{70} 的质谱谱图

利用质谱可以在制备富勒烯时对产物进行测试。图 17.13 为 C_{60} 及 C_{70} 分离前后的质谱图^[11,12]。

17.4.2.4 电子自旋共振谱 (ESR)

用电解法在 Pt 电解上析出 $C_{60}^- \cdot \text{Ph}_4\text{P}^+ \cdot (\text{Ph}_4\text{PCl})_2$ 晶体盐, 并测出该盐 ESR。发现 C_{60}^- 的 g 因子较自由电子的 g 因子低 0.003, 与过渡金属或稀土金属值相近。这是由于 C_{60} 结构导致了较大的

17.4.2.5 傅里叶红外和 Raman 谱^{[13][48]}

由 C_{60} 分子结构知, 它属 I_h 点群, 是三维欧几里德空间最大的有限点群。理论表明, C_{60} 有 46 个可分辨的振动频率, 其中 4 个为红外激活, 10 个 (8 个 H_g 模式, 2 个 A_g 模式) 为 Raman 激活。

将 C_{60} 纯粉末样用 KBr 压片后在 Nicolet FTIR 5DX 谱仪上测红外光谱图如 17.14 所示。4 个吸收峰分别为 1429、1182、578、528 cm^{-1} , 与理论计算值相符^[9]。

将纯 C_{60} 的粉末样在高真空下, 蒸镀在玻璃片上, 然后在 Raman 仪上测定。激光波长为 514.5nm 功率 180mW, 散焦, 结果见图 17.15。由图可见, C_{60} 的 3 个峰分别位于 1465、496、273 cm^{-1} 处。这也是根据 I_h 对称性计算得到的 10 个峰中 3 个最强峰。其中最低频率峰 (273 cm^{-1}) 属 H_g 模式, 另两个峰属 A_g 模式。

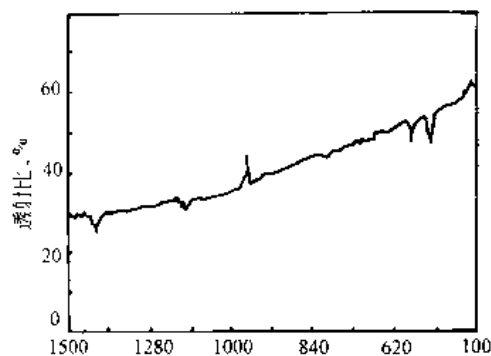


图 17.14 C_{60} 的红外图

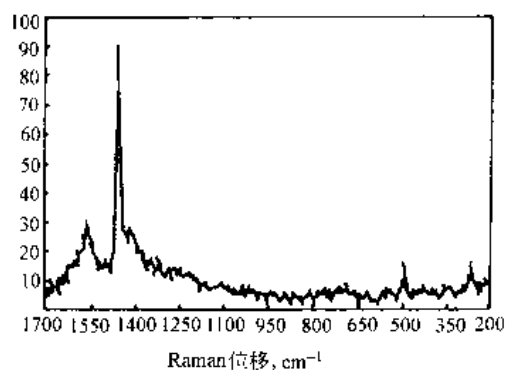


图 17.15 C_{60} 的 Raman 的振动谱

17.4.2.6 紫外-可见吸收光谱^[14,15]

从 C_{60} 分子结构, 可用量子力学来计算电子结构能态, 进而预测 C_{60} 的电子光谱, 也可用光谱仪记录紫外-可见吸收光谱。如将样品涂于石英玻璃片上, 可测富勒烯的光谱, 如图 17.16 所示。

记录结果与理论计算相当吻合。吸收光谱是由基态向高能态激发态进行电子跃迁吸收一定波长的光波而形成的。反过来, 由高能态激发态向低能态 (不一定是基态) 进行电子跃迁则可以发射一定波长的光波而形成发射光谱。在室温下, 记录不到 C_{60} 的发射光谱; 但在低温状态下 (20K), C_{60} 能产生可观测的发射光谱。

17.4.2.7 DSC 和 TGA 曲线^[6,16]

C_{60} 近似球状的完美的对称性, 使它的结构十分牢固稳定。理论上以航天飞机的轨道速度 (2.7km/h) 将 C_{60} 分子与钻石碰撞, C_{60} 分子将保持原状而反弹回来, 十分稳定。利用 DSC 和 TGA 可研究 C_{60} 稳定性。图 17.17 为 C_{60} 在纯氧中的 DSC 和 TGA 曲线。DSC 的扫描速度为 1.25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 在 306 $^{\circ}\text{C}$ 和 430 $^{\circ}\text{C}$ 有两个明显的放热峰, 306 $^{\circ}\text{C}$ 峰为 O_2 与 C_{60} 结合成氧碳键, 表现在 TGA 曲线质量增加, 340 $^{\circ}\text{C}$ 峰为碳氧化 CO 、 CO_2 而逸出, 表现为 TGA 曲线上质量减少。

过细的 TGA 曲线见图 17.18。 C_{60} 与氧反应的动力学服从普适的 Johnson Michl 与 Arrami 公式:

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n]$$

$$\ln[-\ln(1-x)] = -n \ln(kt)$$

其中 x 为生成物分数, k 为动力学常数, 实测 $n = 5/2$, 表明符合二维的成核长大模型, 由图可见, 恒温过程中, 吸氧量大约为 27% 时呈现饱和状态, 相应于 $\text{O}/C_{60} = 12$ 这与 C_{60} 结构中存在 12 个五边形环相对应, 可能氧与 12 个五边形环的碳原子相结合而生成酮, 与氧结合的 C_{60} 不溶于苯与甲苯。在纯氧中, 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, C_{60} 固体由 FCC 结构转变为非晶态碳氧化物, C_{60} 分子瓦解, 在更高温度生成 CO 和 CO_2 。

17.4.2.8 电化学性质

C_{60} 对电子的亲合性很大。图 17.19 为 C_{60} 循环伏安图, 它可以接受 6 个电子, 有吸纳电子特性, 被誉为“电子海绵”。电子能可逆地加成到 C_{60} 上。

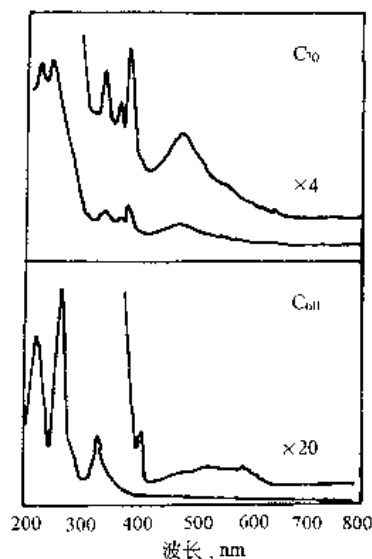
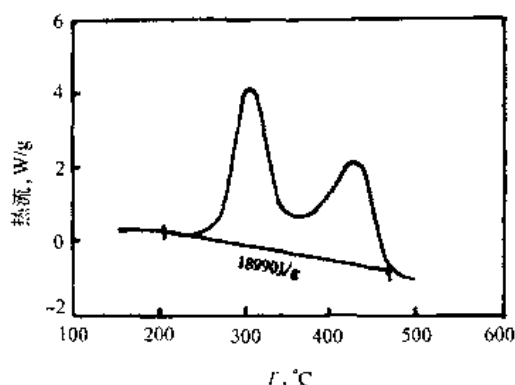
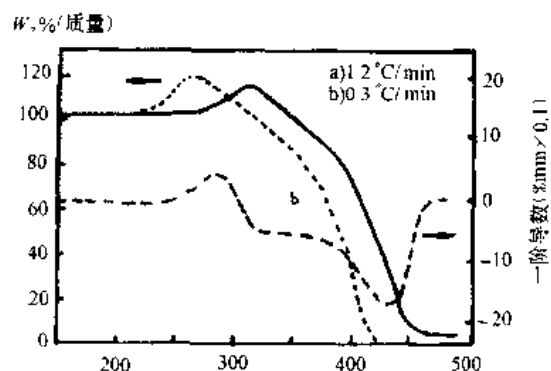
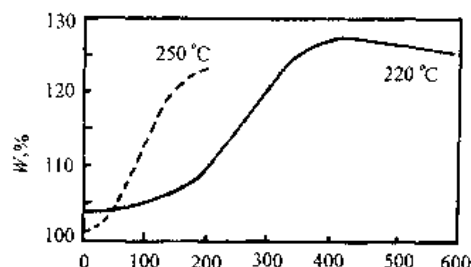
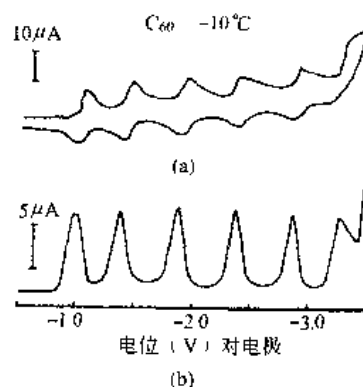


图 17.16 C_{60} 与 C_{70} 的紫外-可见吸收光谱

图 17.17 (a) C_{60} 的 DSC 曲线图 17.17 (b) C_{60} 的 TGA 曲线图 17.18 C_{60} 在氧气氛中的恒温 TGA 曲线图 17.19 C_{60} 的循环伏安图 (CV) (a) 和同一溶液的差示脉冲极谱 (DPP) (b)

多个电子可逆加成是因为所生成的 C_{60} 阴离子 (如 C_{60}^- 、 C_{60}^{2-} 或 C_{60}^{3-} 与其他荷多电荷有机离子相比, 具有独特的相对稳定性。此种行为表明, C_{60} 可参与许多电子供体 (ED) 如金属、金属配合物以及有机还原剂的可逆电子迁移过程。电子从供体 (ED) 迁移至 C_{60} 生成一自由基离子对 (如 $[C_{60}]^- [ED]^+$), 这种电荷转移盐相当稳定, 且其中许多盐有令人激动的固态性能。可以设想 Fullerene 基电荷转移盐可成为第一个三维有机导体、高临界温度 (T_c) 超导体和有机铁磁体。

17.4.2.9 富勒烯的性质总结

见表 17.42 所示。

表 17.42 C_{60} 的主要性质

分子量: 720.66
质量数: 720
分子结构: 平截 20 面体 (In), 即由 12 个五边形和 20 个六边形 32 面体簇构成 (直径约 7.1 Å)
2 个六元环共有的 C—C 键长 1.391 Å ^①
五元环的 C—C 键长 1.455 Å
¹³ C-NMR (C_6D_6 溶液): $\delta = 143.27 \times 10^{-6}$
红外吸收光谱 (KBr 压片), cm^{-1}
527.4, 576.4, 1182.4, 1428.6,
红外发射光谱 (气相, $850 \pm 100^\circ C$), cm^{-1}
527.1, 570.3, 1169.1, 1406.9
喇曼光谱 (薄膜), cm^{-1}
273 (S), 437 (M), 496 (S), 710 (M), 774 (M),
1099 (W), 1250 (W), 1428 (M), 1470 (VS), 1575 (M)

续表

紫外可见吸收光谱 (己烷溶液, 括弧内为 $\lg \epsilon$)

211 (5.17), 227 (Sh.4.91), 256 (5.24), 328 (4.71)
 390 (3.52), 403 (3.48), 492 (Sh.2.72), 540 (2.85)
 568 (2.78), 590 (2.86), 598 (2.87), 620 (2.60)

荧光光谱 (甲苯溶液, 室温), nm: 未观测到^②

(薄膜, 20K), 706.7 (主) 787.4, 877 肩峰

三重态能 (甲苯溶液):

 $1.56 \pm 0.03 \text{ eV}$, $(8.60 \pm 0.14 \text{ kJ/mol})$ 离子化势: $7.61 \pm 0.02 \text{ eV}$ 电子亲和力: $2.56 \pm 0.02 \text{ eV}$ 氧化电位, ($E_{1/2}$ VS NHE), 玻璃状碳电极: CH_2Cl_2 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{BF}_4 > 1.5 \text{ V}$ 还原电位 ($E_{1/2}$ VS SCE) 铂电极, CH_2Cl_2 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{BF}_4$ -0.44 , -0.82 , -1.25 , -1.72 (V)

晶体结构: 立方晶系 (249K 以下)。

 $\text{Pa}3$, $Z=4$, $a=14.041 \text{ \AA}$ (5K)

面心立方晶系 (249K 以上)

 $\text{Fm}3$, $Z \approx 4$, $a=14.17 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (300K)邻接分子的中心距离 $\sim 10.0 \text{ \AA}$

有多形的可能性

密度: $1.729 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (5K 计算值) $1.682 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (300K 计算值)压缩率: (0.20GPa), $(5.5 \pm 0.5) \times 10 \text{ GPa}^{-1}$ 熔点: $> 700^\circ\text{C}$ 转化热 (249K): $\sim 4.83 \text{ kJ/mol}$ 升华热: $9.58 \pm 0.31 \text{ kJ/mol}$ 导电率: (室温) $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 摩尔磁化率: $-(260 \pm 20) \times 10 \text{ emu/mol}$ 超导电性盐的转变温度 T_0 , K K_3C_{60} (19.28), $\text{K}_2\text{RbC}_{60}$ (21.8) $\text{Rb}_2\text{KC}_{60}$ (24.4, 26.4), Rb_3C_{60} (29.4) $\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$ (31.3), $\text{Cs}_2\text{RbC}_{60}$ (33), $\text{RbTi}_2\text{C}_{60}$ (48)强磁性盐的居里温度^③ $\text{TDAE}_{0.86}\text{C}_{60}$ 16.1K

溶解性: 微溶于为数不多的有机溶剂中, 如苯、甲苯、二氯乙烷、吡啶、二硫化碳、DMF 等

① $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ 。② C_{60} 在室温下虽未观测到荧光, 但稍扁平的 C_{70} 在室温下观测到荧光。

③ 居里温度为冷却过程中由顺磁性变为强磁性体时的温度。

17.4.3 富勒烯的制备

17.4.3.1 C_{60} 的制备

几乎所有含碳材料均可作为 C_{60} 的原料。

① 石墨激光气化法^[17] 早期, 于室温下 He 气流中用脉冲激光技术蒸发石墨导致了 C_{60} 的发现, 碳蒸气的快速冷却使 C_{60} 分子形成。把石墨靶预热到 1200°C 时, 可大大提高 C_{60} 产率。但此法难以收集到常量级样品。

② 石墨电弧放电法^[18] 1990 年 Kratschmer 等人利用图 17.20 装置合成了克量级的 C_{60} , 起弧电流可用直流或交流电源, 在 $100 \sim 200 \text{ A}$ 的强电流作用下, 石墨电极气化, 在高温下, 碳原子或石墨碎片互相碰撞联结, 而生成各种 C_n 团簇。 C_{60} 分子产率与石墨电极大小、电流高低, 惰性气体种类与压力有关。在 N_2 氛下为 0.8%, Ar 氛下为 5%, He 氛下可达 10%~15%, 有报道可高达 25%~35%, 在合适条件下可达 44%。目前该法已成为普遍采用的生产方法。

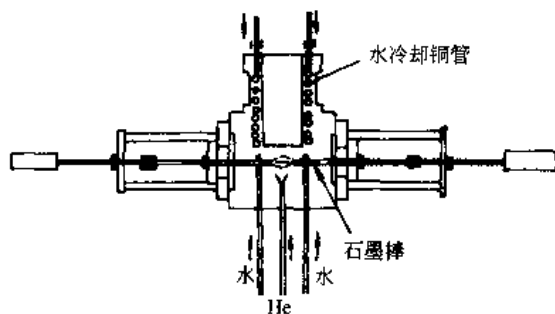


图 17.20 石墨棒电弧蒸发制备全碳分子装置示意图

③ 太阳能加热石墨法^[19] 利用太阳能聚焦蒸发可以制备富勒烯,在得克萨斯州埃尔帕索安装了一个“Solar 1”,用抛物镜面将阳光聚焦在0.4mm直径的石墨棒端,该棒置于pyrex管内,Ar气压力为6.6kPa,运行了3h可获5mg的C₆₀和C₇₀。此法是今后生产富勒烯的方法之一。

④ 高频电炉加热蒸发法^[20] 1992年Peter利用高频电炉在2700℃、150kPa He气氛中于一个氯化硼支架上加热石墨,得到C₆₀,此法产率和能量利用率均低于电弧法。

⑤ 苯火焰燃烧法^[21] 1991年Howard从苯/氧火焰中发现了C₆₀和C₇₀的存在,此法有可能成为大规模工业生产富勒烯的方法,而且可以制出不同种类的富勒烯。

⑥ 禁热裂解法 从理论和量子化学计算表明,由禁可建造富勒烯,实验时用一支石英管,内有禁,通入Ar气,在出口端用丁烷火焰加热,生成C₆₀/C₇₀,它是由C₁₀碎片缩合形成,这也是值得进一步开发的制法。

⑦ 有机合成法 C₆₀/C₇₀具有球面大π电子体系的芳香性碳笼结构,人们也企图进行化学合成,尽管难度大,但合成研究对于富勒烯的形成机理,C₆₀笼内外修饰有重要意义,这方面的研究提供了中低温下合成富勒烯的可能性。

17.4.3.2 巴基管的制备^[22~25]

巴基管又称碳纳米管,是一种与富勒烯分子相关的新型碳纤维,直径为数纳米,图17.21为单层纳米管的模型,从纳米管的TEM照片中可以看到与纤维轴平行的

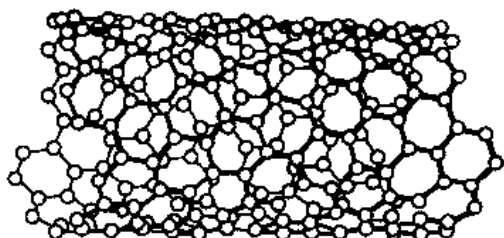


图 17.21 直径0.9nm的单层碳纳米管模型

002晶面,其间隔为0.34nm。石墨圆筒呈套管状,圆筒的外径细到5nm,最小的圆筒内径为0.7nm。最近用新工艺制成了全部用管子都是单层的直径为1nm的碳纳米管。从电子衍射花样可以看出,纳米管上的碳原子是六圆环排列。其衍射将征为2nm对称,由此可以得出结论,管子上的六圆环呈螺旋状排列,而螺距是不一定的。

巴基管制备方法如下。

① 电弧法 在电弧高温下使石墨电极蒸发,在阴极沉积出巴基管。为避免巴基管烧结,可将阴极(大石墨电极)改成一个可冷却的铜电极,再在上面接石墨电极,便可使产物质量大为提高。

② 气相热解法 此法利用烃(C₆H₆·C₂H₂)在Fe、Co、Ni催化剂的催化下裂解而成。此法产率高,但管径不齐,含管状结构的产物比例不高。

③ 固相热解法 本法采用亚稳非晶碳氮化硅粉为原料,放入BN坩锅中再放入石墨炉体内,抽真空后再充10³Pa的N₂。然后升温、保温和降温,在热解样品上就有巴基管生成。

④ 离子或激光溅射法 用等离子或激光蒸发石墨至相对的金属-石墨靶上来生产巴基管。但此法设备要求高,难以大规模生产。

理论上有关巴基管的物理和化学性质的推测,证实这种结构奇妙的物质具有许多优越性质,首先是极高的弹性模量,是现存物质中弹性模量最高的物质;其次是特殊的电学性质,根据理论分析1/3巴基管呈金属性,2/3的巴基管呈半导体性,半导体的能隙随巴基管的直径减少而增大,导电的巴基管是一种优良的一维导电材料(顺管轴方向),实验上由于难以获得纯巴基管,Ebbesen等人测得大块材料中巴基管的平均电导率为100S·cm⁻¹,纯巴基管应具有更高的电导率。理论上预言:巴基管具有很强的电磁各向异性,Dravid等人对此作了电子能量损失谱的研究(EELS),确切无疑的证实了这一点,在电子束垂直于管轴的情况,由于螺旋性的存在,导致轨道较大的贡献,造成了EELS谱形和石墨的谱形有很大的差异,从化学反应的角度来看,碳的五元环和七元环的成对出现,在反应中很容易变成两个六元环,而事实上在层数较多的巴基管中,由于五元环和七元环的成对出现而造成的台阶状情况是比较普遍的一种缺陷,理论上还预言化学反应特别容易发生在五元和七元环处,Ajayan等人在400℃时用电子束轰击在封闭顶部(有五元环存在)粘有铅颗粒的巴基管,发现在空气中巴基管的顶部可以变成开放的状态,而在真空度较高的情况下则顶部依然呈封闭状态,说明这种顶部开放的过程包括一个金属、氧气和组成巴基管的碳原子的化学反应过程,实验上还未见有过巴基管进行外部装饰的报道。

17.4.4 富勒烯的分离与精制

低压下He气氛下石墨电极电弧放电获得的烟灰,经甲苯浸取可得富勒烯混合物。一般含C₆₀70%~80%,C₇₀10%~15%以及C₇₆、C₈₄和少量的C₆₀O(1%~5%)。为制备纯度高的C₆₀可用以下几种方法。

17.4.4.1 高压液相色谱法^[26,27]

采用以分析为目的的 HPLC, 主要是鉴别和确认 C_{70} 以上的异构体; 而采用以精制为目的的分离, 主要是为了大量、迅速、低成本地制取 C_{60} 、 C_{70} 或 C_{70} 以上的高次富勒烯。

用 HPLC 分离富勒烯, 可以选用多种固定相, 但大致可分为两类: 一类是一般市售的固定相; 另一类是新研制的固定相。目前一般是采用市售十八烷基二氧化硅 (ODS) 为固定相分离富勒烯。这种固定相比较便宜, 也容易实现色谱分离。移动相用 n -己烷, 配合 ODS, 分离 C_{60} 、 C_{70} , 但高次富勒烯的分离却需另选取移动相。

ODS 是通过硅胶与十八烷基进行硅烷偶合反应制取的, 根据所用的甲硅烷化剂是一官能性或多官能性, ODS 可分为单苯六 ODS 和多苯六 ODS, 两者的分离特性有很大差异。多苯六 ODS 识别分子形状的能力很好, 可应用于富勒烯异构体的确认, 单苯六 ODS 适合分离 C_{70} 以上高次富勒烯。从样品的溶解性大小来看, 用甲苯/甲醇、甲苯/乙腈组合的移动相是合适的。

图 17.22 是以甲苯从碳黑中提取的富勒烯的 HPLC 色谱图。移动相是甲苯/乙腈 = 45/55, 固定相是单苯六 ODS, 柱是 $\phi 4.6\text{mm} \times 250\text{mm}$, 流速为 $1\text{ml}/\text{min}$, UV325nm 检测, 室温。由图可知主峰占了 7 成。由每个峰值的 UV/VIS 谱线看, 这些峰值属于 A: C_{60} ; B: C_{70} ; C: C_{76} ; D: $C_{78} - C_{2V}$; E: $C_{78} - C_{2V} + C_{78} - D_3$; F: C_{82} ; G: C_{84} 。

图 17.22 (b) 为多苯六 ODS 作固定相, 移动相及其他条件同图 17.22 (a)。

峰值的形状与单苯六 ODS 相比虽然稍差一些, 但主峰值仍占 7 成。由图 UV/VIS 谱线可以发现, 存在着与图 17.22 (a) 中的析出顺序不同的化合物。它们分别为 H: C_{60} , I: C_{70} , J: $C_{78} - C_{2V}$, K: C_{76} , L: $C_{78} - C_{2V}$, M: C_{78} 。

D_3 , N: C_{84} , N 右边 (Z) 是 C_{82} 。K 与 J 以及 Z 及 N 的析出顺序异常, 特别受人注意。析出顺序与富勒烯的分子形状有很大关系。由多苯六 ODS 平面识别能力可知, 直径稍大的膨松的 $C_{78} - C_{2V}$ 有不稳定的倾向, 而比 C_{76} 先析出。柱内温度变化使单苯六 ODS 和多苯六 ODS 的稳定性差别更加显著。

Tour 等人利用活性炭/硅胶柱色谱加压分离 C_{60} 。利用 36g 活性炭和 72g 硅胶为填充剂, 甲苯为淋洗剂, 仅 1h 就从 1.85g 混合物中分离出 1.16g 纯 C_{60} 。此法缺点是加压, 有危险性。

17.4.4.2 重结晶法^[28]

Coastel 等人利用 C_{60} 、 C_{70} 在甲苯溶剂中溶解度的差别, 通过重结晶法可获 95%~99% 纯度的 C_{60} 。先取 20g C_{60}/C_{70} 混合物溶于 4~5L 甲苯中, 分成两份进行操作, 加热蒸去部分甲苯, 冷却, 获 8g C_{60} (纯度 95%)。将此样品溶于 2~2.5L 甲苯中, 重结晶处理得 5.6g C_{60} (纯度 98.99%)。母液可重复使用。

17.4.4.3 重结晶-活性炭减压过滤法^[29]

用活性炭-硅胶柱色谱加压分离法中, 活性炭对 C_{60} 强吸附性, 难以用甲苯洗脱。为此, 可将上法获得的 98% 纯度的 C_{60} 甲苯溶液通过有少量活性炭滤板进行减压过滤, 经 HPLC、MS、IR 测试, C_{60} 纯度为 99.5%, 从而避免了 C_{60} 损失, 可大量快速、安全地制备高纯度的 C_{60} 。

17.4.4.4 化学法^[30,31]

利用 C_{70} 及高富勒烯对 $AlCl_3$ 的亲合力大于 C_{60} 原理, 将混合物溶于 CS_2 中, 加入一定量的 $AlCl_3$ 。 C_{70} 及高富勒烯与 $AlCl_3$ 形成络合物从液中析出沉淀, 而 C_{60} 留在溶液中。此法可从 10g 混合物中分离出 6.2g 纯度为 99.9% 的 C_{60} , 但此法耗时较多。

利用对-叔丁基-杯芳烃处理 C_{60} 、 C_{70} 混合物的甲苯溶液。由于 C_{60} 与杯芳烃进行络合, 而析出, 然后此络合物放在 $CHCl_3$ 中解离, 可获纯度为 99.5% 的 C_{60} 。而母液中可获 C_{70} 。

17.4.5 富勒烯单晶的制备^[32~34]

为研究富勒烯的特殊固体物理性质, 必须制备较大的单晶, 其方法有以下几种。

17.4.5.1 溶剂蒸发法

将通过精制的富勒烯重新溶于有机溶剂中, 在适当的条件下使溶剂蒸发而析出单晶。

表 17.43 显示了可溶解 C_{60} 的有机溶剂以及用溶剂蒸发制得 C_{60} 的单晶体结构。

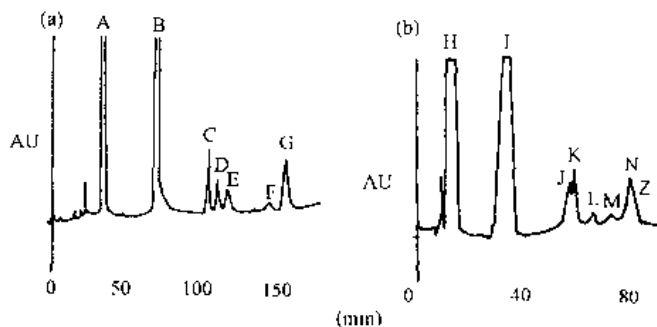


图 17.22 用甲苯从碳黑中提取的富勒烯 HPLC 色谱图

表 17.43 可溶解 C_{60} 的溶剂和蒸发制得的 C_{60} 单晶

溶 剂	C_{60} 晶体结构	溶 剂	C_{60} 晶体结构
苯	有层错的六方晶体或面心立方晶体	戊 烷	(面心) 斜方晶体
甲苯	面心立方晶体	二硫化碳	斜方晶体
己烷	六方晶体		

由于 C_{60} 或 C_{70} 分子近似于球形, 因此可推测所凝聚成的晶体具有面心立方或六方的最紧密结构。事实上, 如后所述用升华法制得的单晶在室温下就具有这样的结构。面用溶剂蒸发法制作的单晶, 由于在晶体中

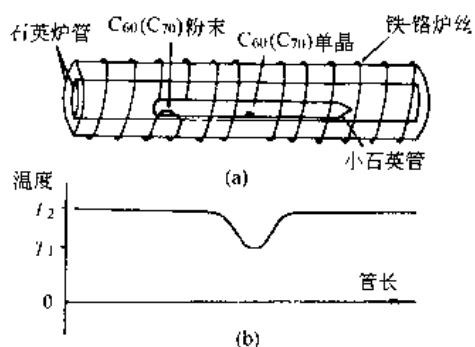


图 17.23 制备富勒碳单晶的加热炉及温度分布示意图

混入了溶剂分子, 故不具备最紧密结构。由菊池等最早合成的单晶就是用二硫化碳为溶剂得到的, 由于结晶中含有二硫化碳分子, 晶体结构为斜方晶系生长成长轴 5~10mm 的板状晶体。混入的溶剂分子, 对富勒碳分子的旋转运动, 低温下的取向性, 以及能带结构等都有影响, 这不利于对其固体性质的深入研究。

17.4.5.2 升华法

现在已经可以得到较多的高纯 C_{60} 或 C_{70} , 用升华法可以制得毫米尺寸的 C_{60} 或 C_{70} 单晶。

用液体色谱法分离精制 C_{60} 或 C_{70} 粉末中仍然残留了相当多的溶剂 (如甲苯等到移动相) 为除去溶剂, 先将 C_{60} (或 C_{70}) 粉末加热 250~300℃。至一天时间, 再升温到 450~600℃ 使之升华。升华出的 C_{60} 装入 10mm×100mm 小石英管内, 同时封入 3000~6000Pa He 气。把此管放入图 17.23 (a) 中电炉电热。图 17.23 (b) 可见, 炉子中央部位温度较低 (T_1) 与炉管两端的温度 (T_2) 形成适当的温度梯度。经 5 天加热, 在管中部将生长出了 C_{60} 单晶。

实验结果见表 17.44。

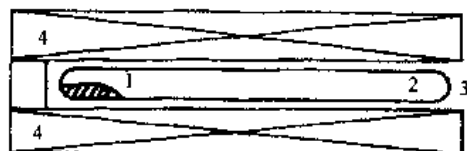
表 17.44 升华法制备 C_{60} 和 C_{70} 单晶体

温 度 ℃	时 间 d	富勒烯	X 衍射分析	温 度 ℃	时 间 d	富勒烯	X 衍射分析
T_1 : 510 T_2 : 530	5	C_{60} 单晶	面心立方结构	T_1 : 560 T_2 : 570	5	C_{70} 单晶	六方最密结构

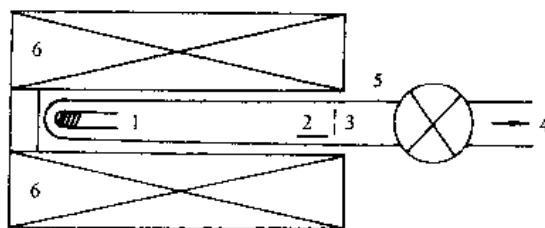
17.4.6 富勒烯薄膜的制备

① 升华法 装置如图 17.24 所示。先将 C_{60} 粉末和衬底分别放入石英管两端, 然后抽真空使真空度达 $1.3 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-7}$ Pa, 然后把抽气端石英管端烧封, 水平放置在加热炉内, 源端保持 400℃, 衬底保持为冷端 (室温)。数天后在冷端石英管上或衬底表面就生成多晶薄膜。此法不能生成单晶膜。

② 热壁外延法 该法见图 17.25 所示。源区为热端, 保持 C_{60} 为 400℃ 衬底为冷端, 温度从室温到 200℃ 可调, 根据不同衬底, 选择温度。石英管内压力为 1.3 Pa。此法生长速率快, 可制得单晶或多晶 C_{60} 膜。

图 17.24 升华法生长 C_{60} 单晶和多晶薄膜的装置

1— C_{60} 粉末; 2—衬底; 3—石英管;
4—加热装置

图 17.25 热壁外延法生长 C_{60} 薄膜装置

1— C_{60} 粉末; 2—衬底; 3—挡板; 4—接机械泵;
5—石英管; 6—加热装置

③ 真空蒸发法 利用普通的真空镀膜装置。加热再用涂有钨层的铝坩锅，用电热法使 C_{60} 升华。压强在 $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 之间。此法可生成单晶或多晶膜，其生长速率可灵活调整，通过电镜对 C_{60} 薄膜生长可进行位观测，从几个原子层厚到数百纳米厚。

上面论述的真空蒸发装置，在具有代表性的三种衬底 Si、NaCl、云母表面上生长薄膜。

④ C_{60} 的 LB 膜^[38] LB 技术是把两亲化合物的稀溶液滴在水面上，然后用膜障紧压成单分子膜，若用基片在单分子膜垂直方向上下移动，就能把单分子膜逐层沉积在这基片上，形成多分子层的 LB 膜。该膜分子排列规整有序、超薄、具有分子水平的平整性。

C_{60} 分子无双亲基团，但 C_{60} 球形的疏水分子能够在空气-水界面形成稳定的漂浮膜。把纯度为 99% 的 C_{60} 经超声溶于苯中形成 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{mol/L}$ 的稀溶液，滴铺在亚相水面上。待溶剂蒸发后，膜障以 20mm/min 速度推压 C_{60} 分子，使之紧密排列，直到形成膜。此膜可根据浓度不同形成单分子或多分层膜。膜十分稳定，在 $65 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 膜压下不崩溃。膜有刚性，表明 C_{60} 分子相互作用很强。

C_{60} 多层 LB 膜是在膜压恒定在 $25 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 下沉积在基片上取得的。为提高膜质量，现已开发 C_{60} 衍生物的 LB 膜，如用 $C_{60}\text{Br}_8$ ， $(\text{TTF})_3\text{C}_{60}\text{I}_3\text{Br}_2$ ， $C_{60}\text{O}$ 和 $C_{60}\text{H}_2$ 等衍生物 LB 膜。

⑤ C_{60} 自组装膜 (SAM)^[39,40] 上述几种制膜均靠范德华力吸附形成，力强度和热稳定性均不高，用 10nN 的载荷即可损伤膜。为此，利用化学键将 C_{60} 分子固定在基体上或令 C_{60} 发生聚合反应使之高分子化，以提高强度与耐热性。其中用共价键这样的“分子绳索”把 C_{60} 分子拴在基片上是自组装膜实用化的重要一步。

将基片进行处理方式有：有机硅烷对羟化的 SiO_2 、 AlO_2 等表面；硫醇或二硫化物对 Au、Ag、Cu 等金属表面；胺 Pt 对表面；醇或羧酸 Al、 Al_2O_3 对表面。总之，无论哪一种分子绳索，其分子两端必带一功能基团（即封端基），一端可与基片反应使基片表面功能基化，另一端可与 C_{60} 或其衍生物反应，如可以发生烯烃的亲核加成反应，环加成反应，自由基反应，络合反应和氧化反应等，从而将 C_{60} 或衍生物与基相连。

Mirkiri 用 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 作为分子绳索在 Au 的表面上形成化学键相联的 C_{60} 单层膜（见图 17.26）。此膜紧密有序，通过调节分子绳索的分子比例，可控制膜中的 C_{60} 密度。

Smith, Blasic 等将 11-溴代十一烷基三氯硅烷连接到锗硅多层基底。再用 4-甲基吡啶阴离子处理单层膜使吡啶基团取代绳索上的端基溴。这些吡啶再与 OsO_4 反应，吡啶上的 N 与 Os 配位。研究数据表明每个 OsO_4 与两个吡啶配位（图 17.27）。

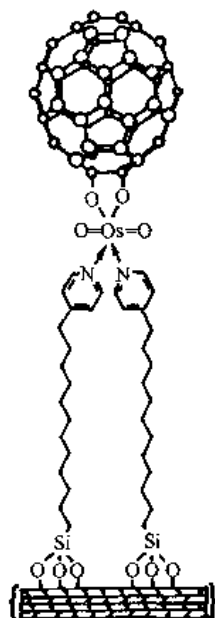


图 17.26

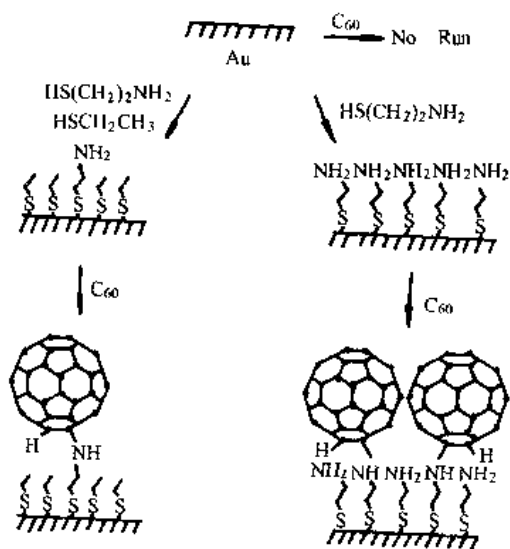


图 17.27

Tsukruk 等用含有叠氮化物为端基的“分子绳索”制得了 C_{60} 的自组装分子膜 (SAM)，并用 AFM 提供了关于定域分子有序性及膜表面形态的直接信息。

11-溴代十一烷基三氯硅烷配位于硅表面，然后再与 NaN_3 反应形成叠氮端基的 SAM。叠氮端基的 SAM

在 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_{60}$ 的苯溶液中回流 1.5 天得到 C_{60}SAM (图 17.28)。

这是一种完美的、分子水平光洁的同质单层膜。观察到的 C_{60} 分子的有序晶格与期望的分子形式一存在 $\{hoo\}$ 面相一致, 面上体心立方单位晶胞的边长为 $a = 1.4 \pm 0.1 \text{ nm}$ 。

表 17.45 是几个 C_{60} 自组装膜的成功例子。

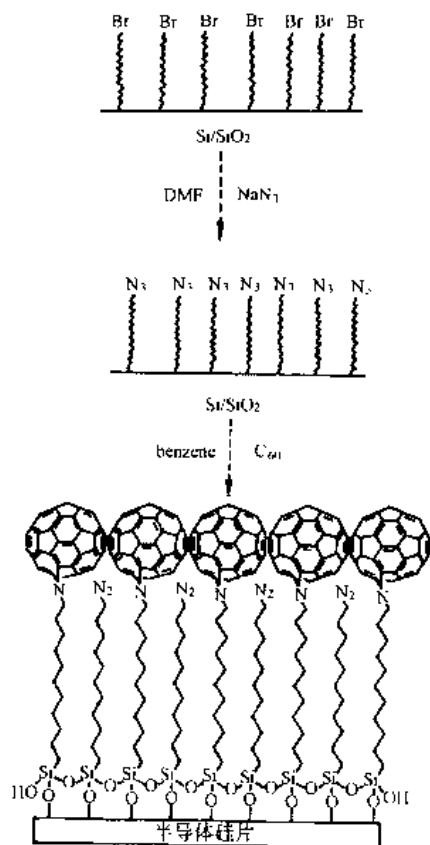


图 17.28 由 SAM 得 C_{60}SAM

表 17.45 C_{60} 自组装膜的成功例子

“分子绳索”	固体基体	文献点评
O, O' 二 (2-氨基乙基) 硫代磷酸酯	铜片	制备了以化学键相连的 C_{60} 自组装单层膜、分别用接触角、光电子能谱、循环伏安、时间飞行质谱等方法证实了 C_{60} 自组装单层膜的形成
以叠氮化物为端基的十一烷基硅烷	硅片	制备出一种完美的、分子水平光洁的同质单层膜, 观察到的 C_{60} 分子的有序晶格与期望分子形式在 $\{hoo\}$ 面相一致, 面上体心立方单位晶胞的边长为 $a = 1.4 \pm 0.1 \text{ nm}$
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{SH} (n = 1, 2)$ 通过调节不同 n 的比例可以控制自组装膜中分子的 C_{60} 密度	金片	制备出的膜排列得很紧密, 比氧化物表面的单层膜有序
以吡啶为端基的十一烷基硅烷与 OsO_4 形成的配合物	锗硅多层基片	使用 X 射线干涉全息照相术研究 C_{60} 单层膜的特征, 表明在吡啶- OsO_4 自组装单膜上覆盖有形成简单六方点阵的 C_{60} 单分子层, 具有短程有序性
硅氧烷	表面声波谐振器表面 (SiO_2)	用 C_{60}SAM 成功地制备了一种表面波 (SAW) 化学嗅觉膜传感器

它们都有非常好的规则分子排列和良好的物理力学性能。至于 C_{60}LB 膜的聚合目前还没有见任何文献报道, 但随着 C_{60} 本体聚合技术的进步, 用聚合的方法来提高 C_{60}LB 膜的机械强度和热稳定性使之实用化将是一个有意义的课题。

17.4.7 富勒烯的化学性质

(1) 富勒烯的特征

要了解 C_n 的化学性质, 必须从其结构上进行分析。从 C_n 结构可以看出, C_n 有三大特性。

① 连接两个六元环的键 (6/6 键) 比连接六元环和五元环的键 (6/5 键) 要短, 两者分别为 0.138 nm 和 0.145 nm 。在所有可能的结构中, C_{60} 最低能量的凯库勒结构式是所有的双键都位于键合两个六元环的位置, 而单键则键合五元环和六元环, 因此可以认为 C_{60} 是融合五径向烯和环己三烯亚单位的建造结构的共轭 π 体系。由于曲面造成价键张力, 在分子内只能测到微弱的环电流, 它更倾向于烯烃的反应特性。

② 在球形的 C_{60} 内, 高度角锥化的 $sp^{2.28}$ 杂化的碳原子在分子内引起了大量的张力能, 约为其生成焓 (ΔH_f) 的 80% (C_{60} 的 $\Delta H_f = 41.84 \text{ kJ/mol}$ 碳原子), C_{60} 在热力学上比石墨和金刚石的稳定性要差。

③ C_{60} 是个电负性分子, 它易于还原而不易被氧化, 有三重简并的最低空轨道和五重简并的最高占有轨道, 这反映在实验上, C_{60} 可以可逆地由一个电子还原至六个电子。

基于上述三大特性, 可归纳出以下反应规则。

a. C_{60} 的反应性符合适度定域有缺电子性的聚烯烃。化学反应的主要类型是对 6/6 双键的加成, 特别是亲核加成、自由基加成、环加成的 η^2 迁移金属络合物的形成, 此外各种形式的氢化、卤化及路易斯酸复合物的形成也可进行。

b. 加成反应的驱动力是富勒烯笼中张力的解除。富勒烯中角锥化张力导致饱和的四面体杂化 sp^3 碳原

子的反应,在大多数情况下,对 C_{60} 的加成反应是放热的,后续加成决定于连接到富勒烯上的试剂分子大小及数目,在一定程度上放热有所下降。高度加成的产物最终变得不稳定,或根本不形成,这是由于新的张力如加成试剂的立体排斥或平面环己烷环的引入而迅速增加的缘故,这些张力因素决定了加成试剂的数目。

c. 加成反应的区域化学是由在富勒烯骨架上形成最少的 5/6 双键决定的。对典型的环加成反应和无空间排斥作用试剂的有利模式是 1,2 (加成到 6/6 双键上) 加成,因为在这种情况下没有不利的 6/5 双键在富勒烯骨架上形成,每个 5/6 双键的引入大约耗费 33.6 kJ/mol 能量。

(2) 主要加成反应

① 亲核和自由基加成 C_{60} 是缺电子聚烯烃,在亲电子的 6/6 双键上可直接加亲核试剂和自由基。

a. 碳亲核加成 在有机金属化合物的 THF 中加入 C_{60} 甲苯溶液,亲核试剂加成生成 RC_{60}^- 的沉淀, RC_{60}^- 的质子化产生可溶的 1-R-1,2-二氢化富勒烯。有机基可以是甲基、乙基、丁基、苯基、异丙基、烯丙基等。

b. 磷亲核试剂的加成反应 用锂盐的二级磷硼烷或磷盐硼烷处理 C_{60} ,接着移去 BH_3 基团,得到 C_{60} 的 1,2-二氢化磷酸化物。

c. 胺类的加成 胺中活性基团氨基与 C_{60} 反应为光自由基反应。如丙胺与 C_{60} 反应可获多胺基 C_{60} , 第一步反应是胺的单电子转移到 C_{60} 上,形成 C_{60}^- 阴离子自由基,第二步是自由基的结合和两性离子的形成。

② 氢化反应 1990 年,体福利尼等在液氨中使过量的锂和醇作用于 C_{60} ,进行伯兹还原,实现了 C_{60} 的加氢反应,得到 $C_{60}H_{36}$ 的各种异构体混合物。在 $C_{60}H_{36}$ 分子中,尚残存 12 个 $C=C$ 双键。如果考虑到 C_{60} 中含 12 个五元环,则可以认为 $C_{60}H_{36}$ 分子中每个五元环都残有一个双键。同时, C_{60} 的伯兹反应是可逆的, $C_{60}H_{36}$ 在加有 2,3-二氯、5,6-二氯苯醌的甲苯中回流,则脱氢生成 C_{60} 。这说明,在加氢和脱氢反应中, C_{60} 的球笼无变化。

在这里,注意到加成的氢的数目为 12 的倍数,称之为“12 法则”。这可能与 C_{60} 中五元环是 12 个有关。 C_{70} 也含 12 个五元环,进行伯兹反应也得到 $C_{70}H_{30}$ 。

③ 卤化反应 C_{60} 的氟化可以用 XeF_2 通过二氯甲烷的溶液来完成,或在低压下氟气与固体富勒烯反应,得到多氟富勒烯混合物 $C_{60}F_{2n}$ (n 为 15~22),用固体 C_{60} 和氟气在 NaF 存在的条件下反应可合成已表征的区域异构体 $C_{60}F_{48}$ 。高度氟化可以用预氟化的富勒烯 $C_{60}F_{2n}$ 与氟气同时经紫外光照射反应,用这种方法 n 值在 30 以上的氟化富勒烯 $C_{60}F_{2n}$ 也可形成,这种超氟化反应中富勒烯构架中有 σ 键断裂。

C_{60} 的多氯化反应可以用低速氯气流通过温度在 250~400℃ 之间的热玻璃管中的 C_{60} 反应实现或液体氯在 -35℃ 处理固体 C_{60} 得到,氯化富勒烯 $C_{60}Cl_6$ 作为一纯的同分异构产物通过 C_{60} 在苯或甲苯中与过量 ICl 在室温下反应得到,该化合物形成了两个 5/6 双键。

用液溴处理 C_{60} 得到一橘黄色 Th 对称的晶体化合物 $C_{60}Br_{24}$,在 CS_2 中溴化得到棕黑色晶体 $C_{60}Br_8$,产率 80%。 $C_{60}Br_8$ 溴化物异构于 $C_{60}Cl_6$,是由 C_{60} 在苯或 CCl_4 中溴化形成的。

④ 氧化反应 在制备 C_{60} 时就发现氧化 C_{60} ($C_{60}O_n$) 存在,氧原子与双键形成环氧三元环。 $C_{60}O_n$ (当 $n \leq 5$) 可通过电化学氧化产生。用辐射 C_{60} 的苯溶液也可得 $C_{60}O_n$ 。

⑤ 钨化反应 C_{60} 与四氧化钨反应生成钨化富勒烯,以较高产率获得单一加成物。该钨化反应是由吡啶加成物或吡啶存在的条件下与化学计量的 OsO_4 反应完成的。在真空中加热时钨化产物可以全部转化为 C_{60} 。加成物中吡啶分子可以用其他相关的配位体置换,诸如 4-叔丁基吡啶,配位体的置换用来增加钨化富勒烯产物的溶解性,这样可生长高质量的单晶,以便进行原子键位的测定。

⑥ 金属配合物反应 C_{60} 的金属络合物是另一个重要研究方向,这些研究很可能制出新的高表面积催化剂或具有崭新物理性质的化合物。

C_{60} 同过量的 $Cp^+ Ru (CH_3CN)_3 X^-$ [$Cp^+ = \eta^5-C_5(CH_3)_5$, $X^- = O_3^-SCF_3^-$] 反应,得到 $[Cp^+ Ru (CH_3CN)_2]_3 C_{60}^{13+} (X^-)_3$ 。经分析表明,有三个钌原子连结在每个 C_{60} 分子上,剩下的两个乙腈配位于钌原子。已知低价过渡金属络合物键合于缺电子烯烃与芳烃上。如 $[(C_6H_5)_3P]_2 Pt (\eta^2-C_2H_4)$ 同 C_{60} 的甲苯溶液反应时,得到黑色沉淀的 $(C_6H_5)_6 P_2 Pt C_{60}$ 。其中, Pt 原子连结于 C_{60} 上的两个碳原子上,而且是连结在两个六元环稠合的价键上。最近还证明 $[(C_6H_5)_3P]_2 (CO) Cl Ir (\eta^2-C_{60})$ 中的铱也是键合于这一位置。原因是 C_{60} 中的 66 键比 65 键短,并且具有强烈的双键特征,所以反应活性呈现在 66 键上。

增加金属取代的数目,会降低 C_{60} 的电子亲和力,对随后的亲电子金属配位更加不利。有人在四氢呋喃中对 C_{60} 金属络合物进行了电化学研究后发现,单取代的衍生物 $(Et_3P)_2 MC_{60}$ (其中的 $M = Ni, Pd, Pt$) 还原反应比 C_{60} 本身还要困难。随着金属取代数目的增加,则络合物更难还原。六取代的衍生物只有在强负电位下才可还原。而且在还原时,络合物变得不稳定,会将金属部分释入溶液,产生游离的 C_{60} 阴离子。

⑦ 和强氧化试剂以及酸的反应 稳定的 C_{60} 阳离子自由基可以在类似 FSO_3H, SbF_5 等超强酸介质中观

察到,在低温下发烟 H_2SO_4 和 SO_2ClF 混酸中,多电荷的富勒烯自由基阳离子也是稳定的, C_{60} 和硫酸、硝酸反应,随后中间体在碱性水溶液中水解形成富勒醇。

⑧ 扩碳笼反应 F. Wudl 等报道了一种有效的扩展球碳笼的反应。他们发现在甲基中用二苯基重氮甲烷和 C_{60} 作用所得产物经谱学方法和物化性质证实是 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_{61}$ 而不是 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CC}_{60}$ 。UCLA 所作的 X 射线结晶测定也证实了这个结论。反应时间延长后可生成类似的二苯基化物,球碳组成依次扩展为 C_{62} 、 C_{63} 、 C_{64} 、 C_{65} 、 C_{66} 。Wudl 等认为,这种方法可用来制备功能化的球碳。他们已着手合成这类以球碳为基础的化合物,例如以苯桥连接的双碳笼一类的分子。

⑨ 包合反应 C_{60} 与氢醌 (HQ) 形成 $(\text{HQ})_3\text{C}_{60}$ 就是以 C_{60} 为核心的包合物, C_{60} 被 HQ 紧密包围, C_{60} 分子取向无序,但 HQ 形成的网络结构有序。

C_{60} 与杯-8-芳烃衍生物形成的电荷转移配合物中, C_{60} 处于中心,被杯-8-芳烃衍生物包围, C_{60} 为核,杯-8-芳烃为壳,核壳之间 π 电子发生电荷转移。

由以上反应可生成一系列衍生物,见图 17.29 所示。

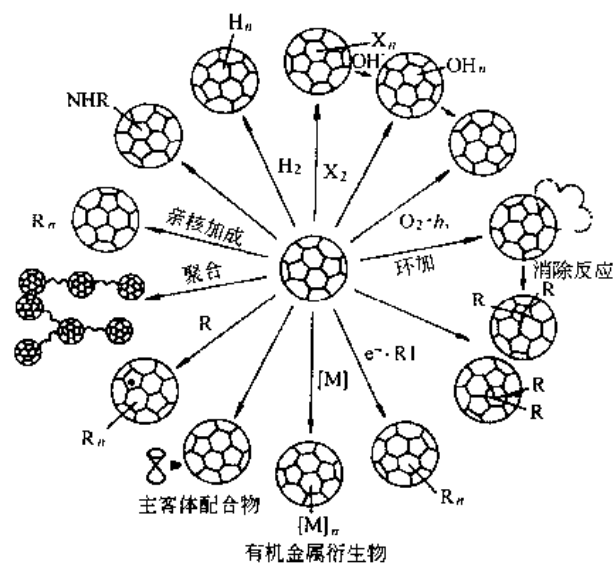


图 17.29 衍生物系列图

M_3C_{60} 具有 FCC 结构,大的金属离子优先占据 C_{60} 密堆积的八面体空隙,而使 T_c 升高。

已发现, NH_3 与 $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ ($T_c = 10.5\text{K}$) 反应生成 $(\text{NH}_3)_4\text{NaCsC}_{60}$, 其 T_c 升高为 29.6K , 且 $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ 占据 C_{60} 八面体空隙。

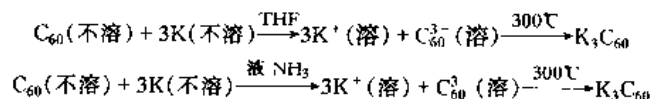
碱金属可与 C_{60} 形成 M_xC_{60} , $x = 2, 3, 4, 6$ 。 M_3C_{60} 具有超导性质,其他为非超导体。

碱土金属与 C_{60} 在高温真空条件下反应也可制得超导体,如 Ca_xC_{60} , $T_c = 8.4\text{K}$ 。

金属盐合成方法有如下。

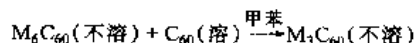
① 液相反应 用甲苯作溶剂,制得黑色粉末 K_xC_{60} , $T_c = 18.0\text{K}$ (超导相含 1%)。含 15mg 纯 C_{60} 的 40ml 甲苯溶液,在 Schlenk 装置中与过量的 K (约 75mg) 在惰性气氛中搅拌回流两小时,过滤,真空干燥,得到 K_xC_{60} 。同样的方法制得 Rb_xC_{60} , $T_c = 28.6\text{K}$ (超导相 7%)。

M_3C_{60} 也可通过 C_{60} 与碱金属在液氨或 THF (四氢呋喃) 中反应而制得。



这样制得的 K_3C_{60} 和 Rb_3C_{60} 是非晶态的,呈现微弱的超导性质。

M_3C_{60} 也可以通过 M_6C_{60} 来制备:



② 金属叠氮化物反应 利用碱金属叠氮化物参与反应,制备了 KRbCsC_{60} , 其 $T_c = 28 \sim 29\text{K}$ 。 ^{87}Rb 和 ^{133}Cs 的 NMR 表明最大的 Cs^+ 占据 C_{60} FCC 晶格的八面体空隙, K^+ 和 Rb^+ 主要占据四面体空隙。

17.4.8 富勒烯盐^[5]

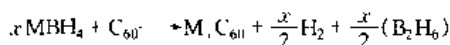
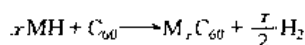
由于 C_{60} 有很强的亲电子能力,容易得到电子而被还原,形成 C_{60}^{n-} 阴离子 ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$), C_{60} 阴离子的盐具有超导性或是半导体,有时表现出磁性,是 C_{60} 重要研究课题。

17.4.8.1 金属盐

C_{60} 固体在室温时为面心立方结构,存在四面体座 (0.115nm) 与八面体座 (0.21nm) 两类间隙,原子 (离子) 的掺杂对 C_{60} 的性质影响极大,是材料科学的热点。

Haddon 首先发现掺杂的 C_{60} 薄膜有导电性,纯 C_{60} 薄膜掺入 Li、Na、K、Rb、Cs 后,其电导率提高了 5 个数量级。如用 0.5mg C_{60} 和碱金属密封在石英管中,经热处理后,发现 K_xC_{60} 存在零电阻和 Meissner 效应,具有超导性, $T_c = 18\text{K}$ 。若采用 Rb 掺杂,则 $T_c = 28\text{K}$ 。用 Cs 的二元合金 CsM ($\text{M} = \text{Hg}, \text{Tl}, \text{Bi}$) 制得超导相 Cs_xC_{60} , $T_c = 29.5\text{K}$ 。 $\text{Rb}_{2.7}\text{Tl}_{2.2}\text{C}_{60}$ 的 T_c 为 45K 。

③ MH 或 MBH_4 反应 M_xC_{60} ($\text{M} = \text{Na}, x = 2, 3; \text{M} = \text{K}, x = 3$) 可由固体 C_{60} 与固体 MH 或 MBH_4 反应制得:



④ 电化学法 用 Li 作负极, $\text{P}(\text{EO})_8\text{LiClO}_4$ 高聚物作电解质, 正极包含 60% 的 C_{60} 和 40% 的电解质, 在 80°C 下, 电压从 $-3.0 \rightarrow 0.2 \rightarrow 3.0\text{V}$, 在 2.3, 1.9, 1.5, 1.0, 0.8V 处分别出现五个峰, 对应 Li_xC_{60} ($x = 0.5, 2, 3, 4, 12$)。这是合成 M_xC_{60} 新途径。

17.4.8.2 电荷转移盐 (有机盐)

C_{60} 有机盐可望作分子导体或软磁体。用电化学法可制得有机盐。如用石墨作阴极, Pt 为阳极, $0.7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ph_4PCl 为电解质, 电解浓度为 $2 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 C_{60} 的邻二氯苯溶液, 电流为 $0.6\mu\text{A}$, 结果在 Pt 电极上获得 $\text{C}_{60}\text{Ph}_4\text{P}^+ \cdot (\text{Ph}_4\text{PCl}_2)$ 微晶, 在常温下有半导体性, 电导率为 $10^{-5} \sim 10^{-7}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。也合成了 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{C}_{60})_2$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -二吡啶), 298.15K 下电导率为 $0.01\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

在 THF、氯代苯中把 C_{60} 与 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 电结晶形成分子导体 $\text{Na}_x\text{C}_{60}(\text{THF})_y$ 。

C_{60} 与 TDAE [四 (N, N -(二甲基)氨基) 乙烯] 反应得 $\text{C}_{60}(\text{TDAE})$, 它是软铁磁体, 居里温度为 16.1K 。

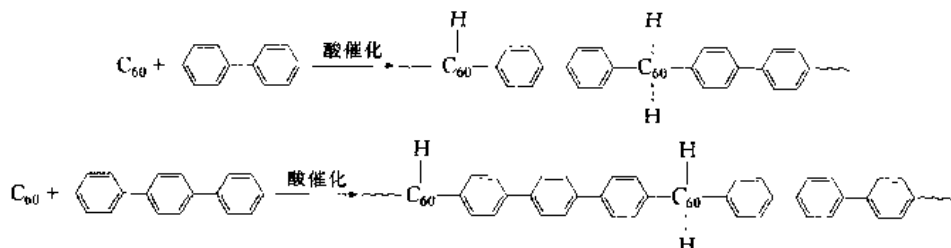
17.4.9 富勒烯聚合物

化学家利用 C_{60} 优异的物理性能开发出 C_{60} 的新材料, 把 C_{60} 分子有序组合成一维、二维和三维的高分子, 已合成以下几种类型。

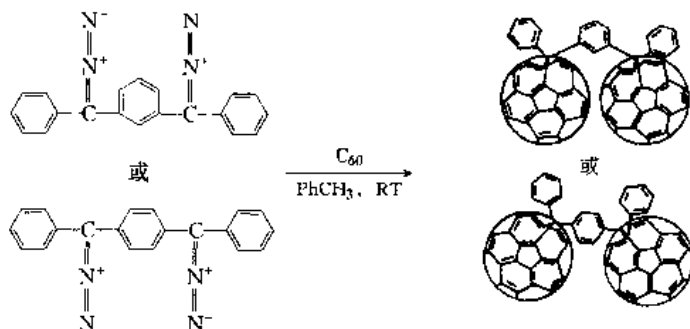
① 珠链聚合物 珠链聚合物 PNP (Pearl Necklace polymer) 其结构见下面图 17.30。

Loy 首次报道了^[41] C_{60} 高聚物。在 650°C 下分解 1,1,4,4-二亚乙基二苯基产生对二甲苯基双自由基, 将此气体通入溶有 C_{60} 的甲苯溶液 (-78°C) 溶液由紫变绿。温度升至室温时, 形成棕色沉淀, 经表征证实此产物高度交联。

黄少铭用原位 DSC 研究了 C_{60} 和对二甲苯二聚体在高温时聚合反应, 证实在 $280 \sim 330^\circ\text{C}$ 下 C_{60} 溶于对二甲苯二聚体中, 约在 400°C 时开始反应, 形成树枝状聚合物。



Suzuki 等用对 (间) 二苯甲酰基苯经重氮化后与 C_{60} 反应合成了 PNP 聚合物。



② 手镯形聚合物^[42] 将 C_{60} 引入聚合物侧链而形成“手镯形聚合物”CBP (Charm Bracelet Polymer), 其结构见图 17.31。



图 17.30 珠链聚合物结构图



图 17.31 手镯形聚合物结构图

H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha																	
					Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
					Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

图 17.32 球烯配合物中的中心金属^[45]

○—已合成或检测出内含式配合物中的中心金属；○—理论上预测的；

□—已合成出的简单外接式配合物中的中心金属；△—已合成出的混配式配合物中的中心金属

Fe>、C₅₈<Fe>、C₅₆<Fe>等，这些 C_n<Fe> 分子具有很高的光学非线性效应。

除金属原子外，也可用惰性气体原子嵌入笼中，如 C₃₆<Ne>、C₅₈<Ne>、C₆₀<Ne>、C₆₀<He³>、C₇₀<He³>等。此外，LiF、LiCl、NaF 和 NaCl 等也可进入碳笼，有可能成为新一类的铁电材料。

当金属进入 C_n 内，原 C_n 结构将发生变化。利用从头计算法可得出以下结论：正离子进入 C_n 后能使 C_n 膨胀；负离子则使其收缩；而中性原子对 C_n 结构不发生改变。此外，C_n 半径的改变量与进入的离子的电荷有关。

由于 C_n 的笼状结构能保存物质，若将放射性元素钴 60 纳入笼中，这对于癌变部位的局部放射性药物导入治疗将是很理想的。此外，将 Li 和 F 原子纳入笼内，则可制出长效的大功率的 Li-F 电池。

内含式配合物制备方法主要是将金属氧化物与石墨粉混合制成电极，再用电弧法蒸发。或用金属盐与石墨粉混合作靶，用激光气化。利用 Fe(CO)₅ 气流中用电弧蒸发石墨，可合成 Fe@C₆₀。稀有气体则通过高能碰撞或高温高压而形成内含式配合物。

17.4.10.2 外接式配合物，C_nM_m^[46]

在一定条件下，C_n 分子可以与许多元素原子、有机分子、金属配合物等反应而形成新型分子，称外接式配合物，这是 C_n 衍生物重要研究领域。

外接式配合物可通过上述 C_n 是化学性质形成一系列的配合物。

17.4.11 C_n-xM_x 金属杂碳烯

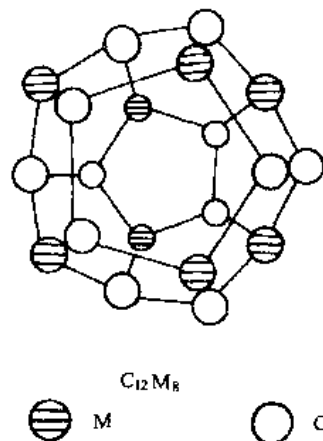
金属原子与碳原子结合构成金属——碳多面体烯，简称金属碳。Guo 等人曾采用强激光蒸发金属使其与碳氢化合物 (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ 以及 C₆H₆ 等) 反应而生成 C₁₂M₈ 分子，其中 M = Ti, Zr, Hf, V 等金属原子。M₈ 与 C₁₂ 共有 20 个原子，构成五边形组成的 12 面体笼子，具有 m $\bar{3}$ 点群对称性，其结构见图 17.33，图中黑圆代表 M 原子，图中的 C—C 键与 C—M 键长不等，因此不存在 $\bar{5}$ 对称素。C₁₂Ti₈ 的另一种制备方法是将金属钛粉与石墨粉混合均匀，压成棒状，然后进行电弧蒸发，烟灰经分离萃取后可得 C₁₂Ti₈ 金属碳，人们对金属—碳多面体烯的研究，希冀研制成新型的催化剂，半导体或超导体材料。

Jin 等人采用 308nm 波长的 XeCl 激光，使 Mo(CO)₆ 有机金属化合物离解，从而获得 Mo_nC_{4n} 的生成物，其中 n = 1~4。

C_n 亦可与非金属元素生成代位衍生物，例如 C_{n-x}B_x 等，C_n 还可与 N、O、S 等原子交换 C 原子，生成杂碳烯，可置换位比芳香族多。

17.4.12 水溶性富勒烯的制备^[47]

C₆₀ 是一种非极性分子，不能溶于水或其他极性溶剂。而生物体的生

图 17.33 C₁₂M₈ 团簇分子结构示意图

命活动几乎都处于水环境中,为了把 C_{60} 引入生物学、医学领域,必须解决 C_{60} 溶解性问题。

17.4.12.1 C_{60} 水溶液的制备

① 四氢呋喃-丙酮介导法 室温下,将 C_{60} 的饱和苯溶液加入到 THF 中,形成浅紫色溶液,再将它滴入到快速搅拌的丙酮中,慢慢加水至一定量时,出现 C_{60} 沉淀,继续加水,进行蒸馏,除去有机物和部分水,即得 C_{60} 水悬液,此液十分稳定。

② Triton X-100 介导法 把 C_{60} 甲苯溶液与 Triton X-100 混合,在 40°C 旋转蒸发,得油状物,把它溶于水得 C_{60} 溶液。

③ 聚乙烯吡咯烷酮介导法 将 PVP 制成 CHCl_3 溶液,把 C_{60} 甲苯溶液加入混合,真空下旋转蒸发,加入水后经超声处理得棕色溶液。

④ 环糊精包埋法 环糊精 (Cyclodextrins, 简化为 CD) 中间是一空腔,可以将 C_{60} 包埋进去。用两分子 γ -CD 可包埋 1 分子 C_{60} 。将纯 C_{60} 加到 γ -CD 水溶液 ($0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中回流即可。

⑤ 脂质包埋法 将 C_{60} 与 DHP 或卵磷脂溶于 CHCl_3 中,蒸发除去 CHCl_3 ,真空干燥后加入适量水,然后在 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 静置 10min,超声处理 30min 后可得 C_{60} 脂质膜。

17.4.12.2 水溶性 C_{60} 衍生物

① $C_{60}(\text{OH})_n$ 将 C_{60} 的甲苯溶液加入 KOH 水溶液中,同时滴入 TBHA 催化剂,室温下搅拌几分钟,水溶液为棕红色,除去苯层液,水相用甲醇重结晶,得 $C_{60}(\text{OH})_n$ 固体。此反应物溶解度随 n 加大而增大,当 n 达到 $20\sim 24$ 时, $C_{60}(\text{OH})_n$ 溶解度非常大。

② 丙二酸 C_{60} 在碱性条件下,溴代丙二酸二乙酯和 C_{60} 反应,生成 4 种 C_{60} 的丙二酸异构体。

③ 二酰胺基二酸二苯基 C_{60} 将丁二酰胺苯酮和 NH_2NH_2 发生腙反应,产物在镍过氧化物存在下还原为偶氮化合物,再和 C_{60} 发生加成反应,在 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HCl}$ 水溶液中水解 16h,水解产物和丁二酸酐反应生成二酰胺基二酸二苯基 C_{60} 。它可作为 C_{60} 试验生理和药理特性的理想底物。

④ 羧酸 C_{60} 以甲苯和 CH_2Cl_2 混合作溶剂,用 4-二甲氨基的吡啶作催化剂,把 C_{60} 与双基三亚甲基甲烷类化合物发生加成反应生成的醇与丁二酸酐反应,即生成 C_{60} 羧酸。它能溶于水中,在 DMSO 中则形成乳浊液。

⑤ 带活性基团的 C_{60} 衍生物 利用偶氮反应使 C_{60} 加上一氨基酸或氨基,使 C_{60} 有更好的生物试验价值和选择性;利用多肽碳端 4~6 序列的五肽段有强烈亲水性,可将它与 1,2-二氢-1,2-二甲基 C_{60} 羧酸共价结合成 C_{60} 的多肽衍生物,使其有生物活性,能抑制 HIV-1 蛋白酶的活性。

利用上述方法已制得一些衍生物用于生物学研究。发现二酰胺基二酸二苯基 C_{60} 能抑制人艾滋病病毒特异蛋白酶的活性,从而降低该病毒侵染宿主细胞的能力并抑制其生长。羧酸 C_{60} 对 DNA 具有选择性剪切作用,而且在光照下对体外培养的人宫颈癌细胞生长有抑制作用。由此可见,这类衍生物将有广泛的应用前景。

17.4.13 富勒烯的应用

富勒烯的应用研究涉及到诸如物理化学、有机化学、无机化学、高分子材料科学、催化科学、电化学、光化学、材料科学等多种学科。过去的研究表明, C_{60} 类球体富勒烯分子在诸多领域具有广阔的应用前景。

17.4.13.1 有机超导体

C_{60} 分子本身是不导电的绝缘体,因为其中所有的电子都被紧紧地键合在一起。但当碱金属嵌入 C_{60} 分子之间的空隙后,由于碱金属与 C_{60} 分子之间的相互作用,会使碱金属的最外层电子形成一个导电带,从而使其导电性能发生有趣的变化。研究发现,随着碱金属掺入量的增加, C_{60} 与碱金属的系列化合物从绝缘体变成半导体,再变成超导体,最后重新变回绝缘体。例如纯的 C_{60} 是绝缘体, $\text{FCC } C_{60}$ 是半导体, K_3C_{60} 是超导体,而 K_6C_{60} 是绝缘体^[3]。更为激动人心的是,这种 C_{60} 掺杂碱金属的化合物具有很高的超导临界温度。是继氧化物超导体出现后的又一类有前途的有机高温超导体。继 1991 年美国电话电报公司贝尔实验室首次得到临界温度为 18K 的 K_3C_{60} 后,系列的其他 C_{60} 掺杂碱金属,碱土金属的具有高温超导性能的化合物被世界各国的实验室得到。一些化合物,如 $\text{Rb}_1\text{Ti}_2\text{C}_{60}$ 的 $T_c=48\text{K}$,进入高温超导体行列。与氧化物超导体比较来看, C_{60} 系列超导体具有完美的三维超导性、电流密度大、稳定性高、易于展成线材等优点,是一类极具研究价值的新型有机超导材料。

据估计, C_{540} 可能达到室温超导。

17.4.13.2 有机软铁磁体

和超导性一样,铁磁性是物质世界的另一种奇特的性质。铁磁体就是指具有磁性的化合物,在低于临界温度时具有磁化作用。实验证明,一些 C_{60} 化合物也展现出优良的铁磁性。1991 年美国加州大学的 Allmand

等人在 C_{60} 的甲苯溶液中, 加入过量的强供电子有机物四(二甲氨基)乙烯(TDAE)进行还原反应, 得到了 $C_{60}(TDAE)_{0.86}$ 的黑色微晶沉淀。在室温下, 其电导率为 $10^{-2} S/cm$ 。经磁性研究后表明是一种不含金属的软铁磁性材料, 居里温度为 16.1K, 高于迄今报道的其他有机分子铁磁体的居里温度。鉴于有机铁磁体在磁性记忆材料中的重要应用背景, 研究和开发高居里温度的 C_{60} 有机铁磁体, 特别是以廉价的碳材料制成磁铁替代价格昂贵的金属磁铁是非常引人注目的。

17.4.13.3 光学器件

C_{60} 分子中存在的三维高度非定域 π 电子共轭结构使得它具有优良的光学及非线性光学性能。理论研究表明, C_{60} 三重态的寿命可长达几十微秒, 单态至三重态交叉弛豫的量子效率接近于 1。所以, 当它被激发时, 由于被激发的粒子积聚于三重态, 而且三重态的跃迁截面较基态大很多, 所以会产生明显的反饱和吸收现象。所谓反饱和吸收即指介质的透过率随入射光强的增加而减少的现象。1992 年 Tutt 等人从实验上证实了 C_{60} 甲苯溶液的反饱和吸收现象。在低光强下, 透过率为一常数。当入射光强增至 $100 mJ/cm^2$ 时, 透过率明显下降, 而输出光强接近一常数。对透过率为 80% 的样品, 限幅值为 $240 mJ/cm^2$, 而对透过率为 60% 的样品, 其限幅值降到 $6.5 mJ/cm^2$ 。这种反饱和吸收的光学限制性在实际应用中可作为光学限幅器。 C_{60} 具有离域 π 电子大共轭体系, 较大的非线性光学系数, 高稳定性等特点, 使其作为新型非线性光学材料具有重要的研究价值, 有望在光计算、光记忆、光信号处理及控制等方面有所应用。除此以外, Y. Wang 等人对 C_{60}/N , N -二乙基苯胺(Diethylaniline)的倍频响应作了研究。周德建等人报道了 C_{60} 与甘氨酸酯的衍生物在室温下受到紫外及可见光引发的荧光现象。基于 C_{60} 光电导性能的光电开关和光学玻璃也已研制成功。最近, 叶险峰等人将 C_{60} 与花生酸混合制得高质量的 C_{60} -花生酸多层 LB 膜, 发现这种 LB 多层膜具有光学累积和记录效应。

稀土的 C_{60} 包合物可作激光材料。将 C_{60} 装入一种类似沸石的多孔材料 VPI-5 中, VPI-5 微孔直径 1.25nm, 然后用 458nm 的蓝色激光照射, 可发出类似虹的很强的可见光, 由此可制造电致发光的富勒烯材料, 将使电光源发生戏剧性的变化。

17.4.13.4 能源开发

C_{60} 分子具有足球状对称结构, 这种足球状结构决定其固体微粒具有较高的耐压强度, 作为单质碳元素, C_{60} 本身可以作为火箭推进剂的添加剂。而 C_{60} 又是一种不同于金刚石、石墨和无定形碳的结构独特的碳的同素异构体, 60 个碳原子形成的足球状笼形结构使其具有一定的结合能和张力能, 作为推进剂添加剂, 在反应过程中除了给出相应的化学能以外, 还可以释放出一定的张力能和结合能。多硝基笼形含能材料已经引起了有关专家的高度重视, 如果能得到多硝基 C_{60} 衍生物, 将是十分诱人的。

C_{60} 比金属镉轻得多, 如果用 C_{60} 代替常用的可逆充电电池镍-镉电极中的镉, 那么这种镍- C_{60} 可逆电池与相同质量的镍镉电池相比, 将具有较长的使用寿命。日本有些公司已经开展了这方面的研究。

寻求新能源一直是人们努力的一个方向, 而氢能源以其质轻、无污染、几乎取之不尽而受到人们的高度重视。研究发现, C_{60} 对氢的吸收, 在一定条件下可达到 2% 的质量百分数, 在一定温度和压力下还可能更高, 这就为探索新型氢能源贮存提供了可能。

17.4.13.5 功能材料

由于 C_{60} 的特殊笼状结构以及特殊的性质如超导性、氧化还原性、光学限制性、非线性光学性等, 将 C_{60} 作为新功能基团引入高聚物, 可得到有优异导电、光学的新功能材料。也可制成有机金属高分子, 如 $C_{60}Pd_n$ 已证实它有催化二苯乙炔加氢性能。 C_{60} 和 C_{70} 掺入发光高分子聚乙烯咪唑(PVK)中, 得到新型高分子光电导体。将 C_{60} 与 PNVC 共混, 可用于静电复印、静电成像以及光探测技术中。

17.4.13.6 生物活性材料

C_{60} 的笼状结构广泛存在于胚胎和病毒中, 且 C_{60} 分子在激光照射下能产生单态氧, 单态氧能对癌细胞发生作用。另外, C_{60} 是一个可以充填的“壳”, 在其中装入放射性元素, 它们在医院常用的造影检查及杀死癌细胞的过程中不会伤害健康细胞, 即不损坏人体正常的活细胞组织。

水溶性 C_{60} 衍生物将有效抑制 HIVP 活性, 是艾滋病(AIDS)研究的关键, 也是生命科学研究热点。

富勒烯还可合成金刚石膜、分子滚珠($C_{60}F_{36}$)等材料, 其发展与应用将在 21 世纪蓬勃开展。

17.4.13.7 巴基管的应用^[22]

① 高强度的碳纤维材料 决定增强纤维强度的参数是长度与直径之比。人们希望得到大于 20:1 的材料。目前获得的纳米管的长度已是直径的几千倍, 可号称“超级纤维”。它们的强度比钢高 100 倍, 但质量只有钢的六分之一。它们非常细小, 5 万个管排起来才有人头发的发丝那么宽。

巴基管有较大的长度/直径比和较强的机械性能,它有可能成为聚丙烯腈基碳纤维、沥青基碳纤维之后的又一新型碳纤维。它既具有碳纤维的固有本性,又具有金属材料的导电和导热性,陶瓷材料的耐热和耐蚀性,纺织纤维的柔软可编织性,以及高分子材料的轻质、易加工性能,是一材多能和一材多用的功能材料和结构材料。有可能用航天、航空、能源、交通、化工、石油、建材等部门。

② 复合材料 巴基管可增强树脂、炭、金属和无机材料。用它增强塑料,不仅力学性能优良,而且抗疲劳、抗蠕变、材料尺寸稳定;又由于摩擦系数小,故滑动性能好。此外,还具有导电、耐蚀、屏蔽电波和X射线透过性好等优点。

巴基管增强陶瓷复合材料具有较高强度、机械冲击性能、热冲击性能都得以改善。

③ 纳米电子器件 由于巴基管壁能被某些化学反应所“溶解”,因此它们可作为易于处理的模具。只要用金属灌满巴基管,然后把碳层腐蚀掉,即得到纳米尺度的导线,并由此可编小微电子技术尺寸,从而达到纳米的尺度。巴基管可制成分子水平的线圈、活塞和泵等微型零件来组装微型引擎或其他装置。它也可作成新一代平面显示屏和微型传感器元件。

④ 催化纤维与膜工业 把 V_2O_5 灌入巴基管,然后将碳氧化,而得纳米 V_2O_5 纤维,因为高比表面而使催化效果大为提高。巴基管制成取向膜,可作场发射器件,也可作成超滤膜。

参 考 文 献

- 1 Rohlffing E A, et al. J Chem Phys. 1984, 81: 3322
- 2 Kroto H W, et al. Nature. 1985, 318 (4): 162
- 3 Kratschmer W. Chem Phys Lett. 1990, 170: 167
- 4 张久恺,刘耘.山东轻工业学院学报. 1996, 10 (4): 4
- 5 徐正,魏先文,王华.物理学进展. 1995, 15 (3): 249
- 6 都有为,顾刚.物理学进展. 1995, 15 (3): 233
- 7 王业宁,顾民.物理学进展. 1995, 15 (3): 270
- 8 Garrell R L. J Am Chem Soc. 1991, 113: 6302
- 9 Reber C, et al. J Phys Chem. 1991, 95: 2127
- 10 陈接胜.化学通报. 1992, 1: 1
- 11 Taylor R, et al. J Chem Soc Chem Commun. 1990, 1423
- 12 Kratschmer W, et al. Nature. 1990, 347: 354
- 13 Ajie H, et al. J Phys Chem. 1990, 94: 8630
- 14 Larsson S. Chem Phys Lett. 1987, 137: 561
- 15 Chen H S. Appl Phys Lett. 1991, 59: 2956
- 16 Smalley R E. Acc Chem Rev. 1992, 325: 98
- 17 Kratschmer W. Chem Phys Lett. 1990, 170: 167
- 18 Smalley R E. J Phys Chem. 1993, 8696
- 19 邱生鲁.现代精细化工.北京:科学技术文献出版社, 1997
- 20 Howard J B. Nature. 1990, 354
- 21 杨占红,李新海,李晶.大学化学. 1998, 13 (4): 30
- 22 朱鹤孙等.自然科学进展. 1995, 5 (6): 332
- 23 Ebbesen T W. Nature. 1992, 358: 220
- 24 Pederson M R. Phys Rev Lett. 1992, 69: 2689
- 25 Haulflex R E. J Phys Chem. 1990, 94: 8634
- 26 Scrivens W A. J Am Chem Soc. 1992, 114: 7917
- 27 Coustel N. J Chem Soc Chem Commun. 1992, 1402
- 28 蔡瑞芳.化学通报. 1995, 10: 28
- 29 Baun R M. Chem Eng News. 1993, 31
- 30 Atwood J L. Nature. 1994, 368: 229
- 31 杨基南.微细加工技术. 1994, 3: 79
- 32 Halaska M. J Appl Phys. 1993, A56: 161
- 33 Yosida Y. Appl Phys Lett. 1992, 61: 1043
- 34 杨国伟.微细加工技术. 1994, 3: 67
- 35 Krakow W. Appl Phys A. 1993, 56: 185
- 36 Fischer J E. ibid, A. 1993, 56: 193
- 37 陈仁钊,何平笙.化学通报. 1997, 8: 14

- 38 Galdwell W B. Langmuir. 1993, 9: 1945
- 39 Tsukruk V V. ibid. 1994, 10: 996
- 40 Loy D A. J Am Chem Soc. 1992, 114: 3977
- 41 Olah G A. ibid. 1991, 113: 9387
- 42 Ito A. Chem Phys Lett. 1993, 211: 333
- 43 Andersson T. J Chem Soc Chem Commun. 1992, 604
- 44 林水生等. 化学通报. 1996, 9: 5
- 45 唐光诗, 朱鹤孙. 化学进展. 1997, 9 (3): 300
- 46 杨新林等. 材料导报. 1988, 12 (3): 1
- 47 孙大勇. 化学世界. 1996, 4: 171
- 48 李渴冰, 吴健. 科技通报. 1992, 8 (6): 331

17.5 洁净环境中的电化学

17.5.1 概述

电化学反应有以下特点。

① 多功能性 它具有直接或间接氧化与还原、相分离、浓缩与稀释、生物杀伤等功能, 能处理微升到 10^6 升的气体、液体与固体污染物。

② 能量效率高 与高温燃烧反应相比, 它可在较低温度下进行。由于不经过卡诺循环限制, 能量利用率高。通过电位控制、电极与电解池的设计, 可减小由于电流分布不均带来的副反应、欧姆降等能量损失。

③ 可自动控制 电化学反应中的两大参数——电流与电位信号, 易测定和自动控制。

④ 环境相容性高 电化学反应中使用的主要“试剂”为电子, 是最洁净试剂。另外, 较高的选择性可防止副反应发生, 可减少污染物。

⑤ 经济合算 所需设备简单, 操作费用较低。根据上述特点设计合理的电解池结构, 利用先进电极材料, 可达到“零排放”工艺要求。

电化学在洁净环境的各个方面作出了贡献, 利用电化学技术可以有效处理有害的废气、废水与废渣; 修复被污染土壤; 从废物中回收有用的原料; 电化传感器可随时监测环境的状态; 电化学可提供更为洁净、更高能量转换的能源; 电化学工业的变革也展示清静工艺的美好前景。

17.5.2 处理污染物的电化学反应

17.5.2.1 直接的电化学反应

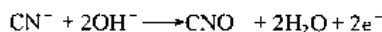
通过阳极氧化可使有机和无机物转化为无害物, 阴极还原则可从水中除去重金属离子。上述两个过程均伴生 H_2 与 O_2 放出副反应, 它们使电流效率降低, 但通过电极材料的选择和电位控制可加以防止。

(1) 阳极过程

过高电位易将有毒物阳极氧化。但电位过高受到阳极材质和副反应所制约。阳极材料必须对放氧反应有过电位, 如 PbO_2 、 SnO_2/Ti 等电极。电化学直接氧化所需能耗约为 $30 \sim 50 kWh \cdot COD kg^{-1} [14]$ 。

很多有机物^[5-10]如脂肪醛、醇、酮、酚及衍生物和尿液可在阳极进行氧化, 最终生成 H_2O 和 CO_2 。此法适用于高浓度的有机废水。当浓度低时, 建议采用间接电化学反应。

电镀与表面精饰工业中为获得致密金属镀层常使用大量氰化物。当 CN^- 浓度大于 $1 g \cdot dm^{-3}$ 时, 用电化学法氧化经济合算, 此时可采用不锈钢或石墨电极, 在 $50 \sim 90^\circ C$ 、电流密度 $500 A \cdot m^{-2}$, 发生以下反应:^[11]



然后 CNO^- 在碱性液中反应生成 N_2 、 NH_3 等物质。处理 $1 kg$ 氰化物能耗为 $10 \sim 40 kWh \cdot kg^{-1}$ 。为进一步降低废水中的 $[CN^-]$, 可加入 $NaCl$ 进行电解, 通过 ClO^- 使之进一步氧化, 但此时属间接氧化过程。

废水中的烃易与氯发生氯代烃反应, 这些低浓度废水用焚烧法处理不经济, 能耗高又产生腐蚀。电化学是继膜分离、吸附、液相氧化、催化加氢之后又一脱氯的新方法^[12]。已证实对氯苯酚、五氯酚可在 PbO_2 阳极上破坏。阳极氧化也用于六六六和 PCB 等处理。

电化学可氧化 Cr^{3+} 为 Cr^{6+} ^[13], 用于医药、电子和航空工业中氧化剂的再生。

电化学氧化程度可用电化学氧化指数 (electrochemical Oxidability index, EOI) 表示^[14-16], 它由瞬时电流效率 (ICE) 计算:

$$ICE = \frac{[(COD)_t - (COD)_{t-\Delta t}]}{8I\Delta t} \cdot FV$$

式中 I 为氧化反应电流强度; V 为电解液体积。

$$EOI = \frac{\int_0^{\tau} ICE dt}{\tau}$$

式中 τ 为 ICE 接近零时所需电解时间。EOI 表示电化学氧化反应的平均电流效率以及在给定条件下, 有机物发生电化学氧化的大小程度。EOI 越大, 表明电化学氧化电流效率高, 有机物氧化分解越彻底。利用 EOI 可以导出新指数——电化需氧量 (EOD), 定义为:

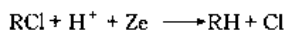
$$EOD = W_{O_2} / W_{org} = (It/4F)(EOI)(32) / W_{org}$$

(2) 阴极过程

① 去除重金属 电镀、冶金、印刷电路等工业中常排放大量含重金属离子的废液。通常采用加碱沉淀法处理, 但会产生对环境有害且难以进一步处置的浆状物。对某些配位离子, 该法不适用。

阴极过程除去各种废水中的重金属是一个好方法, 它以纯态金属形式加以回收。工业废水中, 金属离子浓度 $[M^{n+}]$ 常高达 $10^5 \times 10^{-6}$, 而允许排放浓度为 $(0.05 \sim 5) \times 10^{-6}$ 。当 $[M^{n+}]$ 在 100×10^{-6} 左右时, 必须采用三维电极 (如填充床电极) 该电极具有极高比表面、高的传质速率, 可在数分钟内将 $[M^{n+}]$ 从 100×10^{-6} 降至 0.1×10^{-6} [17]。目前该电极已用于 Co、Ni、Pb、Hg 废水处理 [18~21], 输出的 $[M^{n+}]$ 浓度为 1×10^{-6} , 能耗为 $1 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ 。但对 Zn、Cd 而言 [22], 在可接受的电流效率前提下难以降至 1×10^{-6} 水平。过量放氢反应导致 pH 值上升, 产生金属氢氧化物沉淀。

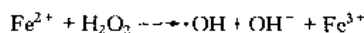
② 阴极过程脱氯 有机物在阴极也可以脱氯:



该过程中放氢副反应使电流效率下降。Schmal [23] 评述了电化学处理含氯有机物的有效性。用高的比表面和对氢有高过电位的石墨/碳纤维电极可除去废水中的有机物中所有氯原子, 但电流效率较低。有机物浓度为 100×10^{-6} 时, 能耗为 $10 \sim 100 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ 。脱氯使废水毒性下降, 有利于后续生物降解。阴极过程已用于三氯乙烷、一氯乙烷和芳香氯代物 (如二噁英) 等的脱氯 [24, 25]。

17.5.2.2 间接电化学过程

① 电化学产生自由基和强氧化性物质 [24, 25] 已报道用电化学法可生成自由基 (e_s^- 、 O_2^- 、 HO_2^\cdot 、 $\cdot OH$), 它们可以分解污染物质。通常, $\cdot OH$ 可用下法产生:



采用电化学可使 O_2 还原为 H_2O_2 , 然后与 Fe^{3+} 还原产物 Fe^{2+} 反应生成 $\cdot OH$ [28]。这些 $\cdot OH$ 可处理苯酚、苯的衍生物, HCHO 及 CN [29~31]。

② 媒质电解 有些物质在电极上直接进行电化学反应速度较慢或电极产物选择性不佳、电流效率不高时, 可选用具有氧化或还原性的电子载体使有机物进行氧化或还原。电子载体本身相应地变为还原性或氧化性物种, 通过电解, 它们分别在阳极或阴极上再生, 在电化学反应中循环使用, 而有机物不断地变成产物, 这种电子载体称媒质。媒质电解可处理废水。如用 Ag^{2+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 媒质可氧化无机或有机物质, 它们的电位分别为: 1.987、1.842 和 0.77 (SHE)。氧化还原电位愈高, 电流效率愈好。已报道, 在 HNO_3 中铂钛电极上 Ag^+ 氧化为 Ag^{2+} , 后者将有机物氧化为 CO_2 。该法已用于苯、酚、油和含氯有机物的分解, 其机理是 Ag^{2+} 与 H_2O 反应生成自由基, 后者与有机物反应。 Ag^{2+} 在 HNO_3 中以 AgNO_3^+ 形态稳定存在 [34]。

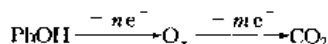
③ pH 值改变的利用 水溶液电解时阳极生成 H^+ , 使阳极液酸化, 可使蛋白质凝结 [2]。在阴极生成的 OH^- 可沉淀溶液中的重金属离子。

④ 电浮选和电凝聚作用 [35, 36] 采用不溶性阳极电解时, 析出大量微小气泡 (H_2 和 O_2)。这些气泡分散度高, 有较大的浮载力。当气泡上浮时, 将水中油滴及悬浮物质带到液面而除去。若采用可溶性阳极 (Al、Fe), 电解时生成的阳离子与阴极区 OH^- 反应生成不溶性氢氧化物, 它可吸附废水中有毒物质 (如 Cr^{6+})、胶体和悬浮物质。同时采用电浮选和电凝聚可使悬浮物降低 99%, COD 下降 99%, BOD 下降 91%, 磷酸盐和有色物 100% 去除。该技术可用于化工、染料、造纸、皮革和石油等工业部门。

17.5.2.3 直接-间接电解联合过程

上述分类不是绝对的。实际上电化学过程往往包含在电极上的直接与间接电解。笔者利用 DSA 电极研究了废水中酚的氧化动力学, 测定了动力学参数, 发现含 NaCl 溶液中酚氧化时存在两个反应途径 [37]。

① 酚及其中间产物在阳极直接氧化

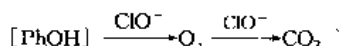


酚的氧化速率为:

$$-d \frac{[\text{PhOH}]}{dt} = k_1' [\text{PhOH}] \cdot [\text{S}] = k_1 [\text{PhOH}]$$

其中 $[S]$ 为电极表面活性点浓度。

② 酚与溶液中产生的 ClO^- 发生氧化反应



酚的氧化速率:

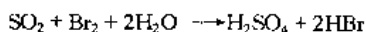
$$\frac{d[\text{PhOH}]}{dt} = k_2[\text{PhOH}][\text{ClO}^-]$$

故总反应速率为:

$$-\frac{d[\text{PhOH}]}{dt} = k_1[\text{PhOH}] + k_2[\text{PhOH}][\text{ClO}^-]$$

17.5.3 气态污染物的电化学转化

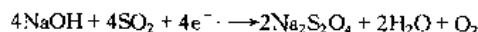
气相中污染物可用电化学法去除。首先用电解质溶液吸收污染物,再用电解法将其转化为低毒物质。这两个步骤可在不同装置中进行,也可在同一装置中实现^[38]。在装置中氯还原为 Cl^- , NO_2 转化为 HNO_3 , SO_2 氧化为 H_2SO_4 。也可用媒质间接电解,如修正的 Mark 13A 过程,以 Br_2 为媒质氧化 SO_2 ^[39]。



在电解槽中, HBr 又再生为 Br_2 。

电解时常采用三维电极,有利于气体吸收与转化,能以较低的电流密度提供较大的电流强度。

在碱性电解中,则可获得有用副产物:



发电厂与燃煤设备中放出的 SO_2 可用 $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ 熔盐电解法去除^[40]。当电流密度为 $20\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时,电流效率为 99%,在 450°C 可去除 90% 的 SO_2 。

H_2S 也可用电化学法回收宝贵的 H_2 和 S 资源^[4]。

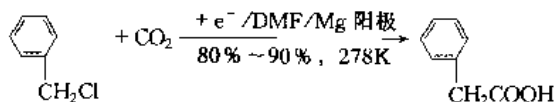
CO_2 是温室效应气体,自然界贮量极大,可利用电化学还原活化使之转化为有机物^[42]。已从三个方面进行了研究:

① 采用高氢过电位金属 (Pb , In , Sn) 电极在水溶液中使 CO_2 还原为甲酸盐^[43]、甲醇^[44]和 CH_4 ^[45]。文献 [46, 47] 讨论了 CO_2 电化学还原机理与动力学、电极电位和液体动力学等因素。

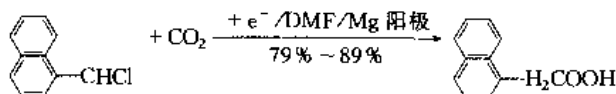
② 在乙腈、二甲亚砆等非水介质中,以 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$ 为支持电解质, Zn 为阳极进行电解生成草酸,整个反应由三步组成循环,电流效率达 87%^[32]。

③ CO_2 电化学固定为有机物:

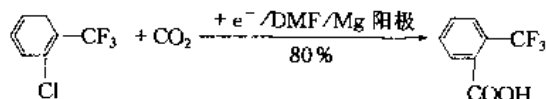
苯氯制苯乙酸



萘乙酸合成

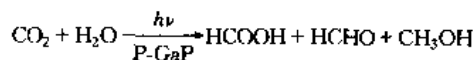


邻三氟甲基苯甲酸合成



也报道 1,4-苯醌与 CO_2 电解生成 2,5-二氢苯甲酸^[48]。

近年来, $\text{SCF}_3\text{-CO}_2$ 电化学还原研究也十分活跃^[49,50]。因为此时传质速率高, CO_2 浓度大。光电化学 CO_2 还原和光催化也是研究的另一方向^[51]。在半导体 P-GaP 阴极上, CO_2 光电还原为甲酸:



17.5.4 电化学膜基分离

电渗析是膜分离技术之一,通过直流电,以电位差为推动力,通过选择性离子交换膜把物质从溶液中分离出来,从而实现溶液浓缩、淡化、精制或纯化的目的。此技术具有能耗低、药剂少、适应性强、操作简便、可实现自动控制等特点,已用于废液和废水处理,并回收资源^[32]。

① 废液与废水处理 电渗析可以从镀镍废水中回收 Ni; 镀镉废水中回收 Cd; 合成纤维工业废水中回收 ZnSO_4 ; 造纸黑液中回收碱与水质素; 亚硫酸氢钠纸浆液中回收 NaHSO_4 ; 除草剂生产中回收丁炔二醇; 涤纶厂中二甲苯氧化液中回收 Co; 黑白显影液中回收对苯二酚; 氧化亚铜、氧化锌生产中含 CN 废水处理; 金矿含 CN 废水处理; 航天器上人体液中回收饮用水以及放射性废水处理等方面。

② 废气处理 将废气中 SO_2 用 NaOH 吸收, 再氧化生成 Na_2SO_4 , 通过电渗析可生成 NaOH 和 H_2SO_4 , 这一原理用于改进电化学工艺 (见下节)。

③ 磷酸的纯化与浓缩 Touaibia^[52] 在湿法磷酸生产中利用电渗析浓缩 H_3PO_4 达 4.11mol/L , 并使 Mg、Fe、Al 杂质浓度分别降低至 10、1.8、 1.4g/dm^3 。

17.5.5 减少环境污染的电化学工业

17.5.5.1 生产工艺的改进

电化学工业中常使用大量重金属, 如氯碱工业中的 Hg、铅酸电池中的 Pb、镍镉电池中的 Cd 等。改进后的制碱工艺可使 Hg 的消耗量下降到 $1\sim 5\text{g/t}$ 产物。但发展方向是淘汰汞法, 改造隔膜法, 发展离子膜法。氯碱工业有两大产品, 其中 Cl_2 对环境有害。大部分 Cl_2 用于纸浆漂白。然而, 已发现氯漂白中会产生 CHCl_3 等 40 多种有机氯化物, 其中以氯代酚最多, 如二氯酚、三氯酚, 还产生二噁英和呋喃产物, 有 10 种是剧毒的。因此, 人们考虑只生产 NaOH 的工业, 即阳极不生成 Cl_2 , 用放氧代替放氯。为此, 利用 Na_2SO_4 代替 NaCl 进行电渗析^[52], 用阳、阴离子选择膜组成三室电渗池, 可获 NaOH (10%) 和 H_2SO_4 。能耗取决于阳、阴电极电位。利用气体扩散电极和双极离子膜可降低能耗。目前已达 $1300\sim 2000\text{kW}\cdot\text{h/t}$ (NaOH)。在 1000A/m^2 时, 电流效率为 80%, 这就是不产氯的烧碱工艺。Foller^[53] 提出 NaOH 和 H_2O_2 混合物的生产方法, 可直接用于漂白工艺。

17.5.5.2 有机合成工艺^[32]

① 以煤质电解进行有机合成, 煤质在电解池内再生, 与化学计量氧化还原法比, 原子利用率高, 减少过程中产生的废物。

② SPE 法进行有机合成, 可不用支持电解质, 使产物易分离, 纯化简单, 减少污染。

③ 电化学氟化只用 HF 不用单质氟, 工艺较洁净, 投资费用低。

④ 为提高农药、医药药效, 减小副作用, 减轻对环境压力, 已发展电化学手性技术, 如手性支持电解质诱导的电化还原、电极表面的手性涂覆诱导的不对称合成、电极表面的手性化学修饰和磁场诱导下的电化学反应等。

⑤ 用电化学还原法生产芳胺以取代传统的铁粉或 Na_2S 还原, 减少了有毒废渣、废水, 提高了原子利用率。

17.5.6 修复被污染的土壤

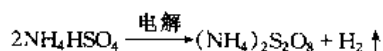
常规修复污染土壤方法十分昂贵, 而电化学法则十分简便。其做法是将电极插入土壤, 加上直流电, 以地下水或外加电解质作电解液。主要反应是阳极放氧和阴极放氢, 离子则通过电迁移、对流和扩散在土壤中运动。若是重金属离子, 则在阴极沉积而除去, 若是有机污染物则在多孔土壤中作电渗流动, 然后通过外抽提系统 (如离子交换或化学沉淀) 加以去除。

在电场作用下, 阳极区呈酸性, 阴极区呈现碱性。当酸的前沿从阳极向阴极发展时, 会释放土壤中重金属离子; 而碱的前沿则向相反方向运动, 造成重金属或放射性元素沉淀, 为避免此情况发生, 可在阴极区加入酸性物。

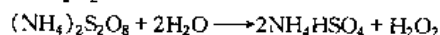
美国和荷兰研究表明此法处理费用比常规处理法低数倍。

17.5.7 水的电化学消毒

目前, 广泛用 Cl_2 、 NaClO 和 ClO_2 对水进行消毒。但近来发现, 水加氯会产生有害的致癌物^[56], 用气相色谱-质谱-计算机系统 (GC/MC/DS) 发现和鉴定出加氯水中有上千个有机物, 其中 10 个有致癌性, 如六氯苯、多氯联苯、三氯甲烷、1,2-氯乙烯、四氯化碳等。显然采用 H_2O_2 消毒较好, 它可用电化学法在温和条件下生产。以钽或铂为阳极, 铅为阴极, 硫酸氢铵为电解液, 进行电解, 在阳极生成 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 阴极生成 H_2 , 总反应:



$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在减压下水解蒸馏得 H_2O_2 :



正在开发利用 H_2 、 O_2 组合成自发电池, 在输出电能的同时又产生 H_2O_2 的新方法。也报道采用吸附微

生物和直接在阳极氧化细胞内辅酶 A 的消毒方法^[57]。

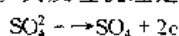
电化学生成 O_3 用于水消毒是十分安全的方法, 它广泛用于水处理与纯净水工业。 O_3 生产方法见表 17.46。

表 17.46 几种发生臭氧的方法比较

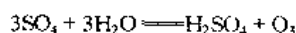
方 法	能耗, $g(O_3) \cdot kW^{-1} \cdot h^{-1}$	臭氧浓度, %	方 法	能耗, $g(O_3) \cdot kW^{-1} \cdot h^{-1}$	臭氧浓度, %
电晕放电法	150	6~8 22(最大)	140~170nm	12 330 56	3.5
室温			电解法		20
低温			放射化学(核化学)法		0.33
紫外辐射法	25	0.25	热分解法		
185.0~253.7nm					

由表可见, 电解法生产 O_3 浓度高, 能耗低, 是很有发展前途的方法^[58-60]。

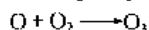
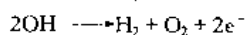
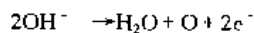
早在 1840 年就发现电解硫酸可生成臭氧, 其反应机理是:



形成的 SO_4 再与水反应生成臭氧:



用碱性电解液也可发生臭氧:



硫酸是较适用的电解质, 电解 68% (质量分数) 的硫酸可生成 18%~25% (质量分数) 的臭氧。但电解需在 $-20 \sim -60^\circ C$ 下进行, 难以实用。有人研究在某些含水化荧光阴离子电解质 ($HBFe_4$, $HPFe_6$) 的溶液中, 可在接近室温下, 以 50% 的电流效率将水氧化, 生成 10% 的臭氧。

电解法的特点是能获得所需任何浓度 (在 10% 的安全极限内) 的臭氧。而且由于设备费及运行费较低而节省投资。

17.5.8 洁净的电化学能源

化石燃料用于发电与交通运输, 造成了严重的环境问题, 其排放的主要成分为 CO_2 、 CO 、 NO_x 、 SO_2 、有机烃、烟雾、重金属和废渣。它们影响人类健康, 使全球变暖, 酸雨使农作物减产和土地荒漠化。而电化学提供一洁净能源的新途径。

17.5.8.1 车载电源

全世界约一半的汽油用于交通运输, 占总能耗的四分之一。尽管推广无铅汽油和安装尾气催化装置可减轻污染, 但车辆总数仍在不断上升, 空气污染日益严重。用电池可提供无污染、低噪声的动力, 构建“零排放”绿色汽车。

传统的铅酸蓄电池比能量低, 充电速度慢, 寿命不长, 最大行程 100km。为此已发展新型电池。镍镉电池比电功率大、寿命长, 但价高、有毒且有记忆效应; 镍氢电池比能量高, 充电快, 适用于车辆, 美国通用汽车公司的小轿车行程已达 480km, 这是目前开发的主攻方向之一。钠硫电池比能量高, 可达 $100 \sim 190 kW \cdot kg^{-1}$, 原料便宜、寿命长。近来钠/氯化镍电池问世, 它比钠硫电池更安全, 耐恶劣条件, 不泄漏, 有取代钠硫电池的趋势。德国已有一条生产 160 万个该电池的生产线。美国电力燃料公司开发锌空气电池^[4], 比能量高达 $100 \sim 120 kW \cdot kg^{-1}$ 。各种电池体系的性能见表 17.47 所示。

表 17.47 电池性能表

电 极	比能量 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$	峰值比功率 $W \cdot kg^{-1}$	循环寿命, 次	电 极	比能量 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$	峰值比功率 $W \cdot kg^{-1}$	循环寿命, 次
PB/PbO ₂	35~40	150~300	100~1000	Na/NiCl ₂	80	130	1200
Cd/NiOOH	50	80~150	>1000	Li/聚合物	150	400	<100
MH/NiOOH	60~80	200	750	LiAl/FeS ₂	180~200	>200	1000
Zn/空气	100~120	150	<300	Li-ion	80~90	200~300	400~1200
Na/S	100	230	>760				

新型电池在比能量或寿命上均优于铅酸电池,但价格为后者的3~5倍。因此人们又把目光盯在铅酸蓄电池的改进方面。从1985年起,美国 Eltrosorce 电池公司开发成功铅布铅酸电池(又称水平电池),比能量达 $45\sim 50\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 、比功率 $240\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、循环寿命为800次,充电时间小于5h,性能接近镍镉、镍氢电池,但价格低廉,因而在电动汽车上应用市场巨大。

17.5.8.2 超电容器^[4]

电池动力车会遇到爬山和快速变速功率不足的困难,为此,可利用超电容器,它不依赖化学反应,而是利用电极/电解质界面双电层快速充放电原理。用比表而高的多孔电极能贮存较多的电能。主要用浸渍导电聚合物的各种类型的碳材料和金属氧化物作电极材料,用水溶液、非水溶液和固体聚合物作电解质。目前已研制出贮能密度达 $5\sim 7\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、比功率为 $5\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的超电容器,预计今后可开发出 $10\sim 15\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $25\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的超级电容。

17.5.8.3 燃料电池^[61~67]

燃料电池具有能量转换效率高、污染小、可靠性强、比能量大等优点。按 H_2 、 O_2 燃料电池反应理论计算,最高效率可达95%(298K),由于过电位、欧姆降等不可逆因素,实际效率低于此值。能量损失是由于氧在阴极还原缓慢所致。找寻新的催化电极,提高反应温度,可降低过电位^[27]。

燃料电池按电解质可分为五类,即碱性燃料电池(AFC)、磷酸盐燃料电池(PAFC)、质子交换膜燃料电池(PEMFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)和固体氧化物燃料电池(SOFC),性能见表17.48。

表 17.48 燃料电池特性

种 类	AFC	PAFC	PEMFC	MCFC	SOFC
T,℃	60~120	180~120	60~100	600~700	900~1000
阳极材料	H_2	H_2	H_2 , 醇	H_2 , CO , CH_4	H_2 - CO , CH_4
氧化剂	O_2	Air	air	air + CO_2	Air
电解质	KOH	H_3PO_4	Polymer	$(\text{K}, \text{Li})_2\text{CO}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{ZrO}_2$
阳极催化剂	Pt/Pd	Pt	Pt	Ni	Ni/ Zr_2O_3
阴极催化剂	Pt, Pd	Pt	Pt	NiO	La-Sr- MnO_2

AFC工作温度低,用贵金属为阳极,用于空间开发与潜艇,但价高。最商业化的是PAFC,日本已进行11MW发电装置试验。由于天然气可蒸气转化为 H_2 和 CO , CO 又可变换为 H_2 ,此电池总发电效率达40%,美国已用于车辆。MCFC过电位低,不用贵金属,废热温度高,可用于燃料重整,总效率在60%。美国已建成2MW的发电装置。PEMFC特点是工作电流大($1\sim 4\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)、比功率高($0.1\sim 0.2\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$)、比能量大;能量转换效率高,达40%~50%(而汽车为14%~18%);几秒钟内可冷启动;正常工作温度60~100℃,室温下具有80%的额定功率,由于有这些特点,它特别适合作电动汽车动力源。1993年加拿大Ballard公司开发第一台PEMFC驱动的公共汽车,功率120kW,示范运行里程2000km^[63]。现正在开发250kW的燃料电池用于公共汽车。该公司研制出价低但性能与全氟磺酸膜相当的Ballard膜,并使电极中Pt催化剂用量下降到 $0.05\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$,这预示着PEMFC动力车将在不久的将来很快进入商业实用化阶段。SOFC在1000℃下工作,以 ZrO_2 为电解质,可用 H_2 、 CO 、 CH_4 、 CH_3OH 为燃料,电极极化低,热电联产效率高达80%。已发层三种类型,威斯汀豪斯电力公司已建成100kW发电装置。

燃料电池不仅用于航天航空、发电、车辆和军舰,也可用于烧碱的浓缩,气相中硫的回收, H_2O_2 、乙醛、酮、酚的合成,与污水处理装置结合,实现功能共生。

我国车辆台套排放量高于日本数倍,且广泛用有铅汽油,大气污染严重。为此,在电动车辆的开发上也十分活跃。无论从环保、节能,还是发展经济方面看,发展高效清洁的电动车辆与发电装置已势在必行,电化学能源可望在下个世纪成为重要新能源之一。

17.5.8.4 电化学氢能开发^[32]

电化学氢能开发有以下几个方面:

① 热化学循环由水制氢法是利用一反应簇组合成一个封闭的循环,实现由水分解为 H_2 和 O_2 ,其中不少循环中采用了电化学反应;

② 煤浆电解其电流效率达100%;

③ 水的电解,以SPE水电解装置,其能量转换效率高达85%,工作电流密度大;

④ 重水制造 电解法可以从天然水中浓缩重水,并制得99.8%的重水。

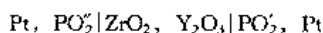
17.5.9 电化学传感器

电化学传感器发展很快,广泛应用于环境监测,它具有生产成本低,操作简便、免维护和低能耗,与微

电子产兼容,在低浓度下有高灵敏度和选择性等特点,这些是传统分析仪器法无法比拟的。

17.5.9.1 固体电解质气敏传感器

它们是由多元氧化物组成的固体电解质(如 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 等),对氧离子有导电性,在参比气体 PO_2' 下,利用浓差电池:



$$E = \frac{RT}{4F} \cdot \ln(\text{PO}_2'/\text{PO}_2)$$

测 E 则可求 PO_2' 。这类电势型传感器灵敏度高、量程宽、稳定可靠、响应速度快、结构简单,已用于化工、造纸、水泥厂和锅炉的氧测量、监测汽车废气等方面。也用于监测 CO_2 、 NO_x 等气体^[65]。电池传感器 $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{I}_2$, 石墨可分析 F_2 、 O_3 、 NO 、 C_2H_2 、 CO 、 NH_3 、 HCl 、 N_2O_4 等气体,作为离子选择电极可测液相中的 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 CN^- 、 H^+ 、 Na^+ 、 Ag^+ 、 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 等离子。

17.5.9.2 定电位电解式传感器

气体通过膜扩散到电解液中,在外加电位下,使气体组分进行氧化(如 SO_2 、 CO)或还原(NO_x),产生信号电流,此电流与气体浓度呈正比。此法可测 $(0 \sim 2000) \times 10^{-9}$ 浓度范围,由于电子技术可测 10nA 级电流,故此类传感器可测下限已达 1×10^{-9} ,已用于 CO 、 NO_x 、 SO_2 、 H_2S 、 HCl 气体的监测。已发展导电聚合物传感器。

17.5.9.3 其他传感器

阴极和阳极溶出伏安法已广泛用于无机离子与有机物的测定^[66]。阴极溶出伏安法是在校正电位下使溶液中的可氧化阴离子氧化,与电极表面组分(如 Hg 、 Ag)生成不溶性的盐,然后向阴极方向进行电位扫描。阳极溶出伏安法则与此相反。利用脉冲波可减小充电电流,提高灵敏度。此外,也发展电导式传感器^[67]。

参 考 文 献

- 1 Bockris JOM (Ed). *Electrochemistry of Cleaner Environments*. New York: plenum. 1975
- 2 Genders J D, et al. *Electrochemistry for a Cleaner Environment*. New York: Electrosynthesis Co, East Amherst, 1992
- 3 Pletcher D, et al. *Chem. Eng.* 1992, 8: 132
- 4 Simonsson D. *Chem Soc Rev.* 1997, 26: 181
- 5 Ch Comminellis, Nerini A. *J Appl Electrochem.* 1995, 25: 23
- 6 Rubach S, Filter S. *J Appl Electrochem.* 1997, 34: 877
- 7 Poncedeleon C. *ibid.* 1995, 25: 30
- 8 Do, S S, Yen W C. *ibid.* 1995, 25: 483
- 9 Bunce N J, *ibid.* 1997, 35: 2719
- 10 Tennakoon C L K. *ibid.* 1996, 26: 18
- 11 Han Man Seok, Kongep HW Ahak. 1997, 8 (3): 438 CA, 127: 1258289
- 12 Rusling J F. *Acc Chem Res.* 1991, 24: 75
- 13 Kuhn A. *J Appl Chem Biotechnol.* 1976, 26: 407
- 14 Comminellis Ch, pulgarin C. *J Appl Electrochem.* 1991, 21: 203
- 15 Idem. *ibid.* 1993, 23: 82
- 16 Struck S, Kotz R. *ibid.* 1991, 21: 99
- 17 Simonsson D. *J Appl Electrochem.* 1984, 14: 595
- 18 Widner R C. *Plat surf Finish.* 1997, 84 (10): 59
- 19 Armstrong R D et al. *J Appl Electrochem.* 1997, 27 (8): 965
- 20 Podlaha EJ. *J Appl Electrochem.* 1995, 25: 299
- 21 Genders J D. *ibid.* 1996, 26: 1
- 22 St-Pierre J, Masse N. *J Appl Electrochem.* 1996, 26: 369
- 23 Schmal D, et al. in *Environmental Technology, Proc 2nd Eur Conf Environ Tech, Amsterdam, The Netherlands, 1987*, 6: 22
- 24 Kinura M. *J Org Chem.* 1990, 55: 3897
- 25 Muller K. *J Electrochemical Cell Design and Optimization Procedures*. DECHEMA monographien, 1991, 123: 199
- 26 Tomat R, Rigo A. *J Appl Electrochem.* 1984, 14: 1
- 27 Clarke R L, et al. *Chem Brit.* 1975, 59
- 28 Scott K, Ibhaden A O. *Electrochim Acta.* 1993, 35: 847
- 29 Matsue T, Fujihara M J. *J Electrochem Soc.* 1981, 128: 2565

- 30 Do J S, Chem C P. *ibid.* 1993, 140: 1632
- 31 Well B, Johnson D C. *ibid.* 1990, 137: 2791
- 32 邝生鲁. 应用电化学. 武汉: 华中理工大学出版社, 1994
- 33 邝生鲁. 现代精细化工. 北京: 科学技术文献出版社, 1997
- 34 Bringmann J, et al. *J Appl Electrochem.* 1995, 25: 846
- 35 Khosla N K, Venkatachalam S. *J Appl Electrochem.* 1991, 21: 986
- 36 Adin Avner. *PCT Int. Appl WO.* 1997, 35: 808
- 37 贾丽慧. 电化学阳极氧化法处理有机废水的动力学研究: [学位论文]. 1997
- 38 Kreysa G, Juttner K. *Electrochemical Engineering and Energy*, ed Lapique F. New York: Plenum Press, 1994
- 39 Velzen D Van, Langenkamp H. *J Appl Electrochem.* 1990, 20: 60
- 40 Douglas S. *AIChE Journal.* 1998, 44 (2): 323
- 41 邝生鲁. 现代化工. 1986, 6: 60
- 42 Taniguchi I. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Vol 20. New York: Plenum Press, 1989
- 43 Kapusta S, Hackerman J. *J Electrochem Soc.* 1983, 130: 607
- 44 Russell P G, et al. *ibid.* 1977, 124: 1329
- 45 Cook R L, et al. *ibid.* 1988, 135: 1470
- 46 Vassiliev Yu, et al. *J Electroanal Chem.* 1985, 189: 271
- 47 Idem. *ibid.* 1985, 189: 311
- 48 Bulhoes L O. *ibid.* 1988, 248: 159
- 49 Grinberg V A, Mazin V M. *Russian Journal of Electrochemistry.* 1998, 34 (3): 223
- 50 Nakagawa S. *J Electrochem Soc.* 1991, 308: 339
- 51 George B K. *Applied Chemistry. Yearbook of Science and the Future in Review.* 1981~1992
- 52 Touaibia D, Kerdjoud H. *J Appl Electrochem.* 1996, 26: 1071
- 53 Foller P C, Bomard R T. *J Appl Electrochem.* 1995, 25: 613
- 54 Probst R F, Hicks R E. *Science.* 1993, 260: 498
- 55 Acar Y B, Alshawabkeh A N. *Environ Sci-Technol.* 1993, 27: 2638
- 56 Wolfe R L. *ibid.* 1990, 24: 768
- 57 Matsunaga T, et al. *Appl Environ Microbiol.* 1992, 58: 686
- 58 El-Shal W, Khordagai H. *Bull Electrochem.* 1991, 7 (8): 364
- 59 Couper A M. *Inst Chem Eng Symp Ser.* 1992, 127: 49
- 60 Shioda Hiroichi. *Jpn Kokai Tokkyo Koho.* JP 03, 267, 389. 1991
- 61 Appleby A J, Foulkes F R. *Fuel Cell Handbook.* New York: Van Nostrand. 1989
- 62 Blomen L J, Mugerwa M N. *Fuel Cell Systems.* New York: Plenum Press, 1993
- 63 Prater K B. *J Power Sources.* 1994, 51: 129
- 64 Fleet B. *Tabanta.* 1992, 39: 1449
- 65 Janata J. *Anal Chem.* 1992, 64: 196
- 66 Kalvoda B, Kopanica M. *Pure Appl Chem.* 1959, 61: 92
- 67 Keller J M. *Anal Chem.* 1981, 53: 344
- 68 邝生鲁, 冀强. 化学进展. 1999, 4: 429

17.6 力化学

17.6.1 概述

从广义上讲, 力化学系指研究物质系统内机械能与化学能相互转换过程的科学。它包含两个方面的内容: 一是机械能转化为化学能的过程^[1], 如图 17.34 所示, 固态晶体或高聚物在机械能作用下, 化学键会重新组合, 导致分子结构和材料性质的一系列变化, 这些变化对于合成新材料, 提高产品质量, 强化某些化工生产过程十分重要; 二是化学反应放出的能量转化为机械能的化学生力过程。最复杂的化学生力过程存在于生命体系之中, 例如生物分子通过生物膜的传递或肌肉组织的收缩。力化学可以模拟重要的生命过程。目前已提出各种类型“力化学机”, 利用有浓度梯度的溴化锂和氯化钠电解质溶液和酸度, 刺激胶原和纤维素, 使之收缩或膨胀, 带动机器做功^[2]。这方面的研究不仅可以深化对生命现象的认识, 在工程上也有着广泛的用途^[3]。由此可见, 力化学这门新兴边缘学科与固态物理、生物物理、物理化学、固体化学、高分子化学、生物化学、分子生物学、仿生学等均有着密切的联系。

由于力化学包括的内容较多, 涉及的面广, 本节仅就机械能转化为化学能过程方面的研究进展和应用作一简要讨论和评述。

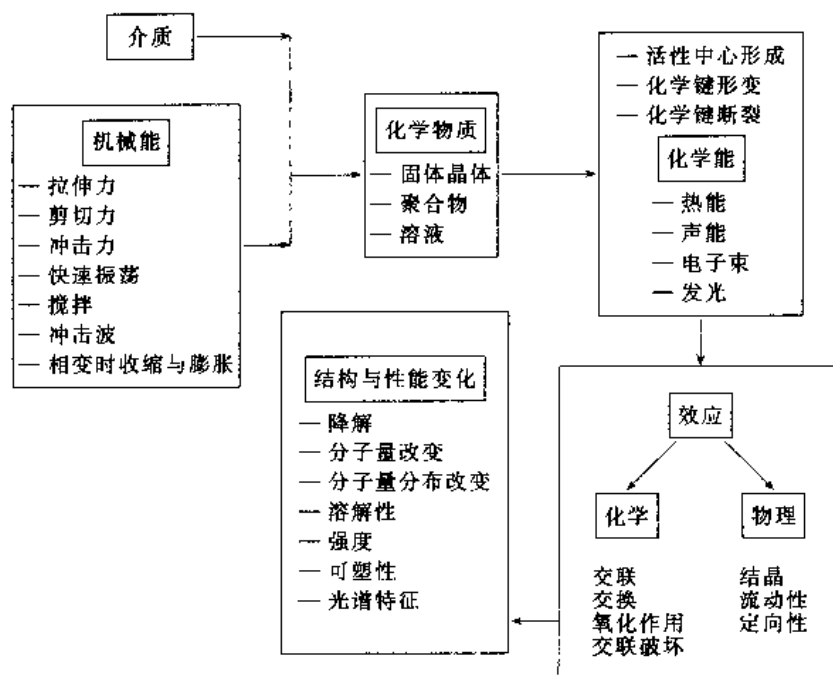


图 17.34 机械能转化为化学能的过程

17.6.2 力化学过程理论基础^[4]

力化学体系往往是多组分多相体系，又常常是多步过程，伴生次级反应及其他能量形式出现，而力的作用又有多种形式，所以力化学过程十分复杂，人们已经提出了多种理论来进行解释。一种理论认为机械力引起的弹性能转化为化学能的过程是通过原子间距改变而实现的平衡过程，另一种理论则认为是弹性能以热形式放出时引起化学键的振动而激发的非平衡过程。

17.6.2.1 化学键形变理论

拉伸一个化学键时，其形变能为：

$$E_{\text{def}} = \int_{r_0}^r F dr \quad (17.1)$$

式中 F 为作用在键上的力， r_0 、 r 分别为键初始时和形变后的长度。

形变能可以用莫尔斯（Morse）位能函数求得。分解活化能 E 与 F 的关系为：

$$\frac{E}{E_0} = \sqrt{1 - \frac{F}{F_0}} - \frac{F}{2F_0} \ln \left[\frac{1 + \sqrt{1 - \frac{F}{F_0}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{F}{F_0}}} \right] \quad (17.2)$$

式中 F_0 为键的张力强度， E_0 为键能。

此式是描述机械能转化为化学能的最简单情况。

当分子中键受到外应力时，分解速率由阿列纽斯（Arrhenius）公式表示，热分解活化能用弹性形变的 E (F) 代入：

$$k = k_0 \exp \left(\frac{-E(F)}{RT} \right) \quad (17.3)$$

式中 k_0 为指前因子。由式 (17.3) 可见，机械应力减少了反应能量。

17.6.2.2 非平衡过程

力化学反应速度取决于体系中弹性能的松弛速率。当应力消除时，弹性能以热的形式放出，在某一时刻，这些键处于振动激发态。此时，激发能或者传到体系中其他自由度上，或者产生力反应。

17.6.2.3 微观力学

为计算使共价键断裂所需之力，必须知道两原子位能曲线。莫尔斯提出位能是曲线最低值位能 E_0 和原子间距 r 的函数：

$$E = E_0 e^{-2a(r-r_0)} - 2E_0 e^{-a(r-r_0)} \quad (17.4)$$

式中 r_0 为平衡间距; a 为莫尔斯常数, 而且 $a = \sqrt{\frac{8\pi^2 c \bar{m} x v_0}{h}}$, 其中 c 为光速, \bar{m} 为折合质量; v_0 为键特征频率; x 为非谐因子; $x = \frac{h v_0}{4E_0}$, h 为普朗克常数。

由式(17.4)可算出两原子间的力, 即

$$F = \frac{dE}{dr} = -2aE_0 e^{-2a(r-r_0)} + 2aE_0 e^{-a(r-r_0)}$$

在 $F-r$ 曲线上, r_{\max} 处 F 有极大值:

$$\frac{\partial F}{\partial r} = 4a^2 E_0 e^{-2a(r_{\max}-r_0)} - 2a^2 E_0 e^{-a(r_{\max}-r_0)} = 0 \quad (17.5)$$

其中

$$r_{\max} = \frac{ar_0 + \ln 2}{a}$$

考察 C—C 键, 可以算出 $(F_{C-C})_{\max} = 5.64 \times 10^{-9} \text{ N}$ 。大多数聚合物的键张力强度为 $5 \times 10^{-9} \sim 15 \times 10^{-9} \text{ N}$ 。

利平科特 (Lippincott) 也提出过相应的计算公式, 与上述计算相符。

17.6.3 力化学研究领域

力化学的研究对象不仅仅是单一组分、单一相态的体系, 更多的则是多组分、多相态的复杂体系。为此需要采用红外线 (IR)、紫外线 (UV)、质谱仪 (MS)、色谱仪、电子自旋共振 (ESR)、电子顺磁共振 (EPR)、光声光谱 (PAS) 等先进测试技术^[5~7]。同时, 力化学过程中除了机械力以外, 常伴随热、光、辐射等因素的影响, 因而它涉及的而十分广。表 17.49 和表 17.50 是从文献中摘录的力化学体系实例^[8]。从相态的角度可把力化学分为以下几方面^[9]。

表 17.49 单一聚合物体系力化学研究

聚 合 物	施加力的方式	聚 合 物	施加力的方式
皮、毛发、丝	干研磨	PIP、NR、PVC、SBR	塑炼
生皮	碾乳	PMMA、PS、PVAC	简单剪切
PIB、PMMA、PVAC、PVAL、PVC、PS、CA、PA	球磨	PMMA、PS、PC、CA、HDPE、PP、PA、PE	旋转板
动物胶、PMMA、PS、PVAC、PACN、PA、PE、PETP、纤维素	振动球磨	PEO、PVAC、PIB、DNA	搅拌
PS、PIB、BR、CP、BN、PE、PP、PVC	研磨	PMMA、PS、PIB	通过毛细管
PVC	压延	HEC	高速剪切混合、胶体磨
PC	注射机	PP、LDPE、HDPC	挤压机
		cis-PBU	布拉本登塑性计

表 17.50 多组分高聚物体系力化学研究

高聚物体系	高聚物体系	高聚物体系	高聚物体系	高聚物体系	高聚物体系
MAN + PIB	PMMA + MA	PMMA + ALIP	PS + PBU	CP + GRS	PACN + PCP
MAN + SBR	PMMA + ACN	PA + ACN	PS + CP	NR + CP	PETP + VC
MAN + SR	PMMA + EA	PNAC + ALIP	PS + GRS	NR + ACN	PETP + ACN
PBU + MAN	PMMA + S	PA + S	PS + BN	NR + MAN	PETP + VAC
PA + AA	PMMA + VAC	PACN + PMMA	SBR + PS	NR + S	SBR + S
NR + 纤维素	BN + NR	NR + ALIP	NE + NP	BN + S	PE + S
PS + BR	NR + GRS	PEO + MMA	NR + PMMA	SBR + MMA	PE + MMA
PS + PE	NR + PIB	PVC + PACN	PR + NR	PA + AC	PE + EA
PS + BV	SBR + PCP	PVC + PMMA	PE + ALIP	PA + MeOH	PE + ACN

注: A: 酰胺; AA: 丙烯酸; ACN: 丙烯腈; ALIP: 三异丙酸铝; BN: 丁基-N-橡胶; BU: 丁二烯; BV: 聚乙烯醇缩丁醛; C: 碳酸盐; CA: 醋酸纤维素; CP: 氯丁二烯; DNA: 脱氧核糖核酸; E: 乙烯; EA: 乙基丙烯酸; EO: 乙二醇氧化物; EP: 乙烯-丙烯; ETP: 乙烯对苯二甲酸酯; GRS: 苯乙烯-丁二烯橡胶; HEC: 羟乙基纤维素; HD: 高密度; LD: 低密度; IB: 异丁烯; IP: 顺-1,4 聚异戊二烯; MAN: 马来酸酐; MMA: 甲基丙烯酸甲酯; MS: 甲苯乙烯; N: 天然; NP: 氯丁橡胶; PR: 酚醛树脂; S: 苯乙烯; SB: 苯乙烯-丁二烯; VAC: 醋酸乙烯; VAL: 乙烯醇; VC: 氯乙烯; VDC: 1,1-二氯乙烯; 首字母 P: 聚; 终字母 R: 橡胶。

17.6.3.1 固态力化学

指无机晶体和结晶高聚物通过下列方式进行力反应,以及使聚合物表面改性。

- ① 晶体和高聚物的粉碎(压碎、球磨、研磨等)。
- ② 聚合物加工(钻、切、割等)。
- ③ 聚合物拉伸。
- ④ 其他,如撕裂、耐磨试验、疲劳试验等。

17.6.3.2 橡胶态力化学

高弹性体因剪切而发生反应,天然橡胶和合成橡胶的塑炼便是一例。斯坦丁格(Standinger)首次证实,塑炼时橡胶分子量下降。艾林(Eyring)认为橡胶降解是主链C—C键均裂。

17.6.3.3 熔融态力化学

熔融态往往处于较高温度下,此时力反应体系会伴随热氧化反应,所产生的降解更为复杂,对加工过程十分重要。由于机械力、热和氧化作用改变化学结构、分子量和分子量的分布,因而也改变流变性与物性。

17.6.3.4 溶液态力化学

体系为溶液时,通过搅拌、剪切等将使聚合物-溶剂分子、聚合物-聚合物分子间相互作用。机械力使分子形变,拉伸形变度决定于所施加的力。当外力消除时,分子又恢复到平衡位置(松弛);当外力足够大时,主链被打断,形成高分子自由基。此过程受高聚物物理化学性质、温度、应力、自由基俘获体存在等因素所影响。

溶液态力化学以下述方式进行。

- ① 溶液通过毛细管流动。
- ② 高速搅拌。
- ③ 超声辐射。
- ④ 溶液冷冻与熔化,在固-液相变时,体系密度改变,产生内应力,使分子产生应变或链断裂。主链断裂程度取决于冷冻速度、分子量、聚合物浓度和溶剂性质。
- ⑤ 降摩剂筛选:降摩剂因节能与增效已广泛用于原油输送、消防和工业流体泵送等方面。一些降摩剂已用力化学方法进行评价。
- ⑥ 粘度指数改进剂。

17.6.4 力化学应用

力化学为合成新型高聚物和新材料提供了又一途径。在机械能作用下,聚合物-单体体系、聚合物-聚合物体系可以实现嵌段与接枝共聚,使聚合物提高强度、耐冲击稳定性、热稳定性、耐磨性、耐氧化性、亲水性、粘性、与有机物和无机物组分亲合性、分散性及离子交换性,提高再生网络质量^[10]。

聚苯乙烯-丁苯橡胶或丁腈橡胶力聚合提高了塑性和弹性,降低了脆性;聚乙烯与丁基橡胶力共聚及氧化后大大提高了粘合性能;高弹性橡胶与亲水性聚合物力共聚制备出用于人造革的透气性能好的卫生耐用薄膜。力合成有其明显优点,可在简单设备中进行,无需加入引发剂、阻化剂、溶剂及其他组分。

通过高聚物与填料或反应剂的机械混合,使之发生力化学反应,可达到补强和改性的目的,橡胶中加入炭黑,在混炼下发生力化学反应,才达到补强目的。聚合物与颜料在力分散时生成特有着色络合物,用作透明和特别稳定的颜料来着色塑料。

聚合物与无机物力共聚是力化学最新领域之一,通过它可以制备特殊性能的无机-有机共聚物,对于超微粒子、颜料浆^[11]的制备以及无机材料的改性将有广阔的发展前景。

力作用可使分子量降低,可塑性增加,有利于成型加工。网型高分子用常规铸压法难于成型,但在很大冲击力作用下可以成型。这是由于交联结构部分断裂成许多较小的自由基,它们可以自由流动,在冲压后又形成交联结构,达到冲压成型。

材料在应用加工中,常受到应力作用,影响其电化学性质,特别是电极过程动力学。以腐蚀为例,工程上常用金属材料,如不锈钢、碳钢等,在特定介质中可产生应力腐蚀,材料在几分钟或几年内破裂,这是一类破坏性与危害性最大的腐蚀。研究力-电化学规律,可以了解其机理,通过控制应力、分质和电位以减缓腐蚀速度,这将是十分有价值的。

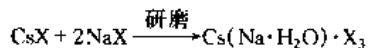
力化学在纤维素的水解、摩擦化学、减阻剂的开发、催化剂的制备、改变药物润湿性^[12]、鱼肉冷藏和解冻等方面均有着重要的用途。可膨胀性土体在水作用下发生物理化学变化,导致宏观应力改变,这是力化学的未知领域,它将在建筑工程上起积极的作用。应该指出的是,力化学也是地球有机生命起源的基础,加

强有机力化学的研究,有助于揭开生命起源的奥秘。

近来,在力作用下固相化学反应研究取得了进展^[13,14],它们反应速度快,不要求高温。不受温度影响,并且对环境全无污染,应用范围广,是一种对环境友好的新工艺。

17.6.4.1 无机化学反应

常见无机化学反应有:

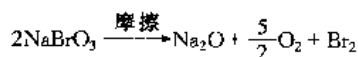


此反应可以在简单条件下进行。

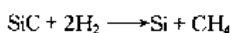
金属置换反应:



X是(O)_n、(S)_m或(SO₄²⁻)_u等(n,m,u是整数),目前可以运用以上方法生产大量非铁元素和稀有元素,其反应机理也已被认定。



还可发生吉氏函数增加反应:



$$\Delta_r G_m(298) = 59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

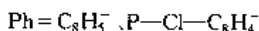


$$\Delta_r G_m(298) = 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在机械处理含有NH₄NO₃、KHSO₄、AgNO₃、Na₂Cr₂O₇、NaAc、AgBr、AgI、KNO₃等颗粒与四硝基季戊四醇酯时,发现熔点高于700K以上颗粒可发生爆炸反应,而熔点低于700K的颗粒则不能爆炸,颗粒硬度影响是次要的。

17.6.4.2 有机化学反应

常见有机化学反应有:



化学合成二氯二苄锡需要以甲苯为溶剂回流3h,产率为80%,而采用机械方法,在室温下3h就可达到90%的产率。

此外,力化学定性分析方法可用于分析化学中许多已知的反应,其特点是:设备简单、灵敏度高,可望发展为全新的微量分析检验方法。

综上所述,力化学不仅具有科学的理论价值,而且也具有重要的实际应用;它不仅为研制新的化学制品和特定功能的新材料提供了全新的技术,显示了广阔的发展前景,而且也为解决上述相关学科的共同问题奠定了理论基础。

我们相信,随着高新科学技术的发展、特定功能新材料的研制和新产品的开发,力化学将会异军突起,以其丰硕的成果跻身于化学化工的行列之中。

参 考 文 献

- Porter R, Casale A. *Enycl Polym Sci Eng*. Vol 9. Kroschwitz J I ed. Wiley. 1987. 467
- Steinberg J L, et al. *Nature*. 1966, 210: 268
- Tavada K, et al. *J. Theor. Biol.* 1974, 45: 45
- Бутягин П Ю. *успехи Химии*. 1971, 11: 1035
- Зархин Л С, и др. *успехи Химии*. 1989, 4: 644
- Abuzeid M E et al. *J Appl Polym Sci*. 1985, 30 (9): 3791
- Batzhelder D, N, Bloor D J *Polym Sci Polym Phys*. 1979, 17: 569
- Jellinek H H G. *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymer*. Elsevier, 1978. 296
- Casale A, Porter R. *Polymer Stress Reactions*. A Cacemic. 1978, 1: 11
- 巴拉姆鲍依姆 H. K. 著. 高分子化合物力化学. 江晓兰等译. 北京: 化学工业出版社, 1982
- Adeniyi J, B, et al. *J. Polym. Mater.* 1988, 5 (1): 57
- Carli F, et al. *Chim Oggi*. 1987, 5: 61
- 邱生鲁, 贡长生. *自然*. 1991, 14: 684

14 Enikolopov NS Russ Chem Rev. 1991, 60 (3): 283

15 邱生鲁, 现代精细化工, 北京: 科学技术文献出版社, 1997

17.7 微乳胶化学

17.7.1 概述^[1,2]

一般将粒子大小在 $0.2 \sim 50 \mu\text{m}$ 之间, 呈乳白色、不透明的体系称“宏乳状液”, 简称为乳状液。1947 年英国化学家 Schulman 发现, 在由水与之不相溶的有机物所形成的浑浊液中加入醇后, 可使之变为透明的热力学稳定系统。因此提出了微乳胶这一概念。

微乳胶是由水、油和表面活性剂所组成的三元混合物。在恒定的表面活性剂下, 以油的含量作横坐标, 以温度为纵坐标, 得到一个二元液系相图。如图 17.35 所示。

从图中可以看到, I 为油包水和水两相共存区; II 为水包油和油两相共存区; 中间为微乳胶单相区。当 α (体系中油的含量) 较小时, 形成水包油乳状液 (O/W), 且随温度升高, 油滴凝结形成海绵状液滴; 当 α 较大时, 形成油包水乳状液 (W/O), 且随温度降低, 分散的水凝结成水滴。因此要形成一个稳定的微乳胶体系, 关键是体系中的各组成的配比关系, 为寻找这种配比关系, 目前常用 PIT (相转变温度) 法、CFR (粘附能比) 法、表面活性剂在油相及界面的分配法、HLB 法及盐度扫描法等。

微乳状液的液珠大小一般在 $8 \sim 80 \text{nm}$ 之间, 它是透明的或近于透明的分散体系, 制备微乳状液除了要加入较多的乳化剂外, 还要加一些辅助剂, 两者用量通常高达 $15\% \sim 25\%$ 。对于以离子型表面活性剂作乳化剂时, 可以用醇类 ($\text{C}_4 \sim \text{C}_8$) 作为辅助剂。例如在苯、或十六烷烃中加入约 10% 油酸、在用氢氧化钾水溶液搅拌混合, 得到浑浊的乳白色乳状液, 然后逐滴加入正己醇 ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$) 时加搅拌, 当达到一定浓度后, 就得到透明液体, 这就是微乳状液。

微乳状液的稳定性很高, 还能自动乳化, 长时间存放也不会分层破乳, 甚至用离心机离心也不会使之分层, 即使能分层, 静止后还会自动均匀分散。用光散射、电子显微镜、超速离心机沉降等方法测定几种微乳状液的液珠大小, 发现液珠大多数为球形或间有圆柱形, 而且均小于 100nm 。显然, 液珠越小, 分布也越均匀。微乳状液的另一特点是低粘度, 它比普通乳状液的粘度小得多。从这些性质来看, 它近似于缔合胶体的胶束溶液。但从本质上看微乳状液不同于胶束加溶, 其差异表现在如下几个方面。

① 测定结果表明胶束比微乳状液的液珠更小, 通常小于 10nm , 并且不限于球形结构。

② 制备微乳状液时, 除需要大量表面活性剂外, 还需加辅助剂。但是胶束溶液的表面活性剂的量只要超过临界胶束浓度以后, 就有胶束生成, 并具有加溶能力。

③ 只要有足够的表面活性剂, 胶束水溶液可以互相混溶。但是微乳状液的油和水仅在某一范围内混溶。

因此微乳状液是介于一般乳状液和胶束溶液之间的分散体系, 如果在一般乳状液中增加表面活性剂的量, 并加入适当辅助剂, 就能使一般乳状液转变为微乳状液。在浓的胶束溶液中混入一定量的油及辅助剂也可以使胶束溶液变成微乳状液。因此, 微乳状液是胶束溶液和乳状液相互过渡产物, 所以有人把微乳状液称为胶束乳状液。

为区分乳状液、微乳胶和胶团溶液的异同, 列表 17.51 比较如下。

表 17.51 乳状液、微乳液和胶团溶液的性质比较

体系	乳 状 液	微 乳 液	胶 团 溶 液
液滴大小	$>100 \text{nm}$	$8 \sim 10 \text{nm}$	$<10 \text{nm}$
类型	O/W, W/O, 多重型	O/W, 双连续型, W/O	O/W, W/O
分散相形状	一般球形	球形	各种形状
透光性	不透明	半透明全透明	一般透明
稳定性	不稳定, 易分层	稳定	稳定
表面活性剂用量	少	多需加辅助剂, 一般 $>2\%$	可多可少, 超过 CMC 即可, $\text{CMC} < 2\%$
制备	需强搅拌	不需搅拌	不需搅拌

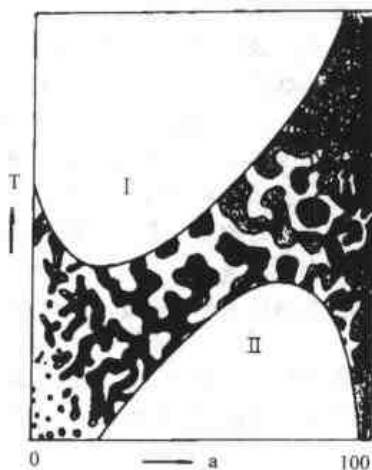


图 17.35 水、油和表面活性剂组成的三元混合物相图

续表

体系 性能	乳状液	微乳液	胶团溶液
O/W 型的增容量	与油不混溶	$\frac{10 \sim 25 \text{ 个油分子}}{1 \text{ 个表面活性剂分子}}$	$\frac{2 \text{ 个油分子}}{1 \text{ 个表面活性剂分子}}$
W/O 型的增容量	与水不混溶	$\frac{75 \sim 150 \text{ 个水分子}}{1 \text{ 个表面活性剂分子}}$	$\frac{10 \sim 30 \text{ 个水分子}}{1 \text{ 个表面活性剂分子}}$

要形成微乳液,除了油、水、乳化剂外还需要加入一些辅助剂。它们在一定的组成范围内才能形成微乳液,可用正四面体的四元相图描述其出现的区域,这种图叫微乳液的相态图。为了方便起见,通常将油、一定比例的盐水、活性剂加辅助剂分别看作三个独立组分,作成拟三元相图。三角形三个顶点分别代表组成为100%的活性剂加辅助剂(S)、盐水(W)和油(O)。曲线以上的单相区为增溶能力未达到饱和的胶团溶液;曲线以下为多相区。曲线表示的胶团溶液被增溶相“饱和”不能继续增溶,当被溶相继续增加时,将以过剩相存在与胶团溶液处于动态相平衡。若组成合适,界面张力可以很低,形成微乳液。微乳液在多相区形成时,在水相时称水外相微乳液,在油相时称油外相微乳液,当体系存在油、水和中间相三相对,微乳液在中间相称中相微乳液。

微乳液既有 O/W 型,也有 W/O 型,两种类型通过改变温度、调节电解质含量和组成等可以实现相互变型。

表 17.52 是典型三次采油微乳液的组成。表中油指石油馏分或轻质油;活性剂为石油磺酸盐,无机盐主要用 NaCl;助活性剂为 $C_3 \sim C_5$ 的醇。

表 17.52 微乳液的典型组成

组 成	体积分数, %		组 成	体积分数, %	
	油 外 相	水 外 相		油 外 相	水 外 相
油	30~35	2~50	助活性剂	4	0.01~20
水	10~55	40~95	无机盐	0.001~5*	0.001~4*
活性剂	5	4			

* 质量分数。

关于微乳状液的成因有不同的观点,现将界面张力方面论点介绍于下。

Schulman 做了一个典型实验,测定含有 KCl 的油酸钾 ($10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 水溶液,与苯之间的界面张力,约为 $4.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$,当逐渐加入正己醇后,界面张力将随着下降,可达到零以致负值。界面张力与表面自由能之间的关系为:

$$\Delta G_A = \int_{A_1}^{A_2} \sigma(A) dA$$

既然界面张力为负值,表面增加时, $\Delta G_A < 0$,这表明体系可释出自由能, $(A_2 \sim A_1)$ 代表界面的增大,所以 ΔG_A 负值有利于自动乳化,使液珠越来越小。最后达到看不到液珠的透明乳状液,这就是微乳状液。

显然,正己醇的加入有利于自动乳化。若开始时界面张力为 $\sigma_{\text{水-油}}$,当加入正己醇后,最终界面张力为 σ_i ,它可以是零,也可以是负值。按表面压定义:

$$\pi = \sigma_{\text{水-油}} - \sigma_i$$

因为 $\sigma_i \leq 0$,所以 π 的数值很高,有时可高达 $50 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。在这样高的表面压下,表面活性剂的扩散是很快的。

Prince 认为辅助剂加入后,能与活性剂分子产生缔合作用,渗入界面后,可使界面压力迅速增加。例如:在钠皂的活性剂中加入醇后,界面压力从 $15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 增加到 $35 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$,这样也可获得负界面张力。所以体系的界面可以无限扩大,从而使油在水中的分散度提高,最终形成微乳状液。

微乳状液与普通乳状液的性质虽有很大差别,但对于乳状液的形成、类别等规律,在此仍然适用,例如乳化剂较易溶于油者形成 W/O 型乳状液,较易溶于水者形成 O/W 型乳状液。

17.7.2 微乳液的应用

17.7.2.1 有机化学反应

有机合成反应通常是在水溶性的无机反应物和水不溶性的有机反应物之间进行。为了使无机物和有机物有效接触,通常采用对质子惰性的极性溶剂、相转移催化和激烈的搅拌等方法。在微乳胶溶液中,可以获得

高浓度的水溶性和水不溶性的化合物溶液, 并可以进行各种各样的有机反应。如大环内酯的合成、Diels Alder 反应、芳香族硝化以及催化氢化和还原等都能在微乳胶中进行。

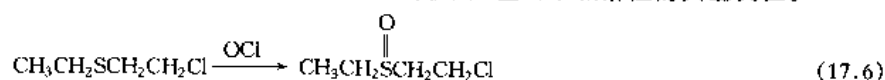
微乳对有机反应有以下作用。

(1) 改善反应物间的不相溶性^[3~5]

在某些有机反应中, 常遇到非极性有机物和极性无机盐的有效接触问题。解决这一问题的通常方法有: a. 使用可以溶解有机物和无机盐的溶剂或混合溶剂, 如一些对质子惰性的溶剂, 但这类溶剂大多毒性较大或在低真空蒸发难以除去, 故不适合大规模应用; b. 在两种不相混溶的溶剂中进行反应, 通过加强搅拌使相接触面积增大, 相转移催化剂, 尤其是季铵盐, 对许多两相反应的相接触很有帮助, 冠醚在克服相接触问题上也很有效, 但它们的使用都受到其昂贵价格的限制。

微乳对疏水有机物和极性无机盐都有良好的溶解能力, 而且微乳是高度分散的分散体系, 分散相体积分数可达 20%~80%, 相接触面积可达 $10^9 \text{ cm}^2/\text{L}$, 这为大量溶解反应物并使反应物充分接触提供了有利条件。

芥子气 ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) 是众所周知的危险品, 它在水中溶度很小 (0.0043 mol/L , 25°C), 水面上, 暴露于阳光和空气中可维持数月不变。半芥子气 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) 与芥子气相似, 但毒性较小。Menger 等人以微乳为介质, 进行了半芥子气的氧化反应, 这是微乳克服反应物不相溶性的典型例证。



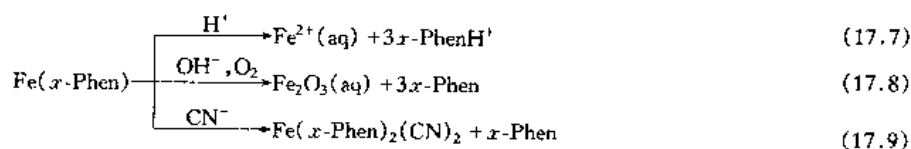
实验结果表明, 以 HClO 为氧化剂, 无论是在阳离子、阴离子、还是非离子表面活性剂形成的 O/W 型微乳中, 将半芥子气氧化为亚砷的时间都不超过 15s, 而同样反应在相转移催化剂帮助下的两相体系中完成需 20min。

Schomacher 描述了包括亲核取代、甲基化、Knoevenagel 缩合、酯水解、氧化和还原等一系列以微乳为介质的反应。在这些反应中都存在反应物间不相溶问题。利用水、油和一种非离子型表面活性剂形成的微乳为介质, 许多反应都可以在 2h 内完成, 且反应步骤简单, 过程温和, 产物分离简便。

(2) 改变反应速率^[6,7]

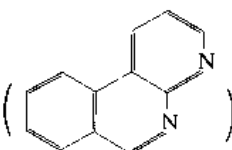
微乳和胶束对化学反应的催化或抑制作用是通过将反应物和产物的浓集和分隔而实现的。但是除表面活性剂本身是反应物的反应以外, 胶束体系的反应物通常浓度很低, 这就限制了利用胶束催化大量制备产物的价值。而微乳中油相、水相和界面相的极性不同, 介电常数梯度为 2~78, 溶质可在不止一相中分配, 故可以获得很高的增溶能力, 且表面活性剂的类型和浓度可在较大范围内选择, 从而使其具有比胶束体系更大的催化潜力。

例如, $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$, $\text{Fe}(\text{5-NO}_2\text{Phen})_3^{2+}$ 的水解、碱性氧化和氰解反应:



$x = \text{H}$ 或 5-NO_2

Phen = 1,10-二氮杂菲



反应(17.7)~(17.9)在水中和微乳中的反应速率列于表 17.53 中。

表 17.53 在水中和两种微乳中反应 (17.7) ~ (17.9) 的反应速率常数 ($T = 298\text{K}$)

反 应	(17.7) K, s^{-1}			(17.8) $K_2, \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			(17.9) $K_2, \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		
	水中	微乳 A	微乳 B	水中	微乳 A	微乳 B	水中	微乳 A	微乳 B
$\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$	7.33×10^{-5}	2.17×10^{-4}	2.3×10^{-4}	0.018	44.9 ^①	87.7 ^②	0.024	>300	>200
$\text{Fe}(\text{5-NO}_2\text{Phen})_3^{2+}$	4.87×10^{-4}	2.41×10^{-3}	5.2×10^{-3}	0.093	>200 ^①	>200 ^②	0.51 ^③	>300	>200

① $[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ② $[\text{OH}^-] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ③ $T = 305\text{K}$ 。

注: 微乳 A 组成: 60% mol 2-丁氧基乙醇、20% mol 辛烷、20% mol 水。

微乳 B 组成: 45% mol 2-丙二醇、40% mol 己烷、15% mol 水。

由表 17.53 数据可知, 在氰解反应中, 微乳提高反应速率的作用效果最显著, 由于反应太快, 在初始反应物混合 1s 左右反应即已完成, 故无法准确测定其速率常数。微乳中与 OH^- 的反应稍慢, 可以得到比较准

确的结果,用 W/O 微乳代替水溶液作为反应介质,反应速率可增加 1000 倍以上。微乳对水解反应的作用效果虽不及氢解和碱性氧化反应显著,但也明显提高了反应速率。

(3) 改变反应的区域选择性^[8]

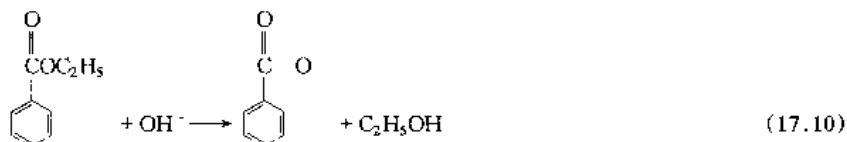
在某些有机反应中,反应物和试剂按两个或多个方向进行,从而可得到两个或多个异构的产物。如果这些产物的生成量不同,呈现一定的选择性时,则称该反应具有区域选择性。微乳体系中,油-水界面的存在,使得有一定极性的反应物定向排列,从而可以影响有机反应的区域选择性。

苯酚的选择性硝化反应就是微乳介质影响有机反应区域选择性的典型实例。

在水溶液中,硝化苯酚通常得到邻和对位硝基苯酚的比例为 1:2,而在 AOT (琥珀酸二异辛酯磺酸钠)形成的 O/W 微乳中进行时,可以获得 80% 的邻位产物。微乳中,硝化主要发生在邻位的可能原因是酚在油-水界面的聚集和定向作用使水相中的 NO_2^+ 进攻其羟基邻位比对位更容易。

(4) 对过渡态稳定性的影响^[9]

有机反应的过渡态理论认为,反应物相互作用的过程中,可形成一势能高于反应物及生成物的极不稳定的中间阶段结构,即过渡态。反应物与过渡态势能差为活化能。活化能越小,过渡态越稳定,有利于此反应的进行,即反应速率越大。微乳液滴可以溶解底物并提供极性不同于主体溶剂的环境。有机反应的过渡态常具有一定的电荷分布,微乳中表面活性剂头基带有电荷常导致反应过渡态表现出与在水溶液中反应时不同的稳定性。例如苯甲酸乙酯的水解反应。



因为反应 (17.10) 的过渡态是负电荷分散的,所以低介电常数的环境将使过渡态稳定。实验所得的活化参数显示,在微乳中进行的反应比在丙酮-水体系中进行时活化熵减小约 $90\text{J/mol}\cdot\text{K}$ 。因此,与反应物相比过渡态的运动自由度大大减小。实验测得反应 (17.10) 在 CTAB 组成的微乳中 (介电常数为 20) 和在丙酮-水混合物中 (介电常数为 44) 的活化能分别为 47.7 和 67.3kJ/mol ,这说明了介质的低介电常数对该反应过渡态的稳定作用。

在许多研究中选用微乳胶作反应介质,为了保持微乳胶的稳定性,反应物的浓度只能保持在 0.1mol/L 左右,这是很不经济的。为此 Menger 通过提高表面活性剂的浓度来补偿由于反应物浓度提高引起的微乳胶不稳定的影响,使反应物浓度提高到了 1mol/L 左右。同时他还用次氯酸盐将高毒性的硫化物氧化成无毒的硫化物,这一工作对解决处理有毒化学试剂是一大贡献。

由于必须除去微乳胶以便使产物与两亲物处于不同的相中,在亲水亲油的两亲物溶液中分离反应产物比从单一溶液中更为困难,Jaeger^[14]描述了两亲物的使用情况。两亲物的亲水部分和疏水部分以缩醇链相连,反应结束后在碱性区域加入酸,两亲物与微乳胶自行分离。改变温度或压力,从而改变了相的状态,达到了相分离。这也是一种实用方法。

微乳与相转移催化都是解决两不互溶相同的反应问题,下面将它们比较之。

相转移催化过程涉及两相反应混合物,一种反应物溶解在有机相,另一种反应物溶解在水相。以季氨基盐或冠醚为相转移催化剂,从水相中萃取离子反应物如 OH^- 、 CN^- 、 Br^- 等带入有机相中,离子处于去溶剂化层状态,因此离子很活泼,如图 17.36 所示。

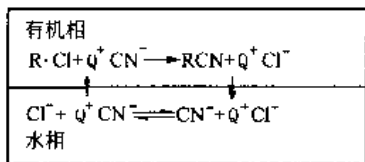


图 17.36 相转移催化反应机理示意图

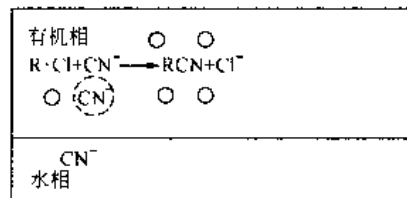


图 17.37 微乳胶反应机理示意图

微乳胶的反应机理如图 17.37。溶解在水相中的反应物被转入有机相中,反应在水和油的内部界面中发生,因此离子以水化形式存在。与相转移催化相比,反应活性较低,但这一缺陷可由巨大的反应界面得以补偿。动力学研究表明,在两系统中取代反应以相同的反应速率进行,随意加入一个两亲物质到两相反应混合物中,效果并没有相转移催化显著。只有加入一个能分散在有机和水相中且能充当一微乳胶的两亲物反应速

度才能有效地加速。相转移催化和微乳胶反应都有各自的优缺点,例如设计一个微乳胶反应要比相转移催化反应更为复杂;而相转移催化中使用的四烷基铵盐对鱼类具有强烈的毒性,随着水的排出对环境造成严重污染,然而非离子两亲物就不会对环境造成污染,因为它们在污水处理厂可以完全被降解。

17.7.2.2 生物化学反应

Mentinke 在 1978 年发现^[2] α -糜蛋白酶可以溶解在微乳胶中而不失去生物活性。如果在含酶的微乳胶中加入亲水性物质,可以观察到溶解在水区的酶被转移到油区中。通过选择适当的微乳胶成分,在微乳胶中进行酶催化合成,酶的活性不会受到破坏或抑制。Larsson 报道了一个十分有趣的酶催化反应,酶可以通过对反应液萃取而得以回收。研究表明,反应控制、产品分离、酶的回收都十分有效。

利用微乳胶进行液-液萃取,从水溶液中分离蛋白质已是一个非常成熟的技术。通过改变 pH 值、离子强度、温度,则蛋白质在 W/O 微乳液和与之共存的水相中的分配系数可以得到调整,因此蛋白质可以从微乳液中提取或释放。

17.7.2.3 电化学和电催化反应

电化学反应通常面临选择一个迅速溶解有机底物和足够数量的导电电解质的溶剂的问题,而使 O/W 型微乳胶作反应介质,可使电化学分析和催化顺利进行。如聚对苯或邻二卤化物的去卤的电化学合成就是一个非常有效的合成途径。

17.7.2.4 聚合反应

苯乙烯或其他水不溶性单体在微乳胶中聚合得到单分散的微粒,在聚合过程中,微乳胶可容纳比乳液聚合过程中更高浓度的表面活性剂。在微乳胶中,单分散的微胶粒可作为乳液聚合的种子或药物的载体。Kale, et al 以苯乙烯聚合为例详细研究了在微乳胶中的聚合过程。

17.7.2.5 提高油的回收率

目前,大多数油田的初次采油率为 30% 左右,大约 20% 的油必须通过二次采油才能获得,然而利用表面活性剂,微乳胶和微乳胶-聚合物系统可以大大提高油的回收率。因为微乳胶可以降低界面张力,且具有很好的润湿性能;它能提高油滴的流动性使之透过岩油毛细孔。一般来说,原油与水的界面张力为 50mN/m,而使用合适的微乳胶系统能使界面张力降至 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mN/m。

Neumann 利用三元相图描述了采油这一流动过程(如图 17.38 所示)。

图中 W、O、S 分别代表水、油以及表面活性剂的质量分数;I 为 W、O、S 互溶的单相区,II (a) 为 O/W 的两相区,II (b) 为 W/O 的两相区,III 为水、油、表面活性剂的三相共存区;M 为三相点。

当系统处于相图 WS 一边即 A 点,表面活性剂浓度一定时,溶剂在岩石毛细孔空间遇水而稀释,系统组成沿 A 点向 W 方向变化;但当油滴透过毛细孔后,系统组成又向 O 方向移动进入两相区即 B 点,此时系统为水相和组成为 C 点的 O/W 水包油相。微乳胶的形成表明,残留在岩石毛细孔中的油发生了流动。如果油的量进一步增加,系统将沿 CM 变化,最后到达 M 点进入三相区,即水相、油相和 O/W 微乳胶、被吸附的油滴形成一个油区,这个油区可以被完全采出。

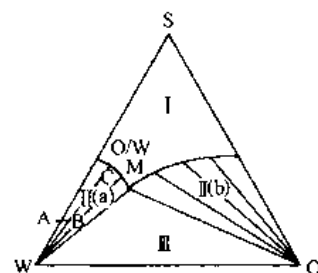


图 17.38 原油、水、表面活性剂组成的微乳胶三元物系相图

17.7.2.6 在液-液萃取中的应用^[10]

液-液萃取广泛用于低品位的矿石金属萃取。矿物质溶解在强酸或强碱水溶液介质中,利用特殊的两相萃取法可以将金属进行回收。

萃取剂大多数为有机大分子,它们能溶于微乳胶的富油区;另一方面金属离子处于微乳胶的富水区。由于微乳胶的界面大于通常的一般搅拌下的两相系统界面,萃取率比通常的两相系统要高大约 10~100 倍。这一技术还可用于稀有碱土金属的萃取。

17.7.2.7 在清洗方面的应用^[2]

除了传统的液体清洗剂外,微乳胶也可以应用于洗涤过程。利用低界面张力的微乳胶,能很有效地清洗织物表面的灰尘和油渍。例如,利用微乳胶清洗织物上的正十六烷,采用白光反射测定法测定其洗涤效率可达 75% 以上。

带烷基的聚乙二醇醚非离子表面活性剂在低温条件下,对合成织物具有较高的洗涤能力。此外,离子表面活性剂如十二烷基磺酸钠(SDS)、十六烷基磺酸钠(SHS)和辅助表面活性剂如羟乙基化短链脂肪酸共同使用以及各种各样的添加剂如合成分子筛等都有助于提高清洗效果。

在清洗过程中,微乳胶可直接生成,污垢(如棉布上的橄榄油)可看作非极性成分即微乳胶中的油成

分。图 17.39 表示了清洗效果 $R(\%)$ 与清洗剂浓度 $c(\%)$ 的关系。清洗在 40°C 条件下进行, 将线性烷基磺酸钠 (LAS) 和非离子表面活性剂混合物的洗涤效果与商品液体洗涤剂和十六烷基磺酸钠 (SHS)、戊醇的混合物相比较。

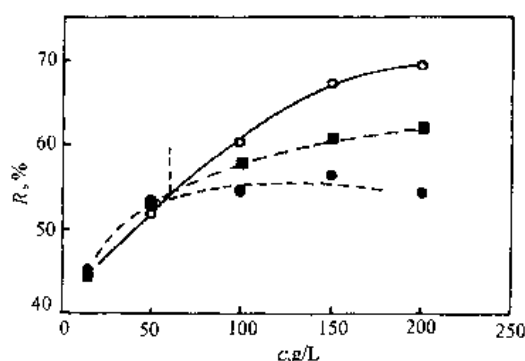


图 17.39 清洗效果 $R(\%)$ 与清洗剂浓度 $c(\text{g/L})$ 的关系图

●—LAS+非离子表面活性剂；■—液体清洗剂；○—SHS+戊醇

从图 17.39 可以看到, SHS 和戊醇的混合物比其他洗涤剂清洗效果显著。当清洗剂浓度较高时, 清洗效果具有更明显的区别。

17.7.2.8 农药^[11]

用乳状液制备农药已有应用。将杀虫药、灭菌药制成 O/W 型乳剂使用, 不但药物用量少, 而且能均匀地在植物枝叶上铺展, 提高杀虫、灭菌效率。也有将农药与乳化剂溶在一起制成乳油的, 使用时配入水中即成乳状液^[11]。但乳状液的稳定性一直不能令人满意, 而使用微乳液就可达到长期稳定的目的。微乳液是热力学上稳定的自发形成分散体, 不需投入机械能, 且可长期稳定。微乳液还有优良的倾倒性和低温稳定性。但也有缺点, 即它们仅在窄的温度范围内稳定, 且所需乳化剂高达 30% (为粗乳化剂用量的 4~5 倍)。也有报道, 使用 25%~98% 的乳化剂。

首次报道的农药微乳液是氯丹制剂。它是氯丹与非离子乳化剂 (1:1) 的混合物。当用水稀释时, 形成一个透明的微乳状液。美国 Stauffer 化学公司制造了异丁草丹 (sutan) 与莠去津的混合物。Hobbs 的专利介绍一种烷基酚己氧基化物、油性磺酸盐和聚烷烯化氧乳化剂的混合物。美国 Urton 声称, 应用乳化剂和聚电解质已开发了制造微乳液的方法。

用于农药的微乳液体系也分为水包油型和油包水型。水包油型比油包水型易于配制。油包水型由油和乳化剂混合再加水制得。水包油型由油和表面活性剂在稍微搅拌下倒入水中制得。

17.7.2.9 药品^[12~14]

过去乳状液与液晶已用于药品工业, 与传统的有机溶剂相比, 这些混合物具有较高的溶解能力, 价格一般也较便宜, 药物稳定性也较好。而微乳液用于药品工业则比乳状液更好。在药品工业中微乳液与乳状液相比, 微乳液具有如下优点。

① 由于微乳液的热力学稳定性好, 制备药品时是自发形成的, 因而需要的设备少, 能耗小, 因此用微乳液制备的药品价格较便宜。

② 由于微乳液是透明的, 因此很容易检出其中有无不均匀物质和沉淀物, 并避免了不均匀物和沉淀产生。

③ 用微乳液制作的药品贮存时的稳定性有所提高。

④ 与常规配方比较, 药物中的微乳液有较高的扩散性和皮肤渗透性。

⑤ 使用合适的蛋白质配伍的表面活性剂的微乳液的配方可用作注射液, 这些配方可选择与任何比率的血液混合。

⑥ 微乳液中的蛋白质集中在水的区域, 因此受到保护面不会变性。这样可避免它与表面活性剂成油相互作用。

在制药工业上, 一个很重要的微乳液实际应用的例子是, 在微乳液中强疏水性的氟代烷的增溶可短时间代替血浆, 以维持一个病人的氧的供应。

微乳液体系展示了上述优点, 同时也满足如下生物体使用的要求。其组成必须具有低的过敏源潜在性、好的生理学相容性和高的生物相容性。已有例子证明, 这些要求是能满足的。

17.7.2.10 润滑油和切削油^[2]

微乳液用作金属切削液时有两个优点。

① 微乳液中所含有表面活性剂可抑制腐蚀。一方面抑制腐蚀是以增溶为基础, 腐蚀剂成了内含物, 使之不能再与金属表面作用。另一方面金属表面因吸附疏水的表面活性剂的薄膜而受到保护。

② 在微乳液中所增加的水含量导致切削液比纯油有较高的热容, 这样更有利于金属的冷却。

17.7.2.11 其他应用^[15]

微乳胶可应用于皮革化学品, 如做成稳定的渗透性更好的如脂剂, 开发新的蜡分散液, 制备聚合物涂饰

材料等。利用微乳胶加工成纺织助剂。也可用它从化学污染的土壤中提取污染物质。微乳胶化妆品更为稳定,存放时间长且有利于皮肤的吸收。

参 考 文 献

- 1 陈宗洪, 载国光, 胶体化学, 北京: 高等教育出版社, 1984
- 2 Mila-Johann Schwuger, et al. Chem Rev. 1995, 95: 849
- 3 沈吉静, 赵振国, 马季铭, 化学通报, 1998, 1: 18
- 4 Menger F M. J Am Chem Soc. 1991, 113: 9621
- 5 Ramsden J H. ibid. 1989, 111: 3958
- 6 Blandamer M J. J Chem Soc Chem Commun. 1983, 12: 659
- 7 Mackay R A. Colloids & Surface. A, 1994, 82: 1
- 8 Chhatre A S. J Colloid Interface Sci. 1993, 158: 183
- 9 Varughese P. J Indian Chem Soc. 1991, 68: 323
- 10 Overbeek J T G. Surfactants. Th E Todros. Ed. New York: Academic Press 1984
- 11 Parthasarathy T N. 农药译丛, 1989, 11 (3): 37
- 12 Keipert S. Pharmazie. 1989, 44: 433
- 13 Osborne D W. Drugs Pharm Sci. 1990, 42: 349
- 14 Mathis G. J Am Chem Soc. 1984, 106: 6162
- 15 纪增淑. 化工时刊, 1997, 8: 3
- 16 刘安昌, 邱生鲁. 化工生产技术, 1995, 3: 34~37

17.8 纸张保存的化学

17.8.1 概述

不论是木材或非木材造纸植物纤维原料, 其主要化学成分皆为纤维素、半纤维素和木质素。纤维素分子是由大量葡萄糖基构成的链状高聚物, 天然状态下平均聚合度(DP)约10000左右, 化学造浆后DP下降, 亚麻纤维为3500, 棉花为1000~3000, 亚硫酸盐木浆为600~1000。木材中纤维素含量为40%~70% (质量分数), 棉花中占96%。纤维素是纸浆的主要成分。半纤维素在一般纸制浆时, 应适当保留它, 可以提高制浆率。它含有较低的结晶度和更高的反应性, 在生产纤维素衍生物工业用纸浆时应尽量除去。木素是芳香族化合物, 成分复杂, 是化学制浆中需要除去的成分。

纸张的耐久性主要取决于纤维素的稳定性。纤维素受损表现出DP下降。当DP降到700以下, 机械性能迅速降低, 当低于200时, 纸张脆裂成粉末, 不再有纤维特性。

17.8.2 纸张受损的主要化学机理

17.8.2.1 纤维素的酸催化水解

(1) 纸张酸性来源

浆内施胶是在浆料中加入添加剂使纸张具有抗水性能, 以控制水、墨水等各种液体的渗透 (除毛巾纸、卫生纸、吸水纸外)。理论上, 液体通过毛细管渗透是由 Washburn 方程所支配^[1]:

$$l^2 = \frac{rt\gamma\cos\theta}{2\eta}$$

式中 θ 为固液界面对接触角; η 为液体粘度; r 为毛细管平均半径; γ 为溶液表面张力; l 为液体浸湿高度; t 为时间。

施胶剂是比表面自由能较低的物质, 均匀分布在纤维表面, 降低了气固综合比表面自由能, 加大了 θ 角, 提高了纸的憎液性能。

皂化松香是用得最广泛的浆内施胶剂, 已有近200年历史, 我国多数厂家均在使用。由于纤维与松香粒子在水中均荷负电, 为使它们结合必须消除此障碍。电泳研究显示: 在pH值4~6范围内, 于皂化松香中加入矾土, 松香中的羧基与水合铝离子结合形成显正电荷的沉淀物并可附着在纤维上。在此, 水合铝离子起桥梁作用。

不同的pH值条件下, 铝离子有不同的组成^[2,3], 见表17.54所示。

已提出两种施胶理论^[4]: 配位理论与界面动电势理论。前者认为施胶是水合铝离子、松香酸和纤维素进行络合反应的结果, 水合铝离子中的羟基被络合力更强的松香离子所取代, 生成松香酸铝, 后者又与纤维上的羟基络合, 并沉淀在纤维上。界面动电势理论认为: 施胶时荷负电的松香酸优先吸附铝离子而带正电, 然后为带负电的纤维所吸附。两种理论均对生产有重要的指导意义。

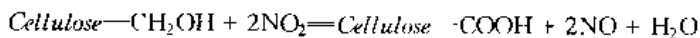
表 17.54 不同 pH 条件下铝离子的组成

pH	主要产物	反 应 式
<4	铝离子 Al^{3+}	
4~5	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	铝离子与水分子结合成具有六个水分子的水合铝离子
5	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$
5 以上	$[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+} + \text{H}_3\text{O}^+$
7.5~8	$[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	$[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3] + \text{H}_3\text{O}^+$
8 以上	$[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$	$[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3] + \text{NaOH} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-} + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$

由上可见,在抄纸中使用了矾土,纸浆呈酸性,通常控制 pH 为 4.2~4.8,可获最佳施胶效果。由此纸张呈现酸性。酸性纸易发黄、白度差、易发脆,保存期短,主要原因之一是酸性促使纤维素分子水解,使 DP 下降,纸张遭破坏。除上述因素外,其他酸性来源如下。

① 大气中的 SO_2 已证实 $2 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-6}$ 浓度的 SO_2 也会造成纸的损害^[5]。

② 汽车尾气中排出的 NO_2 与 H_2O 会形成 HNO_3 , NO_2 与纤维素反应是氧化葡萄糖 C(6) 原子上的羟基,生成糖醛酸,从而增加酸性^[6]。



③ 在木材制浆漂白过程中引入的酸性物。

④ 在运输中与人体接触带来的酸性。

(2) 纤维素的酸催化水解

纤维素是由许多葡萄糖基相互以 1,4-配糖键相连而成的高聚物,此配糖键对酸敏感,易于水解,水解机理见图 17.40^[7,8]。(a) 质子在配糖键攻击氧原子。(b) 电子对在 C(1) 和乙醛酸氧原子间移动,引起键断裂,这一步是速率决定步骤。(c) 生成正碳离子,并在 C(4) 原子上生成羟基。(d) 生成两个纤维素分子,同时释放质子。

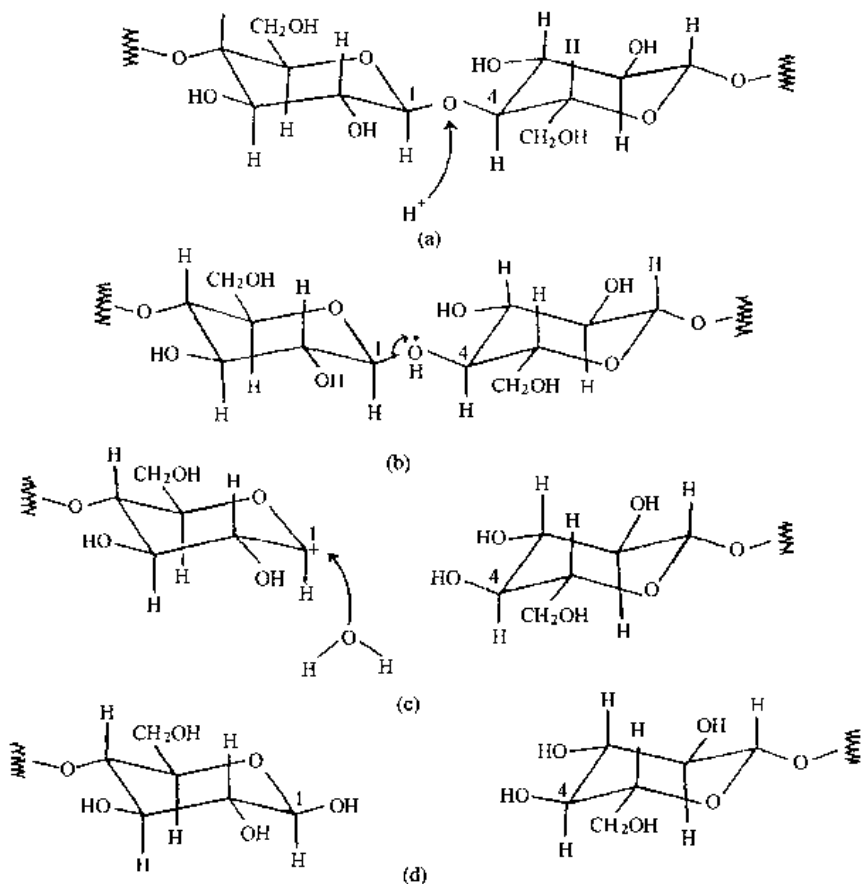


图 17.40 纤维素酸催化水解

纤维素分子水解为单分子反应,其水解速率可用一级反应动力学公式表述:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

式中 a 为水解前纤维素数量,是固定值; x 为经 t 时间后,发生水解的纤维素量,它决定 k 与 t 之乘积,研究显示:

$$k = \alpha N \delta \lambda$$

式中 α 为催化剂活性常数,决定于酸的种类, $\alpha_{H_2SO_4} = 0.5$; N 为催化剂的校准浓度; δ 为多糖水解特性常数,决定于纤维素材料, $\delta_{棉花} = 1$, $\delta_{木料纤维} = 2.0 \sim 2.5$, $\delta_{半纤维素} = 10 \sim 100$; λ 为温度常数。在 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 间作 $\ln k - 1/T$ 图为一曲线,通过外推法可估算出纸变质活化能 $E_a = 126 \text{ kJ/mol}^{[5]}$ 。当温度由 20°C 升至 30°C 时,纸变质速率增大 5.5 倍。在此,珍贵资料最好采用空调,保持在 $14 \sim 20^\circ\text{C}$ 。

17.8.2.2 引起纸变质的其他因素

① 氧 已知大气氧对纸变质有较大影响。氧化导致过氧化物和羧基的生成,此反应也为制浆中带来的 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 所催化。在 $0 \sim 100\%$ 相对湿度范围内, 90°C 下进行加速老化试验表明:纸张老化与 O_2 浓度呈线性关系^[9]。用特制的感光膜可检定自由基氧化过程中产生的 H_2O_2 ^[10],也可用化学发光法监测氧化速度。

② 光 高纯纤维素不吸收可见光,但吸收 $260 \sim 270 \text{ nm}$ 紫外光和强吸收低于 200 nm 的紫外光。吸光后的纤维素分子链变短, DP 下降,且生成羧基化合物。在更强的紫外辐照下,将生成醛、糖、 CO 、 CO_2 和 H_2 等。在氧存在下,紫外光对纤维作用会生成过氧化物,后者快速分解为自由基,引起链断裂,纸中杂质(半纤维素、木质素、金属离子、染料等)会吸收光量子,并将激发能迁到纤维素分子上并使之降解。同时,纸张在酸、碱性水解和光氧化降解时可生成醛、呋喃、醌、甲氧基醌和茈等发色团,从而导致纸的变色^[11,12]。

③ 过高的相对湿度 湿度影响纸的强度、耐折度、柔软性和尺寸稳定性。有些纸张会产生黑点,称为色斑。这种变色与纸张保存在过高相对湿度下有关。主要原因是纸内霉菌的生长和纸张内金属夹杂物(如铁粒)受到腐蚀所致,可利用紫外荧光法加以区别。铜合金微粒也会与氯化物和空气中的 H_2S 反应生成黑点。

此外,快速变化的温度与湿度对纸制品变质影响极大。

17.8.3 保存和恢复纸张的方法

有两类纸张保存方法:第一类是创造良好的贮存环境的被动法,如避免光照射,恒温在 $14 \sim 20^\circ\text{C}$ 和最佳的相对湿度环境中,以降低水解速率和减轻大气氧损害,利用聚酯等高聚物薄膜覆塑可隔绝氧、 SO_2 、 H_2O ,使纸的贮存期延长。第二类是通过脱酸、脱色等手段处理的主动法,下面讨论主动法。

17.8.3.1 化学脱酸法

(1) 液相脱酸法^[13]

将纸张直接放入稀碱溶液(如 NaHCO_3 、 Na_2CO_3)中可中和纸的酸度,但此法危害极大,一是会使印刷体消失,失去纸保存的意义;二是在干燥过程中纤维素的膨胀和氢键连接的共同作用下造成纸张的变形;三是 Na^+ 可能影响纸的稳定性,而 Na_2CO_3 会使纸张呈现高 pH 值,当 $\text{pH} > 10$ 时,纸张容易氧化和变色,造成碱性水解,与酸性水解一样,碱性水解使纤维素的配糖键部分断裂,产生新的还原性末端基, DP 下降,纸张强度降低。

同时也发展了无水脱酸技术,如用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、甲醇镁和丁氧基甘醇酸镁的甲醇溶液进行脱酸,液相脱酸法适用于小规模纸张处理。

(2) 气相脱酸法(VPD)

大量处理纸制品则用气相脱酸法。

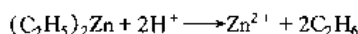
① $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 脱酸 1975 年首次将图书放入密封箱,内放数克 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,其分解产生的氨可在 4 天内中和纸中 $30\% \sim 49\%$ 酸度,但氨是弱碱,且纸中残留氨逸散后, pH 会下降,此法不会产生永久效果。

② 环己胺碳酸盐和吗啉脱酸 在室温下,环己胺碳酸盐分解,产生碱性胺:

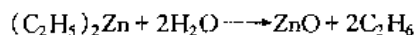


环己胺 ($\text{pK}_b = 3.4$) 比氨碱性强,但仍然太弱而达不到永久脱酸的目的,而且有毒。吗啉 ($\text{pK}_b = 5.67$) 与水蒸气可进行脱酸反应,在 100°C 加速老化试验 8 天后表明纸张寿命提高了 3.5 倍,它在潮湿空气中防止 5×10^{-6} 的 SO_2 对纸张的侵蚀。脱酸的持久性在于纤维素对吗啉的吸附与滞留。

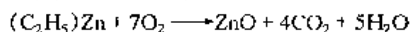
③ 二乙基锌脱酸^[14-16] 荷兰 AKZO 化学公司与美国国会图书馆合作开发一种新工艺,即利用挥发性极强并能渗透到纸的微孔中的二乙基锌 (DEZ) 进行脱酸,该法由三步组成: a. 在真空中除去残留水分; b. 低压下将 DEZ 气注入装有书的容器,与酸反应;



同时, DEZ 又与残留水反应:

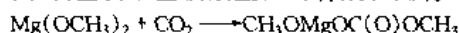


使纸中 ZnO 含量达 1%~3%, 它是很好的碱性缓冲剂, 可阻止来自大气的酸性气的侵蚀; c. 过量的 DEZ 和产生的 C_2H_6 被清除。但 ZnO 可促进纤维素的紫外光降解, 因此试图修正 DEZ 法, 在第 b. 步加入 CO_2 , 使之转化为 ZnCO_3 。试验表明只生成少量 ZnCO_3 。当然纸张贮存时很少暴露在紫外光下, DEZ 法仍用 ZnO 作碱保存剂, 该法处理费用较低, 唯一缺点是 DEZ 易燃。



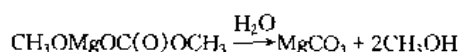
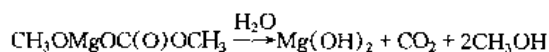
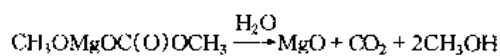
但在低压下易控制, 不易自燃, 此法每年挽救数以百万计的图书, 处理后的书可保存数百年。

④ MMC 脱酸^[17] MMC (甲氧基镁甲基碳酸盐) 的合成, 是将 CO_2 与甲氧基镁反应:



脱酸过程为三步: a. 将书在真空下干燥; b. 把书放入 MMC 的甲醇、Freon12、Freon113 溶液中浸渍 50min; c. 真空下除去书内溶剂并回收循环使用。

沉积在纸上的 MMC 与空气中的水汽反应:



生成的 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 Mg_2CO_3 中和纸中的酸, 形成镁盐, 已证实镁盐可防止纤维素的氧化降解。

此技术已成功应用于英国、法国和加拿大很多图书馆书的保存。其今后方向是研究新溶剂以保护臭氧层。

17.8.3.2 新型浆内施胶剂

为从根本上克服酸性抄纸带来的问题, 造纸施胶过程的趋势是从酸性向中性及碱性发展, 已研制出两类新施胶剂。

(1) 碱性施胶剂 (合成胶)^[18]

施胶时不用矾土。它又分为两类, 一是“反应型”, 在碱性条件下, 胶料与纤维直接反应, 并固定在纤维上。这类代表是烷基烯酮二聚体 (AKD), 在 pH 7~9 下, AKD 分子中的反应基团与纤维上羟基共价结合成酯, 在纤维表面形成一憎水薄膜。AKD 已在国内外广泛使用, 成为碱性施胶剂的主流产品, 主要厂家有美国的 Hercules 与日本的日本油脂。属于此类的还有烯基琥珀酸酐 (ASA)^[19]、脂肪酸酐和异氰酸盐等。另一类是“自固着型”, 主要是阳离子型。

(2) 松香中性施胶剂^[20]

20 世纪 90 年代以来, 由于 AKD、ASA 价格较贵且化学稳定性差, 贮存期短, 运输不便, 为此人们将目光又投向松香胶, 发展用矾量少的松香施胶剂。一类是 1984~1988 年 Hercules 公司开发并应用于造纸工业的阳离子乳液松香施胶剂, 施胶 pH 为 6.5。1997 年杭州市化工所也已研制成功。另一类是日本播磨化成与荒川株式会社与奥地利 Krems 公司开发可用于 pH 7~8 的中性松香施胶剂。我国有丰富的松香资源, 这类施胶剂不仅提高了松香资源利用率, 而且对我国造纸工业由酸性抄纸向中性抄纸转化将起到重大的推动作用。

新型施胶剂提高了纸的稳定性, 也改善了纸的各种性能, 减少了抄纸系统腐蚀和环境污染。

17.8.3.3 消除变色^[11]

纸张变色或返黄主要是由于纤维素葡萄糖单元上生成了醛基和木质素的氧化生成醌等基团, 因此可用 NaBH_4 将醛基还原为羟基, 达到脱色目的。有些纸张的变色可在水中加入非离子表面活性剂和乙醇进行漂洗, 利用空吸桌在低压下洗涤是一个新方法。不能用水洗的污点可用氨或碱水溶液处理, 蛋白型和淀粉型污点可用酶去除。油污则用溶剂擦洗。金属污点 (如铁锈) 可用抗坏血酸、草酸、盐酸羟胺、巯基乙酸、EDTA 钠盐处理。不溶性有机物污点可用漂白或光照漂白法, 但需仔细处理, 以防氧化降解。

17.8.3.4 防霉与防虫

在调浆时加入防霉剂或用熏蒸防霉剂处理纸张可防止纸的霉变。利用熏蒸杀虫剂 (如磷化锌、磷化铝) 也可有效杀虫。

本节主要论述了纸张受损的主要原因, 即酸催化水解、氧和光的降解与变色, 很多因素有待进一步查明。由于纸的原料成分复杂, 纸的品种规格众多, 纸的加工工艺不同, 如入各种添加剂种类不同, 在印刷过程和后处理中也会加入新的物质, 因此要查明各种因素的影响还有待进一步研究, 有单一因素作用, 也有多

因素协同作用, 还有次级影响因素的作用, 因此, 纸张受损机理与保存是一个较复杂的课题。目前, 在纸张保存研究方面已取得进展。但值得指出的是, 纸张变质速度只能减慢而无法杜绝。在开发新一代的保存方法中, 应尽量采用高新技术, 并自动跟踪监测纸的动态变化, 作出更完善的定量评价, 建立有效快速老化的评价方法。对那些正在变质的有价值的纸印刷品, 应开发新的保存方法进行抢救。另外, 改变传统造纸工艺, 开发更有效的、价廉的中性和碱性浆内施胶剂, 相信纸制品的保存化学将跃上一个新的台阶。

参 考 文 献

- 1 Washburn E W. Phys Rev. 1921, 17: 273~276
- 2 Gidea D R, Phipps A M. Inorg chem. 1977, 16: 1257~1258
- 3 Cotton F A, Wilkinson G. Basic Inorganic Chemistry. 2nd Ed. New York: Wiley 1980, 7: 316~318
- 4 隆言泉. 造纸原理与工程. 北京: 中国轻工业出版社, 1994. 67~86
- 5 Cartet H A. J Chem Educ. 1989, 11: 883~887
- 6 Hebeish A. The Chemistry and Technology of Cellulosic Copolymers. New York: Springer, 1981. 8~10
- 7 Blazej A, Kosik M. Cellulose and Its Derivative. Kenney J F Ed. New York: Wiley, 1985. chapter 8
- 8 Ranby B G, Marchessault R H. J Polym Sci. 1959, 36: 561~564
- 9 Arney J S, Jacobs A T. Tappi. 1979, 62 (7): 89~91
- 10 Daniels R P. Trans Roy Soc. 1986, A320: 285~288
- 11 Daniels V D. Chem Soc Rev. 1996. 176~185
- 12 Daniels V D. The Paper Conservator. 1988, 12: 93~95
- 13 Carter H A. J Chem Educ. 1990, 67 (1): 3~5
- 14 Sun M. Science. 1988, 240: 598~600
- 15 Malin H M. Chemistry. 1979, 52 (2): 17~18
- 16 Abelson P H. Science. 1987, 238: 595~598
- 17 Rauleder Hartwig. EP 605 768. 1994
- 18 Nakazato Hiroyoshi. JP 01 45 898. 1989
- 19 Takaacs Edward. USP 5 176 748. 1993
- 20 汪曾祁. 造纸化学品. 1997, 9 (33): 2~6
- 21 肖德发, 邱生鲁. 化学通报. 1999, 7: 34~37

17.9 利用太阳能进行化学反应

化工生产中许多化学反应都要在加热或加压条件下进行, 这自然就要消耗大量能源。绿色植物的光合作用却能在温和条件下自动地吸收太阳能, 并在酶的催化作用下使 CO_2 与 H_2O 反应而生成碳水化合物, 从而将太阳能转化为化学能。叶绿素是光合作用的核心所在, 若能模拟合成出具有天然叶绿素结构的物质, 就能利用太阳能进行光化学合成了。

叶绿素的结构如图 17.41。其结构中心非常活泼, 通常包含两个卟啉环和两个在晶态结构中关系非常特殊的酞基, 化学反应一般就在活泼中心发生。光合作用的驱动过程是电子的激发从卟啉环转向酞基半支, 同时酞基半支释放出自然光合作用最早期的化学中间产物——两个自由基离子。

人们已合成了如图 17.42 所示的复合物 (I) 与 (II), 复合物 (I) 包含一个卟啉和一个甲基丙烯酸酯基。这两种复合物与过量的丙烯酸进行共聚合均可获得自然光合作用中的活泼中心的模型。丙烯酸的存在使这两种聚合物模型具有水溶性。通过电子自旋共振谱分析发现这两种模型的图谱与绿色植物天然叶绿素的电子自旋共振谱非常相似, 因此合成一种能实现自然光合作用中的第一步化学变化的高分子聚合物是可能的。

在绿色植物中存在着“天线”叶绿体, 因而实际的光合作用是非常复杂的。叶绿素并非均匀分布于整片绿叶中, 而是集中分布在叶绿体小单元中, 而且叶绿素在叶绿体内的排列方式也不尽相同。在一个光合单元中有一个活泼中心, 而在每个活泼中心内都有两百多个叶绿素单元嵌在一种双层脂膜内, 这些叶绿素单元的作用是充当“天线”, 以使被吸收的太阳能离域在整个系统中, 最后到达活泼中心以推进光合作用过程。如果将叶绿素从双层膜中移出并溶解于某种溶剂中, 使其浓度与叶绿

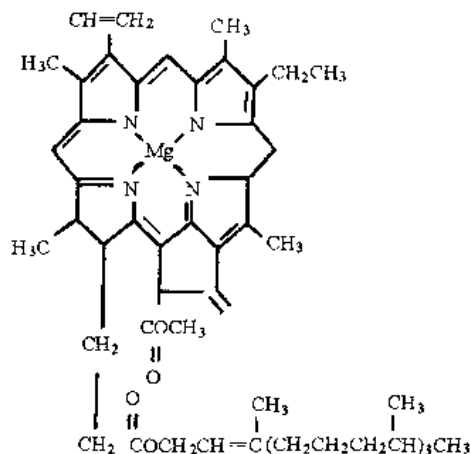


图 17.41 叶绿素的结构

体中叶绿素的浓度相同,它却不再显示对光子能量的离域作用,即它已不再具备“天线”作用,而光子能只是简单被转化为热能。人们设想叶绿素结构中的烃链尾巴是向下突出而进入脂层的,而卟啉环则处于外围蛋白质层中。这种双层膜排列的作用可能是保持各个卟啉环间距较远而被此分开,这样能量就能迅速传递蛋白质层而不被转化为热能。

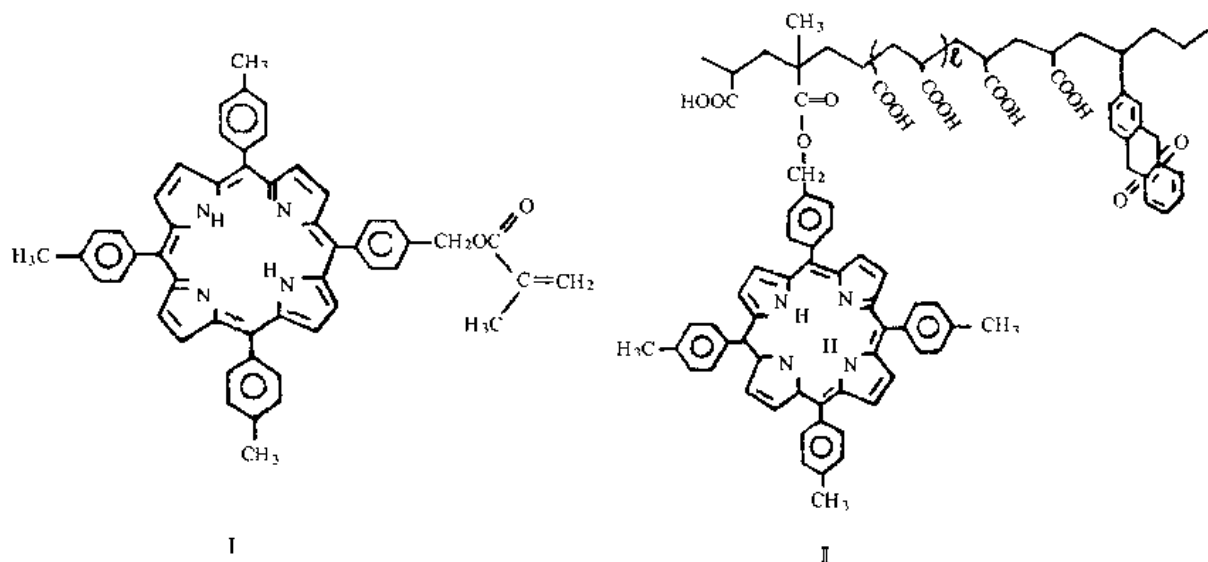


图 17.42 人工合成的活性中心高聚物

聚乙烯基萘和聚甲基萘基丙烯酸酯等一类的芳族聚合物具有几乎完全相同的性质,若用近紫外光照射这些聚合物,萘基上被激发的电子将在光分之几秒后沿着化学键来回移动直至它被邻近的基团捕获或其能量以光子辐射完毕,这便是“天线”作用的实例。聚合物“天线”在溶液中呈无规线团状,如图 17.43 所示。溶液中的这种无规线团能吸收紫外光,并且能将激发电子从起吸收作用的许多萘基上转移到处于中心的能够截留激发的一个萘基上。

乙烯基芳族化合物与苯乙烯磺酸盐、丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物在有机溶剂中呈无规线团状,但它们在溶于水时会形成类胶束结构。在这种类胶束结构中疏水基团倾向于伸向里面,而亲水基团却倾向于向外伸出,如图 17.44。这种共聚物具有某些独特的性质,若将其溶于含有疏水性有机物的水中,它会找到疏水点所在,若用光照射该溶液,光将被许多萘基吸收,其能量将被传到居于中心的分子。由于这类胶束结构与生物体系中的酶相似,故称之为“光酵母”。

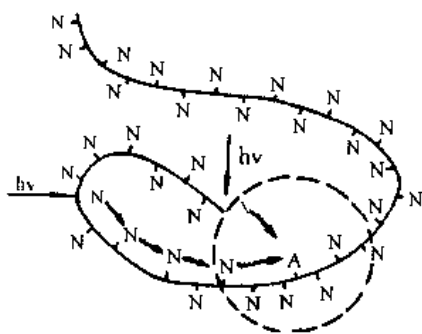


图 17.43 “天线”聚合物中能量传递的想象图示
N—萘基; A—萘

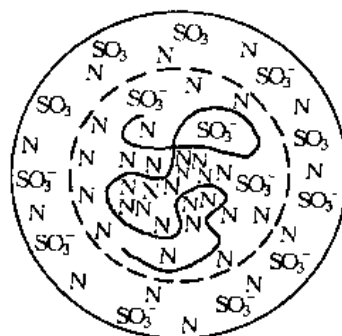


图 17.44 光酵母可能的结构

在对光酵母的研究中,人们都利用了几乎具有相同比例的苯代磺酸钠与(2-乙烯基)萘的共聚物,其符号为 PSSS-VN,相对分子质量大约是 20 万。这种共聚物在极稀溶液(质量分数为 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$) 中的荧光显示出两个发射谱带,一个来源于萘单体,另一个则来源于萘的激发态分子,见图 17.45 曲线(a)。如果将少量二萘嵌苯加入该溶液中,萘的辐射将会减弱,而二萘嵌苯的辐射却非常强,见图 17.45 曲线(b)。这

明显地说明能量通过“天线”作用从蔡传到了二蔡嵌苯。

稠环芳烃与多氯联苯 (PCB) 都是致癌物, 即使它们在工业废水中的质量分数仅为 1×10^{-8} , 对人类的危害也是非常之大。处理这类废水时要想利用化学反应将稠环芳烃与 PCB 控制在安全浓度 (1×10^{-9}) 以内是极其困难的。因为根据质量作用定律, 当某一反应物的浓度为 1×10^{-9} 时, 该反应的速率将会非常小, 除非是其他反应物大大过量, 否则该反应几乎不能进行。由于光酵母有类似于酶的性质, 它可将废水中的稠环芳烃与 PCB 聚集在其疏水区内, 化学反应通常也就在疏水区内进行, 因而利用光酵母来处理这类废水时能收到理想的效果。在氧气存在的条件下, 往芳烃分子的溶液中加入光酵母并用日光照射该溶液, 芳族化合物将迅速转变为内过氧化物, 最后内过氧化物转变为醌。在这一变化中光酵母使 $O_2 \rightarrow {}^1O_2$ (单线态), 从而对氧化反应起催化作用。如果在含有 PCB 的废水中加入光酵母, 并用日光照射数日, PCB 便转化为毒性大大减少的物质。如果将光酵母以 1×10^{-6} 浓度加入含有 PCB 的尾矿池中, 再用日光照射, 其脱氯率大约是直接用日光照射时的 100 倍。光酵母在脱氯过程中也许是与 PCB 形成了一种络合物而起到某种作用。

在光合作用的化学模拟方面, 人们虽已取得了一定的成绩, 但却还有待于提高反应效率。尽管如此, 现在对太阳能的综合开发与利用还仅仅是一个开端, 可以相信, 光化学在利用太阳能造福于人类这一领域中, 将会发挥出其巨大的威力。

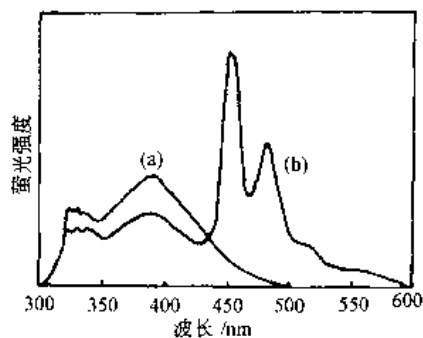


图 17.45 水溶液中 PSSS-VN 的稳态荧光光谱 (a) 与体系溶有二蔡嵌苯时的荧光光谱 (b)

参 考 文 献

- 1 Guillet J E, et al. J Photochem. 1984, 25: 501
- 2 Guillet J E et al. Macromolecules. 1985, 18: 1788
- 3 White B Guillet J E. J Photochem Photobiol. 1989, 50: 147
- 4 Norakowska M Guillet J E. Macromolecules. 1988, 21: 3430
- 5 Guillet J E Takeuchi Y. Polym Prepr. 1990, 31 (2): 349
- 6 邱生鲁, 现代精细化工. 北京: 科学技术文献出版社, 1997

17.10 一锅合成法

17.10.1 概述

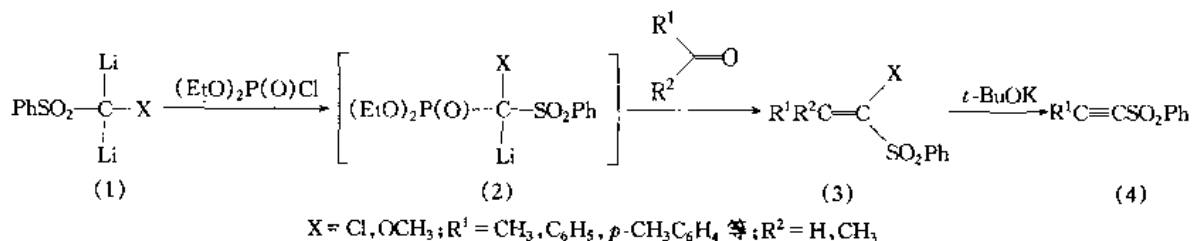
传统的有机合成是一步一步地进行反应的, 难免步骤多、产率低、选择性差, 且操作十分繁杂。最近一二十年, 迅速发展的一锅合成法 (One-Pot Synthesis, One-Flask Preparation) 为革新传统的合成化学带来了新希望, 开拓了新途径。采用这一新方法, 可将多步反应或多次操作置于--锅完成, 不再分离许多中间产物。采用一锅合成法, 目标物将可能从某种新颖、简捷的途径获得。通常, 一锅合成多具有高效、高选择性、条件温和、操作简便等特点, 它还能较容易地合成一些常规方法难以合成的目标物^[1]。

17.10.2 应用

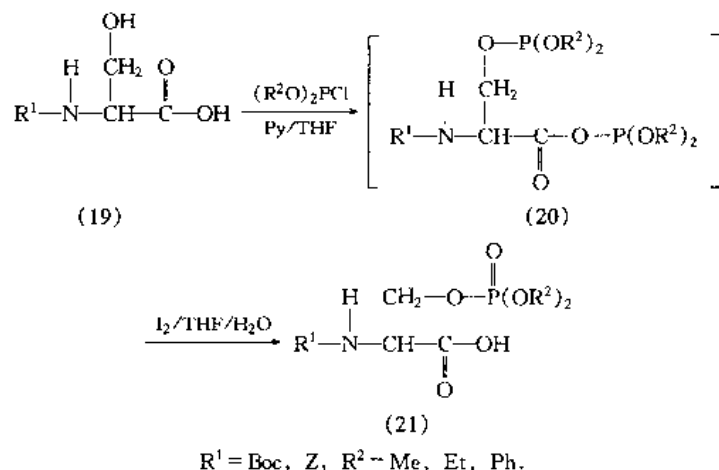
17.10.2.1 烯烃和炔烃的合成^[2,3]

Wittig 反应已成为有效合成烯烃的方法。从羧酸衍生物合成烯烃, 通常需将其转化为醛再进行 Wittig 反应。利用二烷基氢化铝可还原内酯成半缩醛, 继与 Wittig 试剂反应, 成功地将酯直接转化为以 Z-型为主的烯烃。

利用 Wittig-Horner 反应一锅合成烯、炔及其衍生物, 近来也取得了较大进展。将苯基氯甲基砷或苯基甲氧甲基砷, 经二锂化物 (1) 再转化为磷酯 (2), 继与醛、酮反应, 简便地制得一系列 α -功能化的烯基砷 (3), 进一步用碱处理, 脱去氯化氢得到乙炔基砷 (4)。

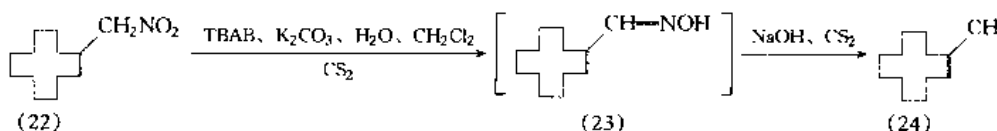


用 N-保护的丝、苏或酪氨酸 (19) 和二烷氧基氯化磷在吡啶中反应, 首先生成了双亚磷酸中间体 (20), 然后再用碘进行氧化即得到产物 (21):

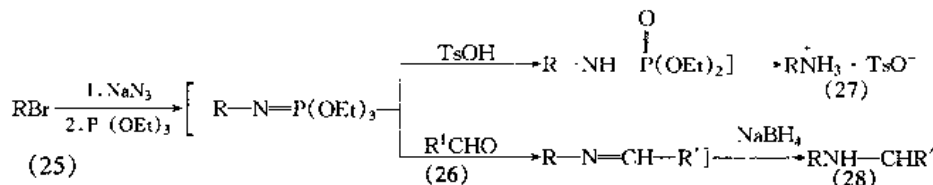


17.10.2.5 腈和胺的合成^[9~11]

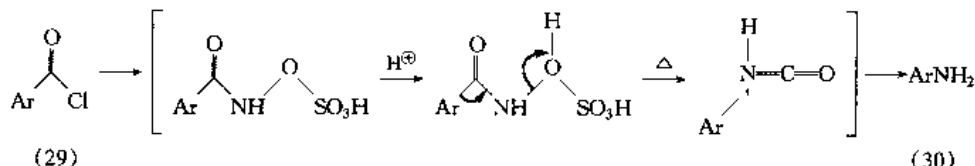
烯丙基硝基化合物 (22) 在相转移条件下经 CS_2 还原为肟 (23), 再脱水合成腈 (24):



由卤代烃 (25) 经 Staudinger 反应得到三乙氧基磷酰亚胺 (26), 然后用酸处理或与醛反应再还原分别合成伯胺 (27) 或仲胺 (28):

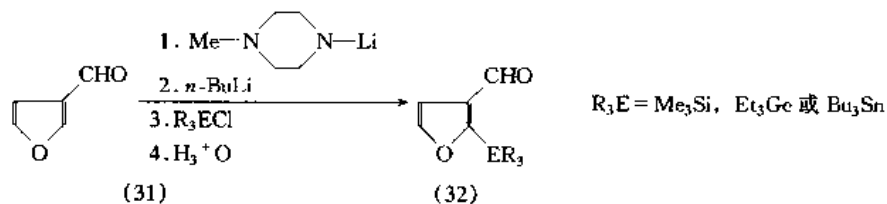


芳酸或杂芳酸的酰氯 (29) 与羟胺磷酸反应, 经重排得到对应的胺 (30)。该法比 Hofmann 法、Lossen 法或 Curtius 重排具有原料易得、操作简便安全等优点。



17.10.2.6 元素、金属有机物合成^[12]

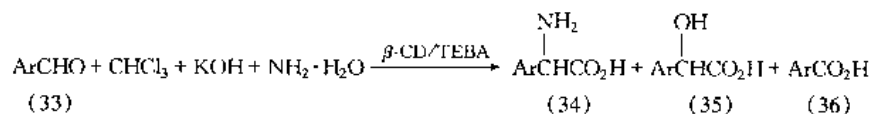
将 2-或 3-呋喃甲醛或噻吩甲醛依次用保护剂、碱、亲电剂和去保护剂处理, 简便而有效地在杂环化合物中引进尚不多见的 C—Si、C—Ge 和 C—Sn 键^[39]。此系列反应具有较高部位选择性。当醛基处于 2 位时, 反应专一性地发生在 5 位; 醛基在 3 位时 (31), 用 $n\text{-BuLi}$ 反应得到 2 位产物 (32), 改用 $s\text{-BuLi}$ 则得到 2 位和 5 位混合物, 以后者为主。



17.10.2.7 氨基酸的合成^[13]

由芳醛 (33)、氯仿、碱和氨一锅合成 α -氨基酸 (34), 因副产物 (35、36 等) 多, 曾被认为是价值不大的方法。新近, 采用 β -环糊精-苄基三乙基氯化铵混合催化剂, 显著地改进了该一锅合成法。在这一新体系中, 环糊精的疏水性空腔一方面有利于二氯卡宾的生成及避免其水解, 另一方面, 芳醛被选择包结后有利

于与卡宾的反应,并有效地抑制了芳醛在强碱溶液中易发生的歧化、氧化副反应。以 α -氨基苯乙酸为例,产率由 48% 提高到 81%,反应选择性高达 94.7%。



17.10.2.8 肽的合成^[14]

肽的合成,难度较大。采用一锅法,显示了良好前景。徐杰诚等用 *N*-(9-苄氧羰基)氨基酸五氟苯酯在液相条件下,一锅合成睡眠肽 DSIP 和 5-Phe-DSIP。该法产率高、产物易纯化,可用于其他肽的合成。

参 考 文 献

- 1 谢如刚. 合成化学. 1995, 2: 104
- 2 Boland W. Synthesis. 1990, 1015
- 3 Lee J W. Synth Commun. 1990, 20: 273
- 4 Miyashita M. Synthesis. 1990, 563
- 5 Olah G A. ibid. 1991, 1177
- 6 Olah G A. ibid. 1988, 537
- 7 Mandal A K. ibid. 1991, 311
- 8 Perich J W. ibid. 1986, 572
- 9 Albanese D. Synth. Commun. 1990, 20: 965
- 10 Koziara A. Synthesis. 1992, 1063
- 11 Gajda T. Synth Commun. 1992, 22, 1929
- 12 Denat F. Synthesis. 1992, 954
- 13 Reeve W. ibid. 1971, 137
- 14 Nang Y H. ibid. 1990, 845

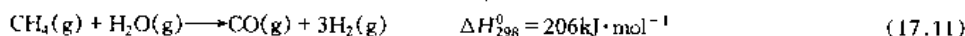
17.11 甲烷的电化学转化

17.11.1 概述

CH_4 是天然气的主要成分,是一种重要的廉价合成原料。但由于 CH_4 分子比较稳定,直接转化为附加值高的化学品比较困难^[1,2]。而气体 CH_4 和液体 CH_4 在贮存与运输上不经济,因而迄今 90% CH_4 仅作为加热燃料。随着天然气工业的发展,人们希望发展天然气化工,以 CH_4 为原料合成化工产品。从全球环保角度看,天然气将作为洁净能源之一部分取代石油,因而,找寻 CH_4 转化利用新途径就成为催化领域中的研究热点。

以 CH_4 为原料的化工有三条路线。

① 二步法,即先将 CH_4 转化为合成气,再将合成气用于 CH_3OH 和 NH_3 的生产,或利用 CO 合成一系列精细化工产品,这是目前利用 CH_4 的主路线。其关键反应是 CH_4 的蒸气转化:



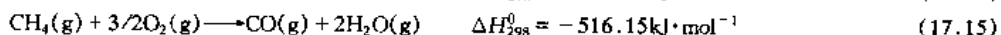
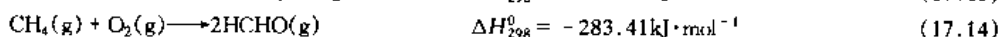
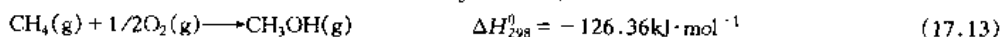
反应是强吸热过程,对反应器设计要求高、能耗大,产生的 $\text{H}_2/\text{CO} = 3$,这个比例对后续合成(如 CH_3OH 、费-托合成)不利。同时,由于 CO 与 H_2O 变换副反应存在,使 CO 选择性变低。此过程中由于蒸气存在可减少积炭^[3]。若采用部分氧化转化,则不用蒸气^[4]:

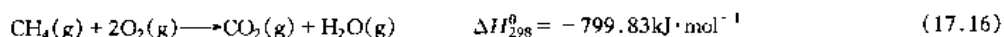


此反应是温和放热,对反应器设计不复杂,而且 $\text{H}_2/\text{CO} = 2$,正适合作甲醇、费-托合成原料,而且 CH_4 转化率与 CO 选择性较高,故部分氧化法倍受关注。若联合 (17.11) 和 (17.12) 反应,可同时解决能耗高和积炭问题。

② 部分氧化制乙炔,发展以乙炔为原料的化工(如 PVC 等)。

③ 直接将 CH_4 一步转化为各种化工产品。由于一步转化,工艺短能耗低,因而国内外均广泛进行研究,主要是集中在化学催化氧化法。由于 CH_4 转化产物比 CH_4 本身更具活性,其一步转化关键在于 CH_4 和产物两者的相对氧化速率^[5]。此外,还存在副反应,以转化为 CH_3OH 为例:





以上均为放热反应, 导致深度氧化, 生成 CO 、 CO_2 等副产物。由于在催化剂活性、选择性、寿命和产物分离等方面存在问题, 目前还未能达到进行中试规模生产的要求。

一个很有前途的新路线是 CH_4 的电化学转化。它利用燃料电池式或电解池式反应器进行研究, 取得了一些成果。本节拟就近十年来在利用电化学 CH_4 转化方面所取得的进展作一简略评述。

17.11.2 常温和中温下的电化学转化

CH_4 转化过程中存在荷电催化中心和荷电粒子, 因而可用电化学进行研究。电化学方法的优点在于可借电极材料选择获目的产物, 通过控制电极电位可控制电化学反应速度。由于活化能低, 比同条件下的化学反应速率快。

在常温 ($25 \sim 150^\circ\text{C}$) 研究中, 大多采用 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 H_2PO_4 、 H_2SO_4 、 FSO_3H 、 KF 、 HF-SbF_3 、 NaClO_4 、 KCl 、 KOH 、 NaOH 、 CH_3CN 等水溶液为电解质, 用 Pt 、 Pd 、 Rh 、 Ru 为阳极。研究显示, 其氧化产物主要为 CO_2 , 只有少数转化为 C_1 、 $(\text{CH}_3\text{OH}$ 、 HCHO 、 $\text{HCOOH})$ 和 C_2 (C_2H_4 、 C_2H_6), 且达不到工业生产要求, 研究文献见表 17.55。

表 17.55 常温下 CH_4 电化学转化

电解质	阳 极	产 物	温度 $T, ^\circ\text{C}$	文献	电解质	阳 极	产 物	温度 $T, ^\circ\text{C}$	文献
HF-SbF_3	Pt	C_2H_6	0	6	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$	CoPc/C	$\text{HCHO} \cdot \text{HCOOH}$	25	10
CH_3CH	Pt	CH_3NcCH_3	25	7	Nafion-H	Teflon(H_2O_2)	CH_3OH	$60 \sim 120$	11
KCl	Pt	$\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_x$	25	8, 9	$\text{KOH} \cdot \text{NaOH}$	$\text{C} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Au}$	$\text{HCHO} \cdot \text{HCOOH}$	25	12

在中温 ($600 \sim 700^\circ\text{C}$) 研究中, 以熔融碳酸盐为电解质, Ni 为阳极, 用燃料电池反应器研究^[10], 其产物均为 CO_2 , 系 CH_4 完全氧化并输出电能。

由上可见, 在常温和中温研究中只有少数 CH_4 转化为化工产品。主要成果体现在化学能转化为电能方面。要合成化学品, 真正有希望的路线是在高温下利用固体电解质 (简称 SE) 进行 CH_4 的电催化转化。

17.11.3 高温下 CH_4 的转化

17.11.3.1 固体电解质的应用

SE 中导电的粒子可以是正离子 (Ag^+ 、 Na^+ 、 H^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 、 Tl^+ 、 Li^+ 等), 也可以是负离子 (如 O^{2-})。氧离子导体的 SE 是由 2 价或 3 价金属氧化物 (Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 CaO) 在 4 价金属氧化物 (如 ZrO_2 、 ThO_2 、 CeO_2) 中形成的固熔体, 其中 ZrO_2 中含有 $6\% \sim 10\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) 最常用^[14~16], 它可在 $250 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下工作。固体电解质电池 (SEC) 是由两个多孔电极安放在 SE 两边构成, 一边置于纯 O_2 (或空气) 中, 另一边暴露在 CH_4 中。

SE 用于燃料电池反应器中, 进行化学反应与发电共生, 正极为 O_2 还原, 其生成的 O^{2-} 通过 SE 流向负极, 进行 CH_4 氧化反应, 回路中有电流, 通过负荷调节可改变电流大小, 以实现产物的选择性。一般电流大, C_2 产率高, 在短路时最高, 但电流受到燃料电池本身的限制。

SE 也可用于电解式反应器, 通过调节外加电流使 O_2 还原, 其 O^{2-} 流向阳极, 在外电源控制下使 C_2 选择性增加。

上述两种反应器中均以 SE 传导 O^{2-} , 由于不在气相中引入 O_2 气, 消除了均相反应中 CO_2 生成, 另外, O^{2-} 为活性氧, 使 CH_4 脱氢转化为活离自由基 CH_3 。

近来, 用 SE 研究进展是用钙钛矿型氧化物浸渍稀土氧化物 ($\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$)^[17], 在 1000°C 对质子有高导电性, 一些工业加氢或脱氢反应均可进行。也开发了对 H^+ 和 O^{2-} 混合导电的 SE 膜^[18] 用于催化动力学研究。

17.11.3.2 固体电解质电池 (SEC) 反应器与常规催化床

SEC 反应器与常规催化反应器对比见图 17.46。

若反应物均为 CH_4 和 O_2 , 则在 (a) 中 O_2 与反应物 CH_4 输入催化反应床, 其器壁需要足够的机械强度, 高温稳定性和化学惰性。而 SEC 反应器 (b) 中, YSZ 既作为电解质, 同时兼作反应器壁, YSZ 两边为多孔金属覆盖作电极, 反应物中无 O_3 , 只通过 SE 传送 O^{2-} , 氧化反应发生在电极内部。由此可见, 两反应器区别在于:

① YSZ 起作电解质和从空气或其他混合气中分离 O_2 的双重功能, 而一般催化氧化中, 从空气中分离纯氧是较为昂贵的单元操作;

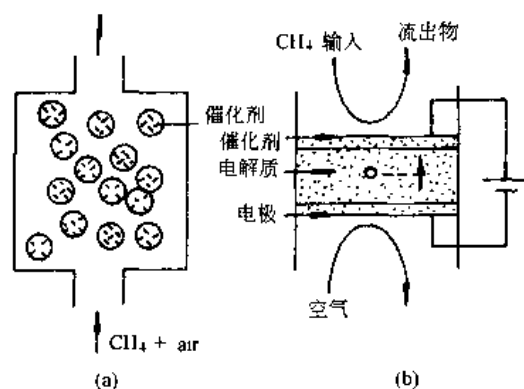


图 17.46 常规催化床 (a) 与 SEC 电化学反应器 (b) 比较

- ② 电化学提供的是活性氧，其活性和产物选择性与氧气不同；
 ③ 两种反应器中的氧浓度分布亦不同，在 SEC 中自由 O_2 浓度很低，氧化安全；
 ④ 在 (b) 中可按燃料电池操作，不用收集反应产物，只发电，也可进行物种与能量共生^[19,20]。

17.11.4 CH_4 的电化学转化

17.11.4.1 CH_4 的电化学 C_1 转化

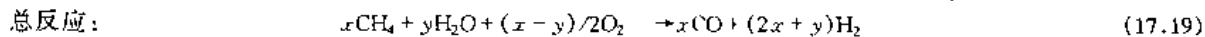
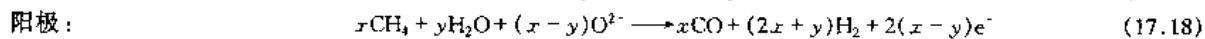
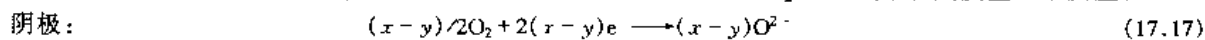
表 17.56 为高温下用 SE 电解质电池将 CH_4 转化为 C_1 化合物的研究。

表 17.56 在 SE 电池内 CH_4 电化学转化为 C_1 研究

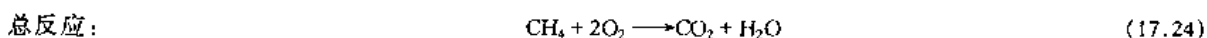
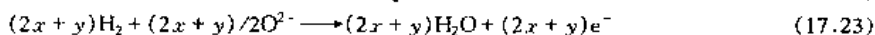
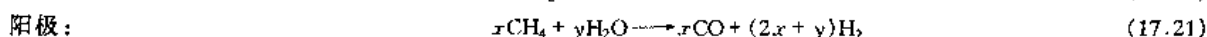
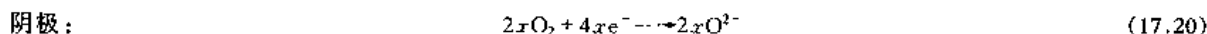
电解质	阳 极	总 反 应	温度 $T, ^\circ C$	文 献
YSZ	Ni-Fe	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	550~850	21
YSZ	Ni	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	900~1000	22
YSZ	Pt	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	750~950	23
YSZ	Pd	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	400~600	24
YSZ	Pt, Pt(Rh)	$CH_4 + NH_3 + O_2 \rightarrow HCN + H_2O + (CO, H_2, N_2)$	750~1000	25, 26
SrCeYbO ₃	Pt	$CH_4 \rightarrow H_2 + C$	900	27
YSZ	Pt, LaMnO ₃	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	800	28
YSZ	Ag, Pt	$CH_4 \rightarrow CO_2 + (C_2)$	650~750	29
Nd-BaCeO ₃	Pt, Ni	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	900~1000	30
YSZ	Ce-Cd 氧化物	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	800~1000	31
YSZ	Fe	$CH_4 + H_2O + O^{2-} \rightarrow CO + H_2$	850~950	32
YSZ	Ni/YSZ 陶瓷	$CH_4 + H_2O + O^{2-} \rightarrow CO + H_2$	850~930	32
YSZ	Au	$CH_4 + O_2 (O^{2-}) \rightarrow CO, CO_2, C_2$	700~800	33
YSZ	Pt	$CH_4 + O_2 (O^{2-}) \rightarrow CO_2 + H_2O$	700~750	34
YSZ	Ni/YSZ 陶瓷	$CH_4 + O_2 (O^{2-}) \rightarrow CO_2 + C_2$	500~1150	35

由表 17.56 可见大部分反应产物为 CH_2 与 H_2O ，这并不意味此类研究不成功，因为 CH_4 作为洁净能源在能量转换效率高的燃料电池内转化也是人们研究的重点，从目前研究看，燃料电池因实现 CH_4 内转化，发电效率达 50%，而且可回收 180℃ 高温蒸气。Mori^[27] 用质子导体和 Pt 电极分解 CH_4 为 H_2 和 C， H^+ 通 SE 在阴极形成 H_2 ，Otsuka^[36] 用稳定化的 ZrO_2 电池，在阴极通入蒸汽，在阳极导入 CH_4 ，生成的氧在阳极氧化 CH_4 。Kratzis 在阳极氧化 CH_4-NH_3 混合物而获 HCN^[25]。

电化学转化 CH_4 为合成气的研究较多，与一般催化转化相比，它的优点是可以联合反应 (17.11)、(17.12) 在电池内进行。若用 CH_4 -蒸气混合物输入阳极，阴极暴露在 O_2 或空气中，则发生以下反应：



此电池内由于部分氧代替蒸汽，吸热问题可减少。若目的是发电而不是合成气，则 CH_4 在反应器内完全氧化。



显然, 阳极材料对反应转化率和产物组成有重大影响。Yentekakis^[37]用 Ni-YSZ 陶瓷 | YSZ | La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ 电池研究反应 (17.11) 在 800~900℃ 下动力学, 开路时, 蒸汽 (s) 对 CH₄ (c) 摩尔比为 0.25~0.5 时反应速率最大, 闭路时, 电池输出功率在 $s/c=1.7$ 时达最大值。

17.11.4.2 CH₄ 的电化学 C₂ 转化

近 10 年来, CH₄ 氧化偶联一步转化为 C₂ 产物研究颇多, 在 600~850℃ 和催化剂存在下 CH₄ 与 O₂ 反应生成 C₂ 和副产物 CO、CO₂, 影响 CH₄ 转化率和 C₂ 选择性的主要因素是阳极组成。反应温度, CH₄ 与 O₂ 摩尔比和停留时间。Otsuka^[38]对 25 种氧化物材料进行了 CH₄ 氧化偶联反应中的催化活性和 C₂ 选择性研究, 发现稀土氧化物催化活性与 C₂ 选择性好。C₂ 转化率 (X) 与 C₂ 选择性 (S) 有关联, X 上升时, S 则下降, 所以 C₂ 产率 Y 为 S 与 X 之积。S 与电流大小有关, 一般电流大, S 增加, 在短路时达最大。另外 S 与温度关系存在一极大值。原料中的 O₂ 与 CH₄ 分压也会影响 S 值。新设计的电池反应器使 S 由 60% 增至 90%^[39]。利用 80% Ag/20% /Sm₂O₃-CaO 阳极进行电化学供 O²⁻, 可使 C₂ 产率达 88% 以上^[40]。

近来, 利用一全新的方法研究 CH₄ 的 C₂ 转化, 它是利用脱氢而不是部分氧化反应^[41-44]。图 17.47 为电池反应器, 质子导体为 SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃ 钙钛矿 (SCY), 反应为:



当不存在氧时, CH₄ 转化按上两式进行, 由热力学控制, 900℃ 下反应的平衡常数为 6×10^{-4} , C₂H₆ 最高分率为 0.023, 连续抽出 H₂, 可使平衡移动, 增加 C₂H₄ 和 C₂H₂ 的分率。Chiang^[45]用 Ag 电极的 SCY 电池研究 CH₄ 脱 H₂ 反应, 发现通过电流时 C₂ 生成速率比开路条件下大 15 倍, 并测量了交换电流和极限电流。当阳极暴露在纯 CH₄ 氛围中, 活化能为 210 kJ·mol⁻¹, 达到极限电流, 这是由于从 CH₄ 夺取 H 原子生成 CH₃, 是限制步骤所致。

Hamakawa^[43]研究 900℃ 下 Ag 电极和 SCY 电解质下脱氢反应, 将 CH₄ 和 Ar 分别引入阳极和阴极, 在恒流条件下, 阴极放出 H₂, 在阳极生成 C₂, CH₄ 转化率很低。用空气代替 Ar, C₂ 生成速率急剧上升。

一般来说, 用 H⁺ 传导电池解决了生成不需要的 CO、CO₂ 副产物问题。

表 17.57 为电化学转化 CH₄ 为 C₂ 的一些研究结果。

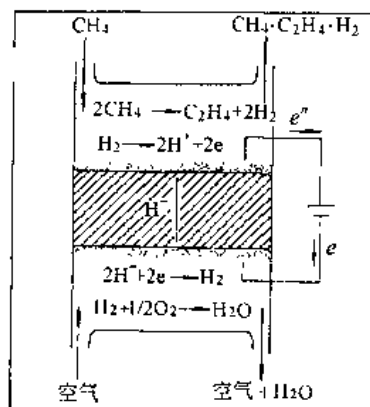


图 17.47 质子传导电解质电池

表 17.57 电化学转化 CH₄ 为 C₂ 的一些研究结果

电解质	阳极	T, °C	Y _{max}	文献	电解质	阳极	T, °C	Y _{max}	文献
YSZ	Ag	735~750	<0.1	46	Y ₂ O ₃ -TiO ₂ -ZrO ₂	LiMgO, MaNa ₂	700~852	20~25	53
YSZ	Ag, Bi ₂ O ₃ -Ag	700	2.0~3.0	47		Mg ZrO ₂			
YSZ	LiMgO-Ag	700	0.2	48	SrCe _{0.95}	Pt	800~1000	<1.0	41
YSZ	Bi ₂ O ₃ -Ag	700	1.8	49	Yb _{0.05} O ₃				
YSZ	Pt	600~900	4.0	34	ibid	Ag	750	<0.1	43
	KF, BaCO ₃				ibid	Ag	600~750	<0.1	42
YSZ	NaCl, Bi ₂ O ₃	800	1.6	50	SrCeYbO ₃	Ag	900	<0.1	54
	Sm ₂ O ₃								
YSZ	Pt, Sm ₂ O ₃ /La _{0.83} Sr _{0.1}	760	<0.2	51		80% Ag,			
	MnO ₃					20% Sm ₂ O ₃	800	88	55
YSZ	Bi ₂ O ₃ -Pr ₆ O ₁₁	700	1.6	52	YSZ	CaO			

对 CH₄ 的电化学转化进行了大量的富有成果的研究, 其目的是开发将 CH₄ 直接转化为附加价值更高的化工产品, 并通过燃料电池将 CH₄ 转化为电能。在常温和中温研究中, 以无机物水溶液和熔融碳酸盐为电

解质, 得出此条件下并不利于 C_1 、 C_2 化合物转化。但是目前燃料电池大多以 H_2 或 CO 作燃料, 电化学可将 CH_4 不经外重整而直接转化为电能, 从能量利用率和设备投资方面毫无疑问有应用前景。

在高温下利用 SE 催化电池提供了一条合成有用化学品的新途径, 并已广泛试验。在 SE 电池中利用 O^{2-} 代替 O_2 进行氧化使 CH_4 转化率和产物选择性有了大幅度提高, 是一种很有前途的新工艺。但是, 今后的工作需要在开发新的阳极催化材料、选择价廉而稳定阴极材料、合成新的 SE 薄膜、电池结构设计和反应机理等方面进一步研究, 以设计出更高转化率, 更好的选择性和耐热耐中毒高寿命的反应器, 满足工业化的需要。

参 考 文 献

- 1 Wolf E E. Methane Conversion by Oxidative Process. New York: Van Norstrand Reinhold. 1992
- 2 Eng D, Stoukides M. Catal Rev-Sci Eng. 1991, 33: 3759
- 3 Satterfield C N. Catalysis Science and Technology. Vol (Ed Anderson J R). New York: Springer-verlag, 1984
- 4 Hickman D A, et al. Science. 1993, 259: 343
- 5 Burch R, Tsang S C. Appl Catal. 1990, 65: 259
- 6 Fabre P L. Tetrahedron. 1982, 38: 2697
- 7 Cassidy J, et al. J Phys Chem. 1985, 89: 3933
- 8 Ogura K, et al. Nature. 1986, 319: 308
- 9 Ogura K. J Electrochem Soc. 1990, 137: 500
- 10 Cook R L. ibid. 1990, 137: 2007
- 11 Parmaliana A, et al. Cat Lett. 1991, 12: 353
- 12 Frese K W. Langmuir. 1991, 7: 13
- 13 Stoukides M. J Appl Electrochem. 1995, 25: 899
- 14 Etsell T H, Flengas S N. Chem Rev. 1970, 70: 339
- 15 Stoukides M. Ind Eng Chem Rev. 1988, 27: 1745
- 16 Gellings P J. Appl Catal. 1988, 39: 1
- 17 Iwahara H. Solid State Ionics. 1981, 3/4: 359
- 18 Iwahara H. J Electrochem Soc. 1990, 137: 463
- 19 邱生鲁, 贡长生. 现代化工. 1986, 6: 10
- 20 邱生鲁. 应用电化学. 武汉: 华中理工大学出版社, 1994
- 21 Horita T, et al. Proc Electro Chem Soc. 1995, 1: 781
- 22 Johnson E. ibid. 1995, 142 (1): 810
- 23 Asano K. ibid. 1995, 142 (10): 3241
- 24 Seimanides S. J catal. 1986, 98: 540
- 25 Kiratzis N. J Electrochem soc. 1987, 134: 1925
- 26 McKenna E, et al. Ind Eng, Chem Res. 1993, 32: 1904
- 27 Mori K. JP. 62, 139889. 1987
- 28 Steele B C H, et al. Solid State Ionics. 1988, 28/30: 1547
- 29 Vayenas C G. Nature. 1990, 343: 625
- 30 Iwahara H. J Electrochem Soc. 1990, 137: 462
- 31 Mogensen M. Proceeding of 1st International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells. 89/11 The Electrochem Soc, 1989. 99
- 32 Algahtany H, et al. Energy and Fuels. 1993, 7: 495
- 33 Marina O A, et al. Catal Today. 1992, 13: 567
- 34 Eng D. J Catal. 1991, 130: 306
- 35 Mahmood M N, et al. Solid State Ionics. 1992, 53/56: 142
- 36 Otsuka K, et al. Bull Chem Soc, Japan. 1986, 133: 3286
- 37 Yentekakis I V, et al. Proceeding of third International Symposium on Solid Oxide Fuel. (Ed Singhal S) The Electrochemical Soc Pennington-NJ. 1993. 904
- 38 Otsuka K. J Catal. 1986, 100: 353
- 39 Otsuka K. Catal Lett. 1988, 1: 423
- 40 Jiang Y, et al. Science. 1994, 264: 1563
- 41 Iwahara H, et al. J Electrochem Soc. 1986, 19: 446
- 42 Chang P H, et al. ibid. 1991, 138: 211
- 43 Hamakawa S. ibid. 1993, 140: 459
- 44 Woldman L S. Catal Lett. 1991, 8: 61

45 Chiang P H. Solid state Ionics. 1992, 53/56: 135

46 邝生鲁, 肖稳发. 石油与天然气化工. 1998, 3: 144

17.12 热化学循环由水制氢

17.12.1 概述

目前, 人类使用的品位高的能源有化石燃料和电能。前者易于贮存和输送, 但不能再生, 还存在环境污染问题; 后者是二次能源, 不易大规模贮存。所以必须找寻新的能源体系。什么是未来的能源呢? 氢能正是人们希望所在。氢来源广, 品位高, 易于贮存和输送, 不污染, 能再生, 同时又是重要的化工原料, 广泛应用于无机和有机合成, 可能成为未来理想的新能源 (氢能体系见图 17.48)。因此, 有人把未来经济称为氢经济。

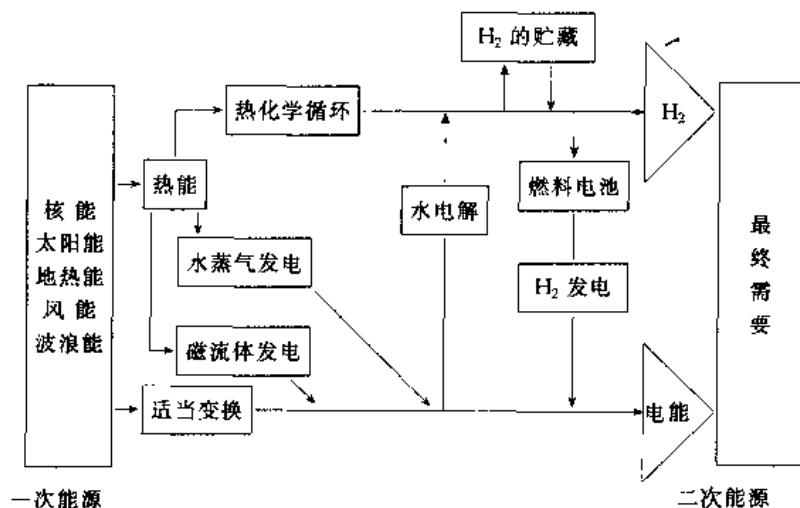
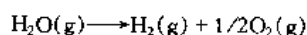


图 17.48 氢能体系

氢是二次能源, 通常工业上制氢方法有: 天然气蒸气转化, 此法工艺成熟, 成本低廉; 通过核能、太阳能使水直接分解制氢, 但需要高温; 电解法较成熟, 但效率不高; 水与煤反应制氢, 存在环境污染问题。因而, 必须开发新的制氢方法和技艺。热化学循环由水制氢便应运而生。从 Funk 等人首次提出这一设想以来, 短短十几年间, 研究工作异常活跃, 欧、美、日等国巨额投资, 竞相开发, 现已成为一个比较热门的新能源研究领域。

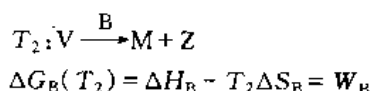
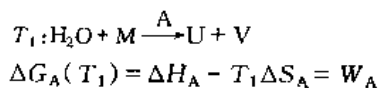
17.12.2 基本原理

热化学循环由水制氢系从热能直接转化为化学能, 而不需要中间形式的能量转换。水的裂解反应:

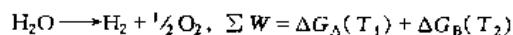


反应平衡常数是温度的函数, 由表 17.58 可见, 一步热分解需要很高的温度, 热源不易获得, 同时存在耐热材料和气体分离等技术难题。人们希望较低温度下, 使水逐步分解为氢和氧。整个过程中除水以外, 所有试剂均可回收再生, 全部反应构成一个封闭的循环系统。

怎样设计这样一个循环系统, 先考查由两个反应组成的简单循环, 反应分别在不同温度下进行:



式中 U 表示 H_2 (或 O_2); Z 表示 O_2 (或 H_2) M; V 表示中间体或中间体复合物,



两个反应加和是水的分解。但自由焓的加和不等其中任一温度下水的自由焓。因为反应 A 和 B 的自由焓 ΔG_A 、 ΔG_B 与温度的关系不同。若忽略温度对两个反应的焓和熵的影响, 分解水所需之功, 可用其中

表 17.58 平衡常数与温度关系表

T, K	平衡常数, $\text{atm}^{1/2}$
298.2	9.0×10^{-11}
1000	8.7×10^{-11}
2000	2.9×10^{-4}
3000	0.045
4300	1.00

注: 1 atm = 101.33 kPa。

一个反应的熵变和两个温度来表示:

$$\begin{aligned}\Sigma W &= \Delta H_A + \Delta H_B - T_1 \Delta S_A - T_1 \Delta S_B + (T_1 - T_2) \Delta S_B \\ &= \Delta G_{H_2O}(T_1) + (T_1 - T_2) \Delta S_B\end{aligned}$$

同理

$$\Sigma W = \Delta G_{H_2O}(T_2) + (T_2 - T_1) \Delta S_A$$

在特殊情况下, 输入净功(或电功)为零并不违反热力学原理。为此, 用 $\Sigma W = 0$ 条件代入, 反应物和产物的热力学函数必满足以下关系:

$$\Delta S_B = \frac{\Delta G_{H_2O}(T_1)}{T_2 - T_1} \quad (17.27)$$

$$\Delta S_A = \frac{\Delta G_{H_2O}(T_2)}{T_1 - T_2} \quad (17.28)$$

可以推测, 选择适当温度, 不需要电即能分解水的反应簇是存在的。由于式(17.27)、(17.28)分子值要为正, 满足上述关系需要在高温(T_2)过程有一正熵变化(即吸热反应)而在低温过程有一负熵变化(即放热反应)。在高温下, 将有许多化学键被打断, 固体和液体反应物转变为气态产物, 或产生相当大的结构降解, 应选择速率大、产率高的反应。反应簇中不可采用稳定的化合物, 因为它需要更大的能量来破坏。自由焓变化也不能太正, 否则产率低, 作为筛选判据, 要求正负标准自由焓变化不得大于 40 J/kg 。

反应簇的数目与反应温度之间的关系, 为简化讨论, 仅考虑平衡常数为一特殊值($K = 1.00$ 或 $K = 1.00 \times 10^{-4}$)时的反应温度。此时, 温度可用一平面图表示, 它与化学工程上的蒸汽焓熵图(mollier图)作用不同。

由

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

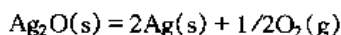
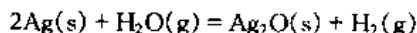
和

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

假定 $\Delta G_p = 0$ 且 ΔH° 和 ΔS° 与温度无关, 由此可得:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R \ln K}$$

令 $\Delta S_e = (\Delta S^\circ - R \ln K)$, 因此可用 $\Delta H^\circ \sim \Delta S_e$ 在上原点到 $[\Delta H^\circ, \Delta S_e]$ 点的矢量斜率表示反应温度。现讨论由反应簇组成的分解水循环。每一反应可用此平面上矢量表示, 这些矢量的加和得出水分解反应的矢量。以简单二反应簇为例说明:



反应均为吸热反应, 图 17.49 显示当 $\Delta H^\circ > 0$ 、 $\Delta S_e > 0$ 时, 比直接一步热解(图中虚线矢量)水所需的温度更低的反应簇不存在, 至少有一反应矢量斜率比合成矢量更正。因而, 两个吸热反应簇不可能组合成热化学循环。

对于有放热反应的二反应簇循环, 如:

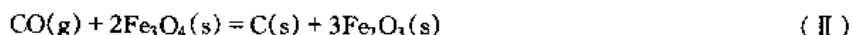


反应 I 是放热的, 反应 II 是吸热的。

当 $K_I = 1.00 \text{ atm}$ ($1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$) 时, $T = 1140 \text{ K}$; $K_{II} = 1.00 \text{ atm}^{1/2}$ 时, $T = 2760 \text{ K}$ 。

由图 17.50 可见, 有一放热反应的循环, 就可以实现比直接热解温度略低的条件下进行分解水。

对于三反应簇组成的循环(其平面图可见图 17.51):



反应 I: 当 $K > 1 \text{ atm}$ 时, $T > 950 \text{ K}$;

反应 II: 当 $K > 1 \text{ atm}^{-1}$ 时, $T < 560 \text{ K}$;

反应 III: 当 $K > 1 \text{ atm}^{1/2}$ 时, $T > 1720 \text{ K}$ 。

因此,分析此种平面图对寻找分解水有利的平衡温度是很有用的。虽然,反应簇数愈多,对降低水分解温度愈有利,但过多会使工艺复杂化。

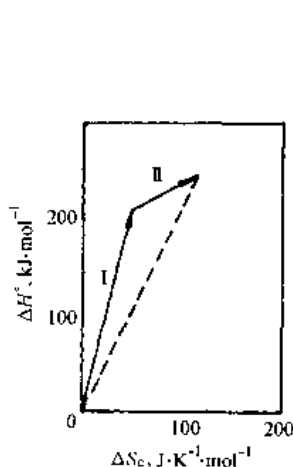
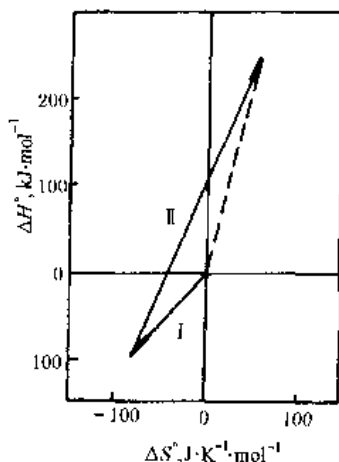
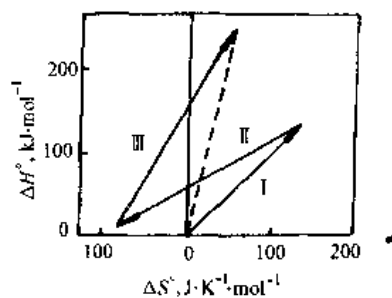
图 17.49 吸热反应的 ΔH° - ΔS° 图图 17.50 有放热反应的 ΔH° - ΔS° 图

图 17.51 三反应簇封闭循环

17.12.3 循环效率

电解法制氢因转换步骤多,又难在 800K 以上工作,故效率不高。而热化学循环从较高温热源吸热在低温热源排热,同时放出 H_2 和 O_2 ,它被看成一部从热能直接转化为化学能的“热机”,可以预料,其效率比常规电解法高,这正是人们研究它的主要兴趣之一。

热化学循环制氢效率可有两种表示:

$$\eta_F = \frac{\Delta H^\circ_{H_2O}}{Q}; \quad \eta_A = \frac{\Delta G^\circ_{H_2O}}{Q}$$

式中 Q 为从高温源吸收的热量; $\Delta H^\circ_{H_2O}$ 为 1mol H_2O 分解为 H_2 和 O_2 的标准焓变; $\Delta G^\circ_{H_2O}$ 为 1mol H_2O 分解为 H_2 和 O_2 的标准吉氏自由能变。

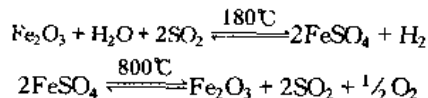
用 η_F 计算比用 η_A 计算大 20% 左右。热化学循环效率也可用 T - S 图表示。以 Mark 9 循环为例:

- (1) $3FeCl_2(s) + 4H_2O(g) \longrightarrow Fe_3O_4(s) + 6HCl(g) + H_2(g)$
- (2) $3FeCl_3(l) \longrightarrow 3FeCl_2(s) + 3/2Cl_2(g)$
- (3) $3FeCl_3(s) \longrightarrow 3FeCl_3(l)$
- (4) $Fe_3O_4(s) + 6HCl(g) + 3/2Cl_2(g) \longrightarrow 3FeCl_3(s) + 3H_2O(g) + 1/2O_2(g)$

T - S 图见图 17.52。(1)(2)(3)为吸热反应,BC 为水的蒸发,AF 为室温下水的分解,ABCD 中斜线中分为反应物的加热,DEF 中斜线为生成物的冷却线,(4)为放热反应。循环效率等于环面积除以吸热过程的 $T\Delta S$ 总和,此循环 $\eta_A = 0.441$ 。

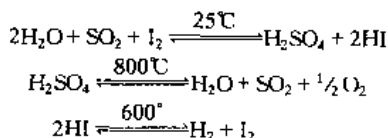
17.12.4 热化学循环示例

1976 年日本住友重工业株式会社提出一个两步循环系统,反应为:

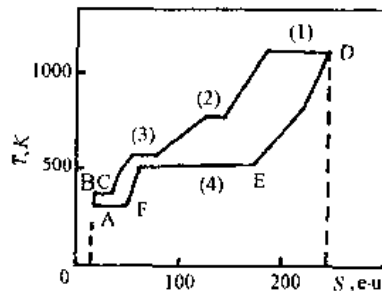


为降低反应温度和寻找能量转换效率高的热化学循环,逐步又产生了三步、四步乃至多步的热化学循环制氢系统。

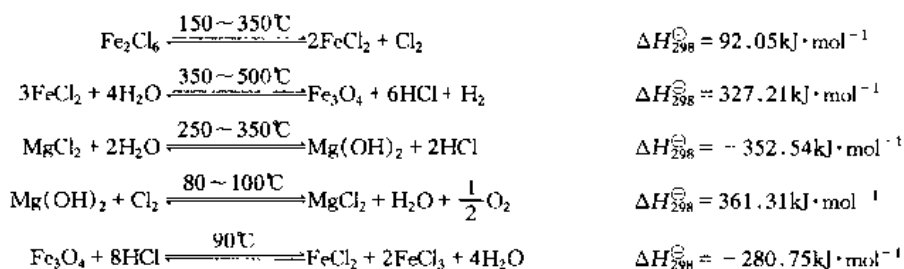
美国 CA 公司和西欧的 Ispra 研究所提出了碘-硫三步循环,反应为:



能量转换效率已达 31%。

图 17.52 Mark 9 循环 T - S 图

Wentrorf 提出了 Fe-Cl-O-H 多步循环, 反应为:



其闭路循环系统见图 17.53。

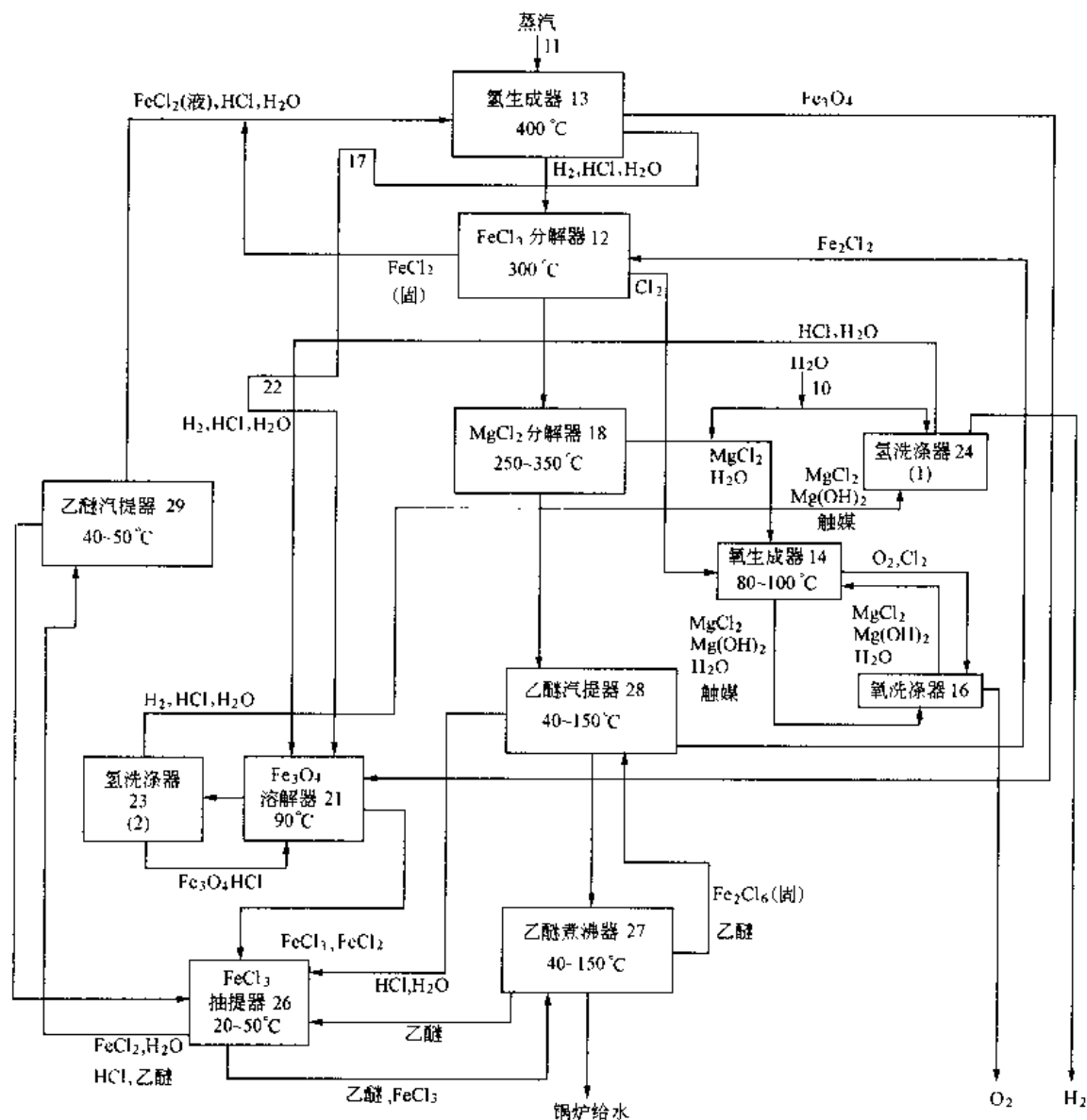


图 17.53 Fe-Cl-O-H 多步闭路循环系统

目前已提出 200 多种循环, 只有少数进行了连续运转试验 (如东京大学工学部 UT-3 循环, 它是利用核能)。除纯热化学循环外, 还有与光、电相结合的混合循环。实际可行的循环必须考虑反应簇数不能太多, 每一反应速度要快, 产率高和无副产物, 所用试剂要价廉, 试剂回收率要达 99.9% 以上, 同时腐蚀性要小。

综上所述, 热化学循环可以利用核能、太阳能等一次能源一步转换为便于使用易于贮存输送的氢能,

与其他方法比,有一定的优越性。目前热化学循环法处于试验阶段,要实现工业规模生产,有许多工作要做。如应用 SCF-MO 法对水分子各种量子状态的计算,为制氢提供坚实的理论基础;用电子计算机搜索和筛选更为理想的循环;尽可能发展光、电、热的混合循环,以节省能耗,提高效率;用化学工程的新成就解决回收、分离、反应等技术难题。但是随着科技的发展,该制氢法将在未来氢经济中占有特殊地位。

参 考 文 献

- 1 邱生鲁,贡长生. 自然. 1984, 7: 498
- 2 邱生鲁,贡长生. 现代化工. 1984, 4 (3): 32
- 3 邱生鲁. 应用电化学. 武汉: 华中理工大学出版社, 1994
- 4 刘子祥. 化学通报. 1988, 6: 25

17.13 低温固液相变贮能

17.13.1 概述

随着化石燃料的日渐减少,各项能源政策向两个方向发展:一是开发各种新能源,二是提高能源利用率,回收低级能量。这两个方面均存在着贮能问题。太阳能取之不尽,但供应断续,因而要贮能。人们在日常生活中需要大量的低温热能,为此不惜花费高品位的燃料;另一方面,又成年累月将工业废热未加利用就抛弃于环境之中。如果能找到有效的贮存太阳能和回收废热的方法,这对于一个有 10 亿人口的大国,有深远的意义。

热能贮存法见图 17.54 所示。显热贮热密度不高;反应热工艺复杂;浓差热和结构变化热有待进一步开发;潜热贮热因能在恒定温度下提供高能量密度贮存而特别引人注目。

潜热贮热法中,升华热、气化热数值较大,但需要较大的贮气容器和加压装置,故限制其广泛使用;晶形转化热需要特殊设计以调节体积变化;液-液相变热太小^[1]。近 10 年来低温固液相变贮热法取得了较大的进展,它将给办公大楼和家庭采暖、加工工业、谷物干燥、热水供应、温室蔬菜栽培、太阳能空调等方面开拓出大规模利用太阳能和低温热能的广阔前景。

本节着重讨论 0~120℃ 温度范围内固液相变熔化热贮能物质、使用特性以及测量研究的方法。

17.13.2 低温贮热物质的性能要求^[2,3]

贮热物质必须满足一定的热力学、动力学和化学性质等方面的要求。熔点必须在设计操作温度范围内;单位质量(或单位体积)有较大的熔化热,以便使用少量物质贮存大量的能,容器可以小型化;比热容大,可以提供额外的显热;导热性好,使贮热物质传热时温度梯度小,可逆性高;熔化时固液成分相同,否则因固液密度差导致相分离;相变时体积变更小,便于使用简单容器和热交换器;很小或无过冷现象,在凝固点时成核快;化学稳定,不易分解;蒸气压低;安全无毒,原料易得,价格低廉。

当然,不可能找到完全满足上述条件的贮热物质,评价时应综合考虑。

17.13.3 低温贮热物质

低温贮热物质可分为无机物、有机物和相应的低共熔体三大类。

17.13.3.1 盐水化物

这类化合物可用 $S \cdot nH_2O$ 表示, S 表示无相盐, n 为结晶水数,是一类广泛使用的贮热物质。输入能量时,盐水化物中水化键断裂,晶体结构被破坏;冷凝时,盐与水分子重新化合,又形成晶体,释放出潜藏的热能。

由热力学

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

在等温等压下,任何相平衡条件为 $\Delta G = 0$, 因此

$$T = \Delta H / \Delta S$$

无机盐水合物分解时有较大的熵变,故分解温度低,有利于太阳能或低温废热的贮存。而能否作贮热物

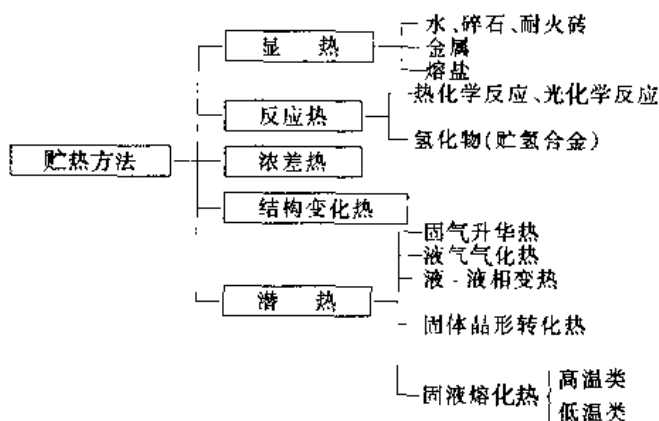


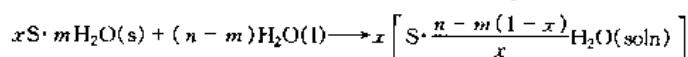
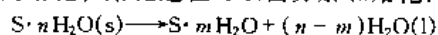
图 17.54 热能贮存法

质还得看熔化热数值大小,见表 17.59。盐的水化物有较大的熔化热数值,可以通过实验测定,也可以通过文献数据计算。原则上,需要两类数据,一是标准生成热、积分溶解热、热容等热力学数据;二是温度-组成数据,如相图和溶解度等。

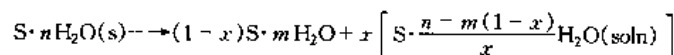
表 17.59 各种结晶水合盐的熔化温度和焓

结晶水合物	T_m, K	$\Delta_f H_m^0$ $kJ \cdot kg^{-1}$	结晶水合物	T_m, K	$\Delta_f H_m^0$ $kJ \cdot kg^{-1}$
KF·2H ₂ O	314.6	266	(NH ₄) ₃ Mn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	358	193
CH ₃ CO ₂ Li·2H ₂ O	324.7	238	FeSO ₄ ·7H ₂ O	337	200
LiNO ₃ ·3H ₂ O	303.1	296	Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	321.4	143
CH ₃ CO ₂ Na·3H ₂ O	331.5	278.5	CoSO ₄ ·7H ₂ O	368.4	170
(CH ₃ CO ₂) ₂ Mg·4H ₂ O	336.0	106.5	MgSO ₄ ·7H ₂ O	322.4	201
α -Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	315.9	142	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	311.3	57.4
KF·4H ₂ O	291.7	330	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	348	176.3
Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	321.0	144	LiBO ₂ ·8H ₂ O	320	372
Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	332.7	106	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	338	194.8
MnCl ₂ ·4H ₂ O	331.0	178	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	321.9	190.5
CuSO ₄ ·5H ₂ O	369.7	116	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	305	168.4
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	321.3	197	Na ₂ H ₄ O ₇ ·10H ₂ O	341.3	159
CaBr ₂ ·6H ₂ O	311.4	116	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	305.5	242
CaCl ₂ ·6H ₂ O	302.6	170	Na ₂ CrO ₄ ·10H ₂ O	289	172
CaCl ₂ ·6H ₂ O	302.5	198	Na ₄ P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	349.5	230
MgCl ₂ ·6H ₂ O	390	171	KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	362	243
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	330	143	KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	359	243
Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	297.6	123	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	309.6	187.7
FeCl ₃ ·6H ₂ O	310	336	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	352	220
K ₂ HPO ₄ ·6H ₂ O	286	109	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	303~310	197.6
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	309.6	134	KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	310.9	237.9
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	329.9	168	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	367.0	228
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	362	160	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	361	218.3
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	299	140	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O	350~381	286.6
Fe(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	333	125			

若盐水化物发生固液成分不同的熔化,熔化过程可以由分解和熔化两步组成:



整个过程为两步之总和



x 为在饱和溶液中盐 S 的摩尔分数。因此,盐水化物的熔化热为:

$$\Delta_f H_m^0 = (1-x)\Delta_f H_m^0[S \cdot mH_2O(s)] + x \left\{ \Delta_f H_m^0[soln] + \frac{n-m(1-x)}{x} \right. \\ \left. \times \Delta_f H_m^0[H_2O(l)] \right\} - \Delta_f H_m^0[S \cdot nH_2O(s)]$$

$\Delta_f H_m^0$ 为标准生成热。依惯例,水量的贡献已从 $\Delta_f H_m^0(soln)$ 中排除,因此,加入一附加项,而且溶液和盐的 $\Delta_f H_m^0$ 之差即溶解积分热。计算值与实验值具有良好的一致性^[4]。

这类物质存在两个问题需要解决。一是有些盐水化物发生固液成分不同的熔化,加热熔化时,不会完全溶解于自己的结晶水中,而形成水合数较低或无水的盐与饱和溶液两部分,由于密度差,固相盐会沉到容器底部,导致相分离。

CaCl₂·H₂O 已用于被动式太阳房中。当它熔化时,熔化热为 170kJ/kg,温度稍高于熔点时, CaCl₂·4H₂O 比 CaCl₂·6H₂O 更稳定,而出现固液成分不同的熔化。在图 17.55 所示的 CaCl₂·H₂O 相图^[5]中,实线表示的溶解度曲线是热力学稳定的化合物区,而虚线表示亚稳化合物区。在所给的浓度范围内,可以有五个固相,

但只有 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是稳定的。在 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 组成附近有三个转熔体 (P) 和一个最高熔点 (S)。当组成为 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶液冷却至 32°C 、 22°C 和 18°C 时, α 、 β 、 $\gamma\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 依次析出。三种四水化物中, 仅 $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是热力学稳定的, 它很难转化为 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。若加入成核剂, 使过冷度减至几度, 则 β 、 $\gamma\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 完全可以避免析出。随着 $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 不断析出, 溶液变稀。温度进一步下降至 29.8°C 时, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 开始析出。如果是理想情形, 所有 $\alpha\text{-CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 应转化为 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。实际上此转熔反应十分缓慢, 受水分子通过 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固相层扩散速度控制, 更多的 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 析出时, 此反应实际上已停止, 放出的凝固热较少。随着下一循环的进行, 会分离出更多的 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 贮热能力进一步降低。

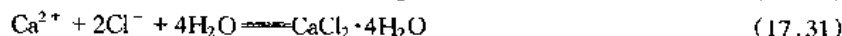
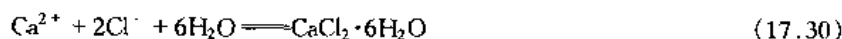
为克服由于固液成分不同的熔化造成的相分离, 可以果用三种方法。

一是加入第三组分, 改变溶解度, 使四水化物不生成, 提高熔化-结晶的可逆性。

由热力学状态函数, 相变时加入 $n_B \text{ mol}$ 第三组分时, 平衡温度 T_c 改变为:

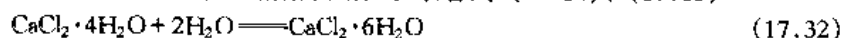
$$\frac{\partial T_c}{\partial n_B} = \frac{1}{\Delta S} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_B} - T_c \frac{\partial \Delta S}{\partial n_B} \right) = \frac{1}{\Delta S} \cdot \frac{\partial \Delta G}{\partial n_B} \quad (17.29)$$

四水和六水化物结晶反应式为:



对这些反应 $\Delta S < 0$, 平衡温度增加时 $\left(\frac{\partial T_c}{\partial n_B} \right) > 0$, 将使溶解度下降, $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_B} \right) < 0$, 反之亦然。

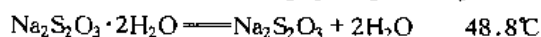
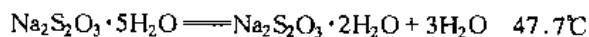
许多体系均可以观察到冰点下降, 即加入第三组分后溶解度增加。联合式 (17.14)、(17.15)



加入第三组分使冰点下降, 反应 (17.32) 向左方移动, 即增加了 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解度。加入 2% $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 3% NaCl 时, 对相图有明显影响, 前者使 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解度下降, 后者则升高。与四水化物溶解度影响正相反, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入使转熔点转向高浓度区, 并使最高熔点与它重合, 因此在该组成点 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 不会生成。NaCl 的加入, 使转熔点移向低浓度区, 对生成 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 有利。

第二种克服相分离的方法是外加水^[6]。外如水使盐化物在熔化时全部溶解, 加热或冷凝时, 体系不经过低水化物或无水物区。加 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 采用 68.2% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 31.8% 外加水时, 不会出现斜方无水 Na_2SO_4 。外加水量要适当控制, 以免降低贮热能力。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 也是一个优良的贮热物质, 相变反应为:



相图见图 17.56 所示^[7]。47.7 $^\circ\text{C}$ 时 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 熔化时, 熔化热为 209 kJ/kg, 与 43.3~54.4 $^\circ\text{C}$ 范围内的水相比数值大 5.5 倍。该体系中有两个组分, 四个相。由相律可知, 四相同时达到平衡时, 自

由度为零, 温度压力皆确定, 此点温度为 48.3 $^\circ\text{C}$ 。在研究中, 很少见到固液成分不同的熔化。

第三种方法是加适量悬浮介质或增稠剂, 以防相分离。对于 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 可分别加入少量羟乙基纤维素、聚丙烯酸、聚乙烯氧化物、淀粉、粘土 (膨润土成活性白土)。

盐的水化物作贮热物质的第二个困难是普遍存在过冷现象。因为新相是微小晶粒, 表面积大, 蒸气压高, 引起自由焓上升, 新相形成困难而导致过冷。笔者测定了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等一系列盐化物, 均发现过冷。由图 17.57 可见, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 过冷度可达 45K。过冷度与实验装置有关, 玻璃试管过冷度最大, 平底玻璃槽次之, 金属模型装量则更小。

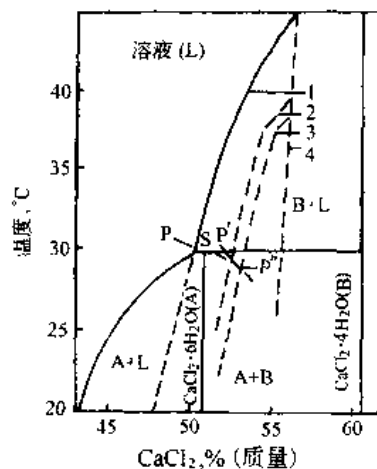


图 17.55 $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系部分相图

1— α -四水化物; 2— β -四水化物;
3— γ -四水化物; 4—二水化物

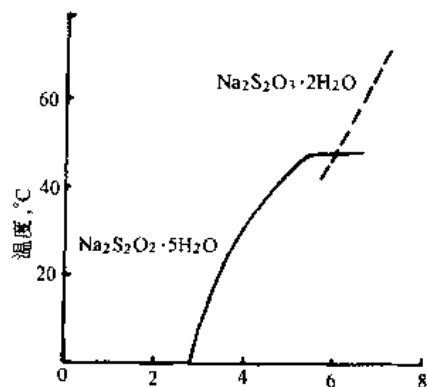


图 17.56 硫代硫酸钠水溶液相图

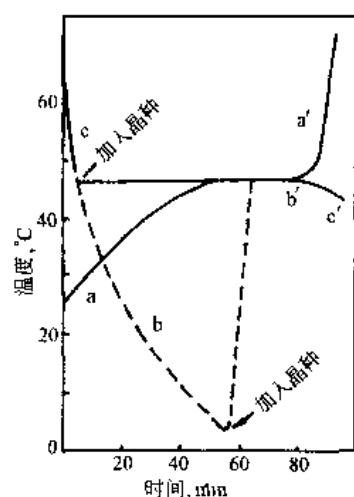


图 17.57 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加热
溶化 (aa') 和步冷 (cc')
过冷 (bb') 曲线

加入成核剂作晶种可以减低或消除过冷, 这种成核剂的结构应与贮热物质相似。不同物质采用不同的成核剂, 见表 17.60。

表 17.60 用于盐水化物的成核剂

贮热物质	成核剂	过冷度	
		未加晶种 K	加入晶种 K
$\text{LiClO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	KClO_4	2~8	0.5
$\text{HF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	浮石	15~24	9.5
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaCO}_3, \text{BaF}_2$	10~14	3~5
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	硼砂	14	2~5
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnO}, \text{Zn}(\text{OH})_2$	2~7	1~6
$\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3	25~35	5~6

17.13.3.2 有机化合物

石蜡贮热已用于小鸡育种繁殖^[8]等方面。它是直链烷烃, 晶格靠分子间范德华力构成, 加热时, 克服范德华力而晶体熔化。但奇数碳原子和偶数碳原子烷烃的熔点与碳原子数构成两条熔点线, 随着碳原子数增加熔点上升, 熔化热也增大。一般石蜡有两种同素异性体, 物性与结构均不相同。第一种构型存在较高温度下, 柔软可塑, 晶体为针型; 第二种构型存在较低温度下, 硬而脆, 晶体呈片状。两者能可逆转变。石蜡作贮热物质是由于熔化热大, 原料易得, 使用温度较宽和几乎无过冷现象。热分析法 (TA) 测量显示出两个凝固点范围, 分别表示液-固和固-固相变^[9]。

除石蜡外, 脂肪酸也可以作贮热物质, 熔化热与石蜡相似。由 TA 和差示扫描量热法 (DSC) 测量曲线表明熔化和冷凝曲线重现性很好, 很少有过冷和固液成分不同的熔化, 也是一类理想贮热物质。有机物作贮热物质的一些性质见表 17.61。

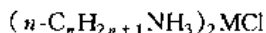
表 17.61 一些有机物和低共熔体的性质

贮热物质	熔点 °C	熔 化 热		比热容 kJ/kg·K	热导率 (固相) W/m·K
		kJ/kg	kJ/dm ³		
石蜡 (C_{18})	28	244	144	2.1	0.21
石蜡 (C_{22-45})	58~60	189	150	2.1	0.21
硬脂酸	70	203	191	2.35	0.172
月桂酸	42~44	178	155	1.6	0.147
丙酰胺、棕榈酸	50	192		1.96 (固) 2.40 (液)	

17.13.3.3 低共熔体^[10]

近来还发现有机或无机盐水化物的低共熔体, 亦能作贮热物质。

其他还有笼形包合物 $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$ 和结构与 CaTiO_3 类似的化合物^[22]



式中 M 为二价金属 $8 \leq n \leq 18$, 也可以作贮热物质, 不再细述。

17.13.4 研究低温贮热材料的方法

评价贮热物质有两种技术^[10], 即 DSC 和 TA, 两者各有所长。DSC 利用 1~10mg 试样, 作能量-时间关系图, 可以获得吸热、放热峰的形状、大小、熔点和冷凝范围、过冷现象、熔化热和凝固热数值以及比热容与温度的关系等有关信息。TA 法利用 10g 以上试样, 可以从温度-时间曲线, 得出熔点和凝固点的数值、过冷现象、熔化时是否固液成分相同、物质分解、新相生成和分离效应等知识。还可以由加热-冷却循环, 观察差热图的再现性, 确定操作特性是否改变, 物质稳定性如何, 为确定贮热物质长期使用提供依据。道化学公司设计的用 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作贮热物质的墙, 经 10 年使用, 性能不变^[12], 已广泛用于被动式太阳房中。

贮热物质与结构材料相容性也十分重要, 直接影响贮热系统使用期限。多数盐水化物是电解质, 存在腐

蚀问题,但由于低温固液相变贮热时温度不高,腐蚀不太大。利用失重法、光学法和扫描电子显微镜等可以确定腐蚀程度。

综上所述,低温固液相变贮能的研究近年来进展较快。但由于开发时间短,要建立理想的贮热系统,必须采用先进的测试技术,进行热力学、动力学和传热学等方面的研究,不仅研究二元体系,也应探索多元体系,寻找贮热能力更大的物质。对每一种贮热物质在不影响贮热容量的前提下,克服过冷、固液成分不同的熔化、分离效应、与结构材料相容性和传热等方面的问题。

潜热贮热具有可利用太阳能和低温废热、贮热容量大、操作简单、价格便宜和用途广泛等特点,它是一种很有发展前途的贮能系统,无疑将在我国开发新能源和节约能源中占有十分重要的地位,并对国民经济的发展和满足人们日常生活的需求,发挥其重要的作用。

参 考 文 献

- 1 Lorsch H G, et al. Energy Conversion. 1975, 15: 1
- 2 小坂岭雄. Journal of JSES. 1983, 9: 2
- 3 Kaushik S C. Energy Research. 1982, 6: 253
- 4 Chan R K. Solar Energy Conversion. II Janzen A F Ed., Pergamon Press, 1980
- 5 Carlsson B. Solar Energy. 1979, 23: 343
- 6 Mark S. Solar Energy. 1980, 25: 255
- 7 Gary H P, Energy Conc and Mgmt. 1981, 21: 125
- 8 Benard M I. Solar Energy. 1981, 26: 347
- 9 Pope. M I. Differential Thermal Analysis. London: Bellmaw, 1977
- 10 Abhat A. Solar Energy. 1983, 30: 313
- 11 Busico V. Solar Energy. 1980, 24: 575
- 12 Kohler J. Solar Age. 1983, 8: 65
- 13 邝生鲁等. 化学通报. 1985, 6: 35
- 14 邝生鲁. 新能源. 1984, 10: 15

17.14 贮氢材料

17.14.1 概述

氢是重要的化工原料,又是未来的理想能源,因而氢能体系就成为近年来世界各国特别关注的科技领域。在此体系中,氢可利用一次能源通过各种方法产生(见图 17.58),但作为使该体系不可缺少的组成部分是氢的贮存。

如何有效地将氢贮存呢?目前有两种方法:一是高压气相贮存,钢瓶笨重,耗能欠安全、使用不方便;二是液态氢贮存,为此需加压和深冷,将耗费巨额资金和能量。

金属氢化物是近 10 年来研制成功的新奇贮氢物质,贮氢能力强,单位体积内的氢原子数远远大于液态氢(20K)和固态氢(4.2K)(见表 17.62)。同时,由于金属氢化物的特殊物理化学特性,它也是一种功能材料,从而掀起了一般开拓贮氢材料的合成与应用热潮,一门年轻的跨学科的工程技术——金属氢化物工程,正在兴起。

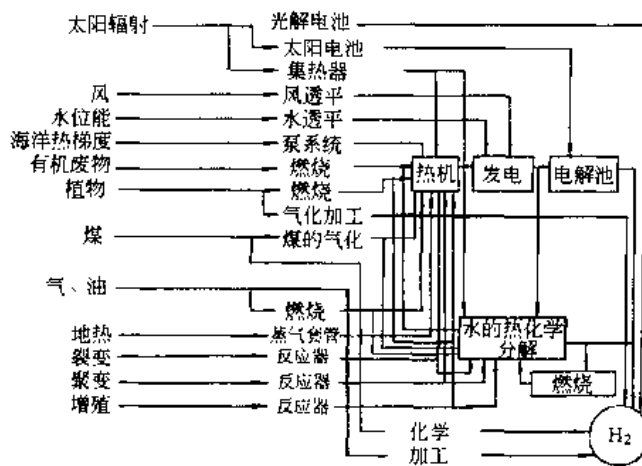


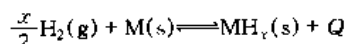
图 17.58 产生氢的方法

表 17.62 金属氢化物的氢原子数

化 合 物	液 H_2 (20K)	固 H_2 (4.2K)	LaH	TiH ₂	FeTiH _{1.7}	LaNi ₅ H _{6.7}
H_2 原子数/ $cm^3 (\times 10^{-22})$	4.2	5.3	5.9	9.2	6.0	6.1

17.14.2 金属氢化物贮氢原理^[1]

当氢与一些金属或合金反应时,生成氢化物,反应过程中释放出热量:



正向反应为贮氢。在升高温度或降低氢气压力时，氢化物分解为金属和氢，逆向反应为释氢，常为吸热反应。如图 17.59 所示，正逆向反应构成一个贮氢/释氢循环。

一般地说，周期表中，除氦、氖、氩等惰性气体外，几乎所有元素均与氢反应生成各种氢化物或含氢化合物。氢与碱、碱土金属生成盐类氢化物如 LiH 、 NaH 、 CaH_2 等。一般氢呈负离子状态，氢化物为白色晶体，生成热大，十分稳定，而不适宜于氢的贮存。大多数的过渡金属晶格中，可以进入氢原子，形成金属型氢化物，如 $\text{TiH}_{1.7}$ 、 $\text{ZrH}_{1.9}$ 、 $\text{LaH}_{2.7}$ 、 $\text{PrH}_{2.8}$ 等，有金属光泽和良好导电。单独使用一种金属生成的氢化物生成热较大，氢的离解压低，贮氢不理想，而用氢化物生成热为正的吸热性金属（如 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Cr 、 Mo 等）和生成热为负的放热性金属（ Ti 、 Zr 、 Ce 、 Ta 、 V 等）可以组合成适于贮氢的多元金属间化合物。

量度贮氢材料最重要的技术特性是：压力-组成-温度的关系，即 p - C - T 曲线簇（图 17.60）。即在不同的温度，实验测量体系平衡氢压与吸氢量之关系。横坐标为吸氢量，用 H/M 原子数之比或含氢质量分数表示，纵坐标为平衡氢压。

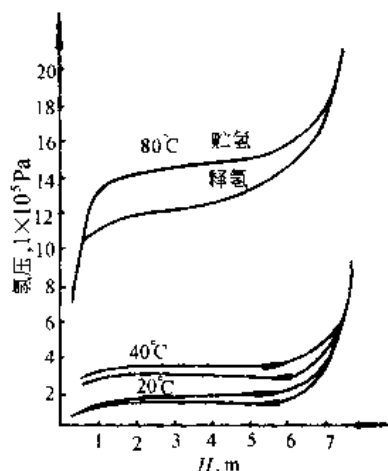


图 17.59 正逆向反应贮氢/释氢循环

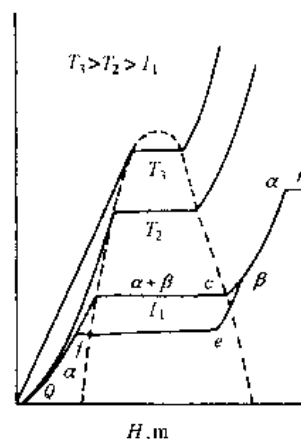
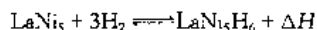


图 17.60 LaNi_5 -H 体系的 p - C - T 曲线^[2]

当氢与贮氢合金接触时，氢分子在金属表面离解为氢原子，而后氢原子进入金属点阵的间隙位，形成固溶体，称 α 相，相当 ab 段， b 点为 α 相最大溶解量。达到 b 点， β 新相开始出现，形成氢化物。 bc 段为 α 、 β 两相共存区，压力恒定，等温线上出现一台阶。从 b 到 c ， α 相逐渐转化为 β 相。超过 c 点，则为 β 相固溶体。 d 点后可能会出现 γ 相和新的台阶，视具体物质而定。当温度升高或压力降低时生成的氢化物沿着 $defa$ 曲线放出贮存的氢。释氢的离解台阶压力常低于贮氢的平台压力，此现象称滞后。温度下降，滞后减少，台阶变长。

对于 LaNi_5 - H_2 体系，氢化反应为：



$\Delta H = -30.1 \text{ kJ/mol}$ ， H_2 室温下离解台阶压力为 $2.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。氢化反应生成焓可用 Van't Hoff 等压式求出^[3]：

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

或

$$\ln p_{\text{H}_2} = \frac{2 \Delta H}{XRT} + C$$

式中 C 为积分常数。通过 p - C - T 曲线，利用上式对 $p_{\text{H}_2} - \frac{1}{T}$ 作图，则可由斜率求 ΔH ，进而求算生成焓和生成自由焓。生成焓、生成自由焓和平衡氢离解压力均可作为金属氢化物热力学稳定性的量度。

按 Van't Hoff 公式中的离解压与温度关系，可将金属氢化物分为低温氢化物（LTH）和高温氢化物（HTH）两类，见图 17.61，性能比较见表 17.63^[4]。

由上可见， p - C - T 特性曲线在了解氢的 α 相溶解

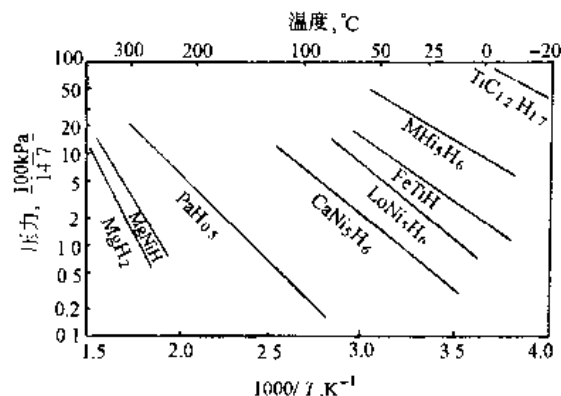


图 17.61 Van't Hoff 图

度、氢化反应中有哪些氢化物生成、有效的贮氢能力、滞后现象和氢化物稳定性等方面是十分重要的。

表 17.63 LTH 和 HTH 之间比较

性 质	氢 化 物 类 型	
	LTH (TiFeH_2 、 LaNiH)	HTH (Mg_2NiH_4 、 MgH_2 、 MgCuH_4 、 TiH_2)
p - C - T 关系	低温下, 离解压可达 10^5Pa	100°C 以上离解压达 10^5Pa
贮氢能力	贮氢量较少	比 LTH 贮氢能力大 2~3 倍
释氢的操作温度	TiFe -20°C 以上 TiCr_2 -80°C 以上	$>200^\circ\text{C}$
ΔH 值	低	高
释氢时所需热量	少量、用冷却水或废热	大量热、较高温度下
Van't Hoff 图中位置	右上角	左边曲线

贮氢材料必需满足以下几个要求^[5]: 贮氢容量大, 易生成, 易分解, 贮氢/释氢速率高, 多次反复贮氢/释氢循环后, 特性不衰退, 传热系数大, 滞后小, 密度小, 不易中毒, 易活化, 价廉易得。

17.14.3 贮氢材料

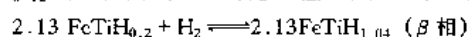
已广泛研究过的金属型物质可以分为以下几种类型。

17.14.3.1 AB_5 型化合物

这类化合物通常生成的氢化物在 100°C 时, 平衡离解压为几个大气压, 滞后小, 使用时易活化, 不易为杂质中毒, 有良好动力学性能, 吸氢量在 1.4%~1.9% 之间。 LaNi_5 、 LaCo_5 、 LaFe_5 、 $\text{LaMn}_x\text{Co}_{5-x}$ 为其代表。为降低成本, 改进贮氢/释氢的某些特性, 目前趋向于在其中添加第三种金属, 研制三元合金, 如 LaNi_4Cu 、 $\text{LaNi}_{4.6}\text{Sn}_{0.4}$ 、 LaNi_4Al 、 $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Co}_5$ 。或用稀土金属混合物 Mm, 如 $\text{Mm}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Ni}_5$ 、 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ 。我国稀土元素贮量极其丰富, 为开发贮氢材料提供了广阔的前途。

17.14.3.2 AB 型化合物

如 TiFe 、 ZrNi 、 NiAl 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ti}$ 等。这类化合物价廉, 100°C 时, 离解压达几个大气压, 吸氢量为 1.8% 左右。已确定 Fe-Ti 体系中, 有两个金属间化合物, 即 Fe_2Ti 和 FeTi 。前者几乎不吸氢, 而 FeTi 能与氢反应。固熔体上限组成为 $\text{FeTiH}_{0.12}$ (α 相), 发生氢化反应后则生成两个易分解的三元氢化物。



氢化物为正方晶系, 二氢化物为立方晶体。 FeTi 使用前需活化, 在 300°C 、 10^5Pa 氢气中处理。它吸氢量为 1.75%, 但易为 O_2 、 H_2O 、 CO 所中毒, 使贮氢能力和释氢速率下降, 为改进性能, 用其他元素部分或全部取代 Fe 。已研制出 TiAl 、 TiCo 等化合物。

17.14.3.3 AB_2 型化合物

如 ZrV_2 、 ZrCr_2 、 ZrMn_2 、 LaNi_2 、 $\text{Zr}(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})_2$ 、 $\text{Zr}(\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x})_2$ 等。这类化合物贮氢量大, 并且抗中毒能力强, 一般不需活化处理, 反应速率快, 滞后低, 缺点是 Zr 价高, 目前发展 $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_2$ 和 $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cr}_2$ 等化合物。

17.14.3.4 镁基合金

这类的代表为 Mg_2Ni 、 Mg_2Cu , 贮氢能力最高, 达 3.5%~7%, 几乎为 LaNi_5 、 FeTi 的 4 倍, 贮氢/释氢反应快、质量较轻、价格便宜, 可望在机动车辆上获得广泛应用。这类合金使用前需进行活化处理, 生成的氢化物较稳定, 生成热约为 -75.24kJ/mol 。反应常为氢原子扩散速率所控制, 而且易为 O_2 、 CO_2 、 H_2O 等物中毒。为改进动力学性能, 减少氢化物稳定性, 可加入稀土 (La 、 Ce) 和少量过渡元素。已发现加入 < 1% 的 III B 元素可以明显减低氢化反应活化能^[6]。

17.14.3.5 AB_3 和 A_2B_7 化合物

这类化合物有 YFe_3 、 ErCo_3 、 VFe_3 、 Ce_2Co_7 、 Th_2Fe_7 、 Y_2Co_7 等, 贮氢量可达 1.6%。一般 AB_3 化合物生成的氢化物十分稳定、很少或几乎没有后滞现象。由于主体金属为 Fe 、 Co , 故这类化合物价格低廉。

17.14.3.6 其他

A_2B 型化合物也可贮氢, 如 Zr_2Cu 、 Hf_2Cu 、 Ti_2Cu 等。 Ti_2Cu 在低于 200°C 时, 生成 $\text{Ti}_2\text{CuH}_{2.8}$ 金属氢化物, Hf_2Cu 在 50°C 时生成 $\text{Hf}_2\text{CuH}_{2.9}$ 氢化物。

稀土贮氢材料发展很快, 表 17.64 为已获专利的一些贮氢材料, 不难看出这类物质的发展趋势。

表 17.64 获专利的稀土系贮氢材料^[7]

序号	化 学 成 分	用 途 和 特 性	申请者,专利国别及公布日期
1	LaNi ₅	用于分离净化氢气。活化条件: 25℃, 13.6atm 下吸氢, 100~200℃ 放氢。工作时该合金在 25℃, > 6.81atm 下很快地选择性吸氢形成 LaNi ₅ H ₄ ($x \leq 7$), 移开混合气体后即可在 25℃, 1.7atm 下放出纯氢	美国原子能委员会; 美国专利 US3,793,435; 1974 年 2 月 19 日公布
		用于电极。该合金粉末 (< 46 μ) 和 10% 碳氮化合物混合, 在高于有机物熔点但低于其分解点的温度下充入多孔 Ni 电极基板, 29.4MPa 压力下成形。该电极在碱性电池中使用 250 次循环后容量无变化	松下电气公司; 日本专利 JP79 13,938; 1979 年 2 月 1 日公布
2	RE _x M _y H _z (M = Ni, Co 和/或 Fe; $x = 1$ 或 2, $y = 1 \sim 7$, $z = 3 \sim 6$)	用于贮氢。高频感应熔炼	东芝电子公司; 日本专利 JP76 115,295; 1976 年 10 月 9 日公布
3	LaNi ₅ , 至少一种组分被周期表中 I A-V A 元素部分置换, 铜族元素的原子百分比为 0.1%~25%	用于电极。材料表面至少有一部分覆盖一层化合物以便在高于室温时减少贮氢量的损失。该化合物层由有较高氢过电压的金属如 Cu, Cd 和/或吸附在材料表面阻止氢的再结合的离子如 Sb 离子等形成	国家商品涨价研究机构; 德国专利 2,623,003; 1976 年 12 月 2 日公布
4	RE(Al _{1-x} B _x) ₂ (A = Ni 和/或 Co; B = Fe, Cu 或 Cr; $x = 0 \sim 0.5$, $z = 2.5 \sim 6$)	用于氢气净化。100~250℃ 下以高纯氢活化几次。在 1~30atm 下工作。	新日本制铁化工公司; 德国专利 2623,213; 1976 年 12 月 16 日公布
5	RENi _x M _y (M = Al, Cr, Mn, Ir 或 Ag; $x = 5 \sim 6.5$, $y \leq 1$)	用于贮氢。该合金吸放氢等温线平台斜度小	积水化工公司; 日本专利 JP83 77,544; 1983 年 5 月 10 日公布
6	RE _x Ni _y M _z (M = Mn, Al, Cu, Fe, Cr, Co, Si, V, Nb, Sn, Mo, Ti, Zr 和 Zn 中的一种或多种; $x = 1.0 \sim 2.0$, $y = 3 \sim 9.0$)	用于贮氢。合金在 -2000℃ 下熔炼, 1100℃ 退火 8h。由于取代元素的作用改善了滞后	日本工业科技厅; 日本专利 JP84 143,036; 1984 年 8 月 16 日公布
7	RENi _{5-x} M ₂ A _y (M = Al, Si, Cr, Fe, Mn, Co, Cu, Ca 或 Mg; A = Ti, Zr, Hf, V, Nb 或 Ta 等稳定碳化物形成元素; $0 < x \leq 2.0$, $0 < y \leq 0.5$)	用于氢贮存净化。在 800~1100℃ 进行均匀化处理。含 CH ₄ 的氢气经净化后, 其 CH ₄ 含量可忽略	大同钢铁公司; 日本专利 JP85 43,451; 1985 年 3 月 8 日公布
8	Ca _{1-x} Mm _x Ni _{y-z} M _z (M = Co, Fe, Cu, Cr, Mn, Al, Si, Zn; $x \leq 1$, $y = 3.8 \sim 5.5$, $0 \leq z \leq 5.5$)	用于电极。该电极容量高, 过充电时的压力升高较小	松下电气公司; 日本专利 JP85 241,651; 1985 年 11 月 30 日公布
9	LnNi ₄ Co ₂ M ₂ (Ln = La 或 Mm; M = Al, Si, Sn, Sb, Cu, Fe, Mn, Cr, Mo, V, Nb, Ta, Zn, Mg, Zr 和/或 Ti; $1.5 < x < 5.0$, $z < 2.0$, $2.5 < x + y < 5.5$, $4 < x + y + z < 5.5$)	用于电极。该合金提高了电池的循环寿命, 降低了过充电时的内压上升	松下电气公司; 日本专利 JP86 91,863; 1986 年 5 月 9 日公布
10	Mn _{126 \sim 38} , Ni _{45 \sim 60} , Co _{3 \sim 12} , Mn _{2.5 \sim 8.5} , Al _{0.7 \sim 3.0} 和 Sn, Si, Sb, Ti, Zr, Mg, Ca, Fe, Cu, Cr, Zn, Mo 中的一种或多种及 CO _{0.3 \sim 3.5} %, 且 Ni-Mn 原子比为 3.5~4.5	用于电池。20℃ 时的合金的平衡氢分解压降低到 0.1atm, 合金容量在 20℃ 和 40℃ 时分别为 320 和 290mA·h/g, 循环寿命 > 100 次	松下电气公司; 日本专利 JP87 43,064; 1987 年 2 月 25 日公布
11	Ln _{1-x} A ₂ Ni ₄ Co ₂ M ₂ (Ln = La, Mm, Ca; A = RE 元素, Zr, Ti, Hf, Th, Rb, Mg, Ca, Sr 和/或 Ba; M = Nb, Ta, V, Mo, Mn, W, Ag, Cr, Sn, Si, Ti, Pb, Pd, Sb, Bi, Al, Zn, Cu, Fe, In, Ge 和/或 Ga; $x < 0.6$, $4.5 < a + b + c < 5.5$, $c < 1$)	用于电极。当 $x > 0$ 时, 容量 > 300mAh/g, 寿命 > 1000 次	三洋电子公司; 日本专利 JP87 271,348; 1987 年 11 月 25 日公布
12	MmNi _{3.5-4.0} M _{1.6-4.5} (M = 除 Ni 外的其他金属)	用于贮氢。在 3000℃ 氩气氛下熔炼。合金吸放氢等温线有很好的平台特性	三德金属工业公司; 日本专利 JP87 294,145; 1987 年 12 月 21 日公布
13	Mm _{0.5} La _{0.5} Ni _{2.5} Co _{1.5} 覆盖 MM'03 (M = 含 Ca, Sr, Ba 和 Li 的 RE; M' = Co, Mn, Ni, Fe, Cr, Cu 中的一种或多种和/或 Ti)	用于电极。MM'03 是一个吸氧层, 它降低了电池内压, 提高了寿命, 防止电池渗漏	松下电气公司; 日本专利 JP87 296,365; 1987 年 12 月 23 日公布

续表

序号	化 学 成 分	用 途 和 特 性	申请者,专利国别及公布日期
14	1mol 贮氢合金与 $\leq 0.1\text{mol}$ 的 B、C、Si、P、Ge、As、Se、Sn、Sb、Te 和/或 Bi 相熔	用于电极。该合金的容量衰退大为减小	三洋电子公司;日本专利 JP88 131,467;1988年6月3日公布
15	含有另一种氢化物[最好是 MmNi_2 ($x < 3.5$)]的贮氢电极材料	在充放电循环中 MmNi_2 更易和氧反应而不析出,因而阻止了贮氢合金的氧化	三洋电子公司;日本专利 JP90 82,448;1990年3月23日公布
16	$\text{RE}_{1-x}\text{M}_x\text{M}'_y\text{A}_z$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ca}, \text{Y}$ 和/或 Hf ; $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cu}$ 和/或 Cr ; $\text{A} = \text{V}, \text{In}, \text{Tl}$ 和/或 Ga ; $x \leq 0.2$; 对 $\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Fe}$ 和 Cr , y 分别为 $> 3.5, \leq 1.0, \leq 1.0, \leq 0.6, \leq 0.5, \leq 0.3$ 和 ≤ 0.3 ; 对 V , $z = 0.02 \sim 0.3$, 对 In, Tl 和 Ga , $z = 0.02 \sim 1.0$; $y + z = 4.7 \sim 6.3$)	用于电极。该合金放氢等温线的平台斜度很小	松下电子公司;美国专利 US4, 925,748;1990年5月15日公布
17	Mm_xQ_y ($\text{Q} = \text{Ni}$ 和/或 Co , 可被 Cr , $\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Si}, \text{In}, \text{Ga}, \text{Sn}$ 和/或 Ge 部分置换; $1.0 < x \leq 2.0, y = 5.0$)	用于电极。该合金有均匀的晶体组织,耐碱性电解液腐蚀,寿命长	三洋电子公司;日本专利 JP90 220,356;1990年9月3日公布
18	$\text{ANi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{X}_d$ ($\text{A} = \text{含 La (最好是 } 20\% \sim 25\%) \text{ 的 RE; } \text{X} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mo}, \text{W}, \text{B}, \text{Al}, \text{Si} \text{ 和/或 } \text{Sn}; 2.5 \leq a \leq 3.5, 0.4 \leq b \leq 1.5, 0.2 \leq c \leq 1.0, 3.85 \leq a + b + c \leq 4.78, d \leq 0.3$)	用于电极。该合金有高容量和低的吸放氢平衡压	三洋电子公司;日本专利 JP90 277,737;1990年11月14日公布
19	MB_xA_y ($\text{M} = \text{一种或多种 RE 和碱土金属}; \text{A} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zn}, \text{Zr}$ 和/或 Ti , 特别是 Co 和/或 Al , Co 和/或 Mn ; $x = 0.015 \sim 0.1, 3.5 < y < 6.0$)	用于电极。该合金由 M-A 主相和一个含硼的辅助合金相组成。在 40°C 时合金的吸放氢平衡压为 $0.05 \sim 5\text{atm}$	三洋电子公司;德国专利 DE4, 101,753;1991年7月25日公布

注: 1. 表中 Mm 为混合稀土金属, 成分为 $\text{La} \sim 23$ 、 $\text{Ce} \sim 47$ 、 $\text{Pr} \sim 5$ 、 $\text{Nd} \sim 18\%$ 及其他; Ml 为富镧混合稀土, 成分为 $\text{La}25 \sim 60$ 、 $\text{Ce}24 \sim 50$ 、 $\text{Nd}3.0 \sim 15$ 、 $\text{Pr}1.2 \sim 10$, 其他 $0.6\% \sim 5.0\%$; RE 为单一稀土金属或其混合物, 及 Ml 或 Mm 。

2. 该表只列出新材料专利, 不含制造工艺, 应用等专利。

3. $1\text{atm} = 101.33\text{kPa}$ 。

17.14.4 金属型氢化物的应用

由于贮氢材料的特性, 其具有多方面的应用潜力。

17.14.4.1. 贮氢容器^[8]

由于贮氢密度高, 可以制成大、中、小型各类贮氢容器, 也便于能量传递, 而不需高压。目前这类容器主要用 LaNi_5 和 FeTi 材料。

17.14.4.2. 氢的回收和纯化

利用金属间化合物与氢的选择性反应, 将氢与气相中其他物质相分离。采用 $\text{TiMn}_{1.5}$ 材料可提纯氢达 99.9999% 以上, 进行了 10000 次循环试验后贮氢能力才下降 30% 。贮氢材料可用于合成氨尾气中的氢以及核聚变燃料中的氘的回收, 我国氯碱工业中有大量的氢未有效利用, 主要是缺少贮存方法, 金属氢化物将提供一个解决此问题的途径。

17.14.4.3. 利用贮氢物质对氘、氦、氖吸氢量不同, 达到分离同位素的目的

17.14.4.4. 催化加氢与脱氢

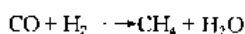
① 合成氨中的应用^[9] Wallace 等试验了 36 种 Re_mM_n (Re —稀土, M —过渡金属) 化合物的合成氨催化活性, 并以熔铁催化剂作标准比较。其中 PrCo_5 、 CeCo_5 较好 (表 17.65)。

表 17.65 催化活性

物 质	PrCo_5	CeCo_5	工业熔铁
转换率	6	5.5	1.8
活化能, kJ/mol	—	38.91	85.77

Reilly 也试验了 TiFe、TiRu 合金在合成氨中的催化活性,发现 TiFe 活性高,若再加入少量 Ru 可使 TiFe 活性提高 5 倍,活化能由 62kJ/mol 降至 38kJ/mol。

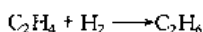
② 甲烷化中应用 Coon 发现 ThNi₅、LaNi₅ 在甲烷化中有较高活性。当 CO:H₂ = 1:3, 在 250℃ 通过 LaNi₅ 粉末时,很快发生以下反应:



陈豫在 275~375℃ 用脉冲微反应器研究了 LaNi₅H_x 对 CO 甲烷化的催化活性,表明 LaNi₅H_x 活性比 Ni 高。

③ 其他反应

a. 烯烃加氢 用 LaNi₅H_x 在 -60~-80℃ 可使烯加氢:



b. 乙炔氢化生成乙烯 沈宁福用 NiZr、NiZrLa 经酸浸、高温真空加热、氢还原等处理,有高活性,可使乙炔生成乙烯。

c. 醇分解 Imai 用 FeTi、(Fe_{0.9}Mm_{0.1})Ti、CaNi₅、LaNi_{4.7}、Al_{0.3}、Mg₂Cu 等在 MeOH、EtOH 脱氢反应中有高活性。

d. 甲基油酸加氢^[10] 天然脂肪酸加氢合成 C₁₈ 醇中常用 Cu-Cr 催化剂,该催化需高温高压(600℃, 30MPa)。Tomohico 于 1990 年用脉冲反应器研究了 101325Pa, 氢气, 503K 下 Mg₂Cu 合金在 C₁₈ 醇合成反应的催化活性,结果产率达 100%。

e. 硝基苯加氢^[11] 用 LaNi₅-Cu_x 合金对硝基苯加氢有较高活性。其中在 348℃ 和 2MPa 氢压的水中处理获得了更高的活性。

17.14.4.5 功能转换材料

金属氢化物不仅可贮氢,也是理想的功能转换材料,见图 17.62。

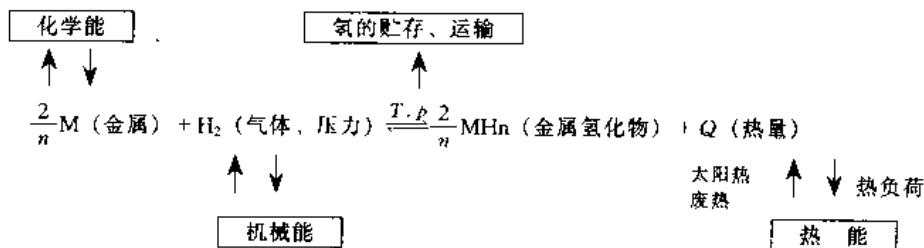


图 17.62 功能转换机制

由图可见,化学能、热能和机械能可以通过氢化反应相互转换,这种奇特的性质可用于。

① 燃氢汽车^[12] 将金属氢化物用于机动车辆,提供部分或全部燃料,热效率高,不污染。而且可以利用释氢吸热作车厢空调降温,贮氢放热作车厢取暖。

② 热量贮存 氢化反应是产热过程,释氢反应为贮热过程。用两种离解压(或生成热)不同的材料,可组合成贮热系统。已研究^[13] LaNi₅-MmNi₅ 和 CaNi₅-LaNi₅ 能组合贮热系统。

③ 化学热泵 把离解压不同的两种金属氢化物组合,以其间的压差作推动力而产生贮氢/释氢反应,与此同时,相应地发热和吸热,将多个组合连续反应,可使低温热量品位提高。

④ 压力泵 输入热量使氢化物中的氢以一定压力放出将此压力作用于活塞,则吸收的热量转化为功,交替贮氢/释氢,可不断地产生动力,实现用低品位热做功的热机、水泵和气体压缩机。

综上所述,近年来金属型氢化物的研究已取得巨大的进展,它是一种很有发展前途的新材料,也是一项特殊功能的技术,人们对于它的合成和理论的探讨,也必然会出现新的理论。其应用的扩大也将对工程技术发展带来新的刺激与推动。

参 考 文 献

- 1 小川博通 工业材料. 1982, 30: 100
- 2 Ivey D G J Materials Sci. 1983, 18: 321
- 3 Reilly. Hydrogen 1977, 2: 13
- 4 Abdel-Aal H K. Hydrogen Energy Progress. Ed Veziroglu T N. 1981, 2
- 5 Belkhir, et al. ibid. 1921, 4
- 6 Mintz M H. J less-Common Metals. 1980, 24: 263
- 7 张沛龙、刘宪伟. 材料导报. 1994, 2: 23

- 8 Sheridan J J. J less-Common Metals. 1983, 89: 447
- 9 佟世华. 材料导报. 1994, 5: 20
- 10 Tomohiko T, et al. Appl Cal. 1990, 62: 348
- 11 Sohler, et al. ibid. 1992, 84: 169
- 12 Topler J, et al. J Less-Common Metals. 1983, 89: 537
- 13 Yonezu I, et al. ibid. 1983, 89: 351
- 14 邱生鲁, 贡长生. 湖北化工. 1984, 1: 58

17.15 天然气利用技术

17.15.1 概述

由化石燃料燃烧放出的 CO_2 造成的温室效应已引起全球广泛关注。目前, CO_2 浓度年递增 $1.8 \times 10^{-6} \text{[1]}$, 若不采取强有力的措施, 共同协调行动, 到 21 世纪, 大气中 CO_2 浓度将从 1995 年的 350×10^{-6} 升至 750×10^{-6} , 引起地表温度上升 $2.0 \sim 4.5^\circ\text{C}$, 南极冰盖将熔化, 导致海平面上升 50cm, 并引发厄尔尼诺、拉尼娜等重大环境灾害。

影响 CO_2 排放的诸因素关系为 Kaya 方程^[2]:

$$\text{以 } \text{CO}_2 \text{ 形式排放的碳量} = P \times \frac{\text{GDP}}{P} \times \frac{E}{\text{GDP}} \times \frac{C}{E} - S$$

首要因素是人口 (P), 因为每个人均耗能。其次是反映生活水平的人均国内生产总值 (GDP/P)。第三项为单位 GDP 所耗的能量, 与经济结构、产业结构、产品结构等因素有关, 第四项为单位能耗所排放的碳量, 它与能源种类、品位和能量利用技术有关。第五项 S 表示由于森林、植被、海洋吸收的 CO_2 量和通过生产工艺使 CO_2 减少的数量。除上述因素外, 还应考虑到地壳运动、油气田开发和森林大火放出的 CO_2 。

全球排放 CO_2 最多的国家有美国、俄罗斯、日本、欧盟、中国和印度。其排放量不仅与能源消费量有关, 也与能源类型有关。按煤、石油、天然气的高热值计算, 每产生 GJ (10^9J) 能量, 煤、石油和天然气分别放出 CO_2 量为: 92.43kg、69.44kg 和 49.44kg, 其中天然气放出 CO_2 最少。以美国为例, 1995 年排放的 CO_2 量, 见表 17.66 所示。

表 17.66 1995 年美国排放的 CO_2 量

燃料类型	数 量	消费的能量 (10^{15}kJ)	能源消费领域	CO_2 排放量	
				Gt	%
煤	$0.9 \times 10^9 \text{t}$	21.1	发电	2.15	35
石油	5.8×10^9 桶	36.9	交通运输	2.80	45
天然气	$0.59 \times 10^{12} \text{m}^3$	22.2	工业和民用加热	1.21	20
全球总能耗		348.2		22.7	
美国总能耗		80.2		6.16	

由表可见, 占世界人口 4% 的美国, 能源消费占全球 23%, CO_2 排放量占全球 27%。为减少 CO_2 排放量, 可从能源消费领域进行能源结构调整。

由于天然气是富氢燃料, 为此, 大力发展天然气利用技术, 利用化工新技术, 开发 CO_2 与 H_2 合成甲醇新工艺, 改进 CH_4 重整和甲醇重整工艺, 构建新型燃料电池系统和天然气与煤联合利用系统, 将使 CO_2 排放量大为降低。

17.15.2 天然气直接替代石油与煤

① 天然气直接作运输燃料 世界各种汽车总数已达 7×10^8 辆。我国有 1×10^7 辆, 估计到 2030 年, 世界汽车将达 10×10^8 辆。由此产生两大问题, 一是必须找寻石油的替代燃料, 二是造成了严重的环境污染。天然气资源丰富, 抗爆性强, 价格低廉, 利用它作运输燃料可以解决以上问题。其尾气排放的 $(\text{HC})_x$ 、 SO_2 、 NO_x 、 CO 、颗粒杂质和噪音分别降低 80%、70%、99%、89%、42% 和 40%, 所以天然气是清洁燃料。另外, 由于它是富氢燃料, CO_2 排放量大为降低, 按表 17.66 数据估算, 天然气替代后美国 CO_2 排放量降低 0.79Gt, 比 1995 年 CO_2 总排放量 6.16Gt 下降了 12.8%。

天然气汽车燃料有压缩天然气 (CNG)、吸附天然气 (ANG) 和液化天然气 (LNG) 三种类型。目前国内使用的为 CNG。但 CNG 缺点是压强高达 25MPa, 比能量低。笔者提出了溶解型天然气 (SNG), 将天然气溶解在溶剂中, 可使压强降到 13MPa, 比能量提高一倍。

② 天然气代煤发电 若在联合循环燃煤发电装置中用天然气作燃料, 将具有两大优点: 一是使燃煤电

厂最高发电效率由 38% 提高到 55%，二是单位能量排放的 CO_2 比燃煤电厂下降 47%。按 1995 年总 CO_2 排放量 6.16Gt 计，下降了 22.1%。天然气代煤电另一好处是避免了 SO_2 、 NO_x 和粉煤灰排放，运输上也十分经济。

17.15.3 天然气间接替代技术

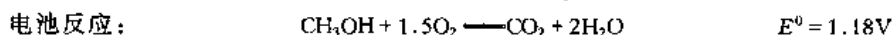
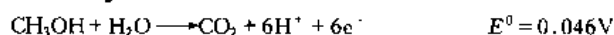
天然气间接替代技术主要指将 CH_4 转化为 CH_3OH 或 H_2 后，作燃料电池燃料用于交通运输。燃料电池具有能量转换效率高（不受卡诺循环限制），比能量大，可靠性强，是环境友好的动力源。按 H_2 、 O_2 燃料电池反应理论计算，最高效率可达 94.5%^[3]，实际效率为 40%~60%，由于能量转换效率高，节约大量燃料，从而使 CO_2 排放量大为降低。按表 17.66 数据估算， CO_2 排放由燃池的 2.8Gt 降到 1.12Gt，比 1995 年总 CO_2 排放量降低了 27.3%。

燃料电池按电解质可分为五类，即碱性燃料电池（AFC）、磷酸盐燃料电池（PAFC）、质子交换膜燃料电池（PEMFC）、熔融碳酸盐燃料电池（MCFC）和固体氧化物燃料电池（SOFC）。它们均以 H_2 为燃料^[4,5]。由于 H_2 运输和贮存不便，使用成本高，因而常用 CH_3OH 或 CH_4 作燃料。

17.15.3.1 甲醇燃料电池

(1) 直接甲醇燃料电池^[6~8]

直接甲醇燃料电池是使 CH_3OH 与 H_2O 在阳极上发生电化学反应，产生 CO_2 、 H^+ 和 e^- ， H^+ 则通过质子交换膜迁到阴极，并与 O_2 反应生成 H_2O ，反应为：



电池端电压为 0.6~0.7V，功率可达 500~600mW/cm²，是一类有发展前途的燃料电池。其发展方向是进一步提高甲醇转化率，减少 CH_3OH 渗透性和提高催化剂利用率。

(2) 间接甲醇燃料电池

间接甲醇燃料电池系将 CH_3OH 重整后转化为 H_2 ，作为燃料电池燃料。

① 水蒸气重整^[9~12]

水蒸气重整主反应为：

$$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$$

反应为吸热。通常利用 CuO 为催化剂， Al_2O_3 、 SiO_2 为载体，助催化剂可为 Cr 、 Mn 、 Zn 、 Fe 、 Al 、 Ti 、 Ca 、 Sn 、 Co 等的氧化物。也可用 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 类催化剂。在 250℃ 下，控制 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=2$ ，产品气中可获 70%~75% 高浓度的 H_2 。缺点是需要外部热源，反应器大，系统复杂，起动慢，产生的 CO 要进行分离，以免催化剂中毒。

② 部分催化氧化^[13~15] 部分催化氧化反应为放热反应。利用贵金属催化剂，如 Pd/ZnO ，在 232~270℃ 下控制 $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}=0.3\sim0.5$ ，可使 CH_3OH 转化率达 70%， H_2 的选择性达 96%。该法反应器尺寸小，结构简单，对负荷变化响应快，不用外部热源，因而较蒸气重整优越。缺点是产生了大量 CO 须去除。

水蒸气重整与部分催化氧化法均需要将产品气中 H_2 进行分离，通常用膜分离法较好，可获高纯 H_2 ，缺点是透量小，需在较高温度和压力下操作。在产品气中可能有少量 H_2S ，易引起催化剂中毒，需净化去除。

③ 水蒸气重整与部分催化氧化联合^[16,17] 考虑到水蒸气重整与部分催化氧化两者的优点与缺陷，近来人们将两个过程进行联合，在联合装置中，先进行部分催化氧化，产生的热以推动水蒸气重整反应。也可以在水蒸气重整床中通入氧气，一方面消除了 CO ，放出的热供水蒸气重整反应之用，实现自维持反应。

17.15.3.2 CH_4 重整后作燃料电池燃料

(1) CH_4 的水蒸气重整^[18~22]

CH_4 的水蒸气重整反应为：



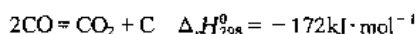
这是一个强吸热反应，能耗大，对反应器设计要求高，投资大。利用镍催化剂可重整出产物浓度分别为 77% H_2 、11% CO 、12% CO_2 。阴极为铂催化剂，易为 CO 中毒，故要进行低变，利用 CuO-ZnO 催化剂，在 230℃ 下使 CO 浓度降到 0.5% 以下。也发展内重整工艺^[23]，将电池反应热用于重整吸热反应，重整用的 H_2O 由电池反应供给。阴极为 NiO ，阴极气体为 $\text{O}_2 + \text{CO}_2$ ，阳极为 Ni/Cr ，阳极气为 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ，电解质用 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3/\text{LiAlO}_2$ 。

(2) CH_4 用 CO_2 重整

CH_4 和 CO_2 均为温室气体，又同时存在于天然气中，两者价廉，故利用 CO_2 重整 CH_4 不仅有经济价值，而且有重大环境意义，已成为一个热门研究领域。重整反应为：



已研究钨族(Fe、Ni、Co、Rh、Pd、Pt、Ir)负载催化剂^[24], 其中贵金属结焦少, 但价高, 不利于工业生产。大量研究集中于镍催化剂。如 Ni/活性炭、Ni/Al₂O₃、Ni/γ-Al₂O₃、Ni/SiO₂、Ni/MgO、Ni/La₂O₃、Ni/CeO₂、Ni/沸石等。试验表明^[25]: Ni/γ-Al₂O₃、Ni/La₂O₃、Ni/MgO 的 CH₄ 转化率高, 分别为 83.7%、81.9% 和 70.9%。而且寿命较长。影响催化剂失活的因素主要是结焦和金属烧结, 结焦反应为:

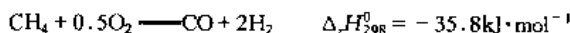


可采用以下几种方法防止结焦: a. 使催化剂硫钝化^[26]; b. 选择合适载体, TiO₂、CeO₂、MgO 均有抗结焦性; c. 加入促进剂^[27], 如加入 Na₂O、MgO、La₂O₃、CeO₂、CaO, 其中 Na₂O 最好; d. 改变反应条件, 如反应温度, 镍负载量和 CO₂/CH₄ 比。

除镍外, 也研究镁^[28]MoS₂^[29]和 LaBO₃ (B=CO, Ni, Fe, Cr) 钙钛矿型^[30]催化剂。

(3) CH₄ 部分催化氧化

20 世纪 90 年代后, CH₄ 部分催化氧化法取得了突破性进展, 其反应为:



为放热反应。与蒸汽重整法比, 该法反应速度快, 反应器体积小, 设计简单, 投资少。而且不用外加加热系统, 能耗低。因此进行了广泛的研究。利用贵金属作催化剂活性高^[31~33], 寿命长, 但价高。利用 Rh/Al₂O₃ 催化剂^[34,35], 在 CH₄/O₂=1.5~2.1, 1000℃ 下, 接触时间毫秒内, CH₄ 转化率达 99%, H₂ 的选择性 89%~95%, CO 选择性 91%~94%。工业上还是选择镍催化剂。用 Ni/Al₂O₃ 作催化剂, 在 400~900℃, O₂/CH₄=0.5~0.6, CH₄ 转化率达 100%, 利用 Ni/La₂O₃, 则转化率高且寿命长。Ni/SiO₃ 催化剂^[40]使 CH₄ 转化率达 96%, CO, H₂ 选择性分别为 93% 和 95%。部分氧化法主要问题是结焦影响催化剂寿命, 这方面还有很多工作要做。

利用电化学氧化^[41,42], 在 SOFC 中, 950℃, 400mA/cm², E=0.7~0.8V, 不仅可发电, 还可联产合成气, 并且减少爆炸事故。利用 CH₄ Ni|0.9ZrO₂+0.1Y₂O₃|Pt+PrO₂, 空气, 燃料电池^[43], 在 750~850℃ 下, 使 CH₄ 转化率达 85%~95%, CO 选择性 90%~95%。

(4) Hotspot^[44] 和自热重整^[45]

Hotspot 法是将吸热的蒸汽重整反应与放热的部分氧化反应相联合, 以部分氧化反应冷启动, 促进蒸汽重整反应进行。

自热重整是用贵金属现场部分氧化 CH₄ 为 H₂, 然后通过反应器底部变换反应以增加 H₂ 的浓度, 作为燃料电池燃料。

17.15.4 煤与天然气联合利用系统

建立大规模利用天然气的用能系统将大大减低 CO₂ 的排放。但是, 从资源贮量上看, 石油较短缺, 而煤与天然气贮量较大, 从经济上考虑, 不可能完全废除耗资巨额的燃煤电厂, 因此, 合理的做法是同时利用天然气与煤两类能源, 并设计新的用能系统尽可能地减少二氧化碳排放。Carnol 系统正为此设计^[46,47], 该系统由以下几部分组成:

- ① 净化与回收燃煤电厂排放的 CO₂;
- ② 甲烷通过高温热解炉分解为氢和碳;
- ③ 将回收的 CO₂ 与热解炉的 H₂ 合成为 CH₃OH;
- ④ 将 CH₃OH 作内燃机燃料用于交通运输。

由上可见, 该系统中碳元素被用了两次, 从而大大减少 CO₂ 排放。按表 17.66 数据估算, 若保持发电 2.11×10¹⁵kJ 不变, 耗煤 0.9Gt, 产生 2.15Gt 的 CO₂。利用吸收解析工艺回收 90% 的 CO₂, 即只排放 0.22Gt 的 CO₂。1.93Gt 的 CO₂ 用于 CH₃OH 合成, 甲醇通过内燃机燃烧后排放, 1.96Gt CO₂, 加上天然气用于工业与民用时排放的 1.21Gt CO₂, 共计排放 CO₂ 为 3.39Gt, 与 6.16Gt 相比, CO₂ 排放量减少 2.77Gt, 减少率达 45%。另外, 由于 CH₃OH 燃烧效率比用油高 30%, 故 CO₂ 排放量将进一步下降。

由上分析, 天然气与煤联合利用系统在解决 CO₂ 排放上具有巨大的潜力。此外, 还具有以下优点: a. 可利用现有加油站供应 CH₃OH; b. 保留燃煤电厂; c. 减少了对石油的依赖; d. CH₃OH 燃料是清洁燃料, 废气污染物少; e. 热解反应中生的碳可作商品出售, 作为附加价值高的材料。

17.15.5 天然气在工业和民用方面的应用

工业(如化工、石化、冶金)与民用部门是耗能大户, 这些领域应尽量使用天然气能源代替传统的煤与石油, 也可大大减少 CO₂ 排放。我国工业用煤占全部煤炭消费的 40% (其次用于发电), 据统计, 中国煤炭

排放的 CO_2 占矿物燃料排放 CO_2 量的 85% (1988 年), 占中国温室气体总量的 60%。另一方面, 我国天然气资源丰富, 为实现中国能源向新体制过渡提供了条件。

值得提出的是, 应注意打破发电、运输、工业与民用三领域孤立用能系统, 尽量地采用共生工程^[48] (Cogeneration), 实现热电共生、机械能与热共生、能质共生、物种共生和功能共生, 将大大节约能源, 从而减少 CO_2 排放。

参 考 文 献

- Goldstein R A. Water Air and Soil Pollution. 1985, 26: 327~329
- Steinberg M. CHEMTECH. 1999, 1: 31~36
- 邱生鲁. 应用电化学. 武汉: 华中理工大学出版社, 1994
- Ralph T R. Metal Review. 1994, 38 (2): 71~73
- Take T. J Chem Engr Japan. 1995, 28 (4): 393~399
- Renx M S. J Electrochem Soc. 1996, 143: 43~46
- Wang J T, Wasmus S. J Electrochem Soc. 1996, 143: 1233~1235
- Wiaoming R, Mahlon S W. J Electrochem Soc. 1996, 143: L12~L13
- Pena M A, Gomez J P. Appl Catal A: General. 1996, 144: 7~10
- Amphlett J C, Creber K A. Int Hydrogen Energy. 1994, 19: 131~134
- Kumar R. Am Chem Soc Div Fuel Chem. 1993, 38: 1471~1473
- Jiang C J, Trimm D C. Chem Eng Technol. 1995, 18: 1~6
- Jiang C T, Trimm D L. Appl Catal A: General. 1993, 93: 24~26
- Schmitz A D, Eyman D P. Energy & Fuels. 1994, 8: 729~731
- Cubeiro M L, Fierro J L G. J Catal. 1998, 179: 150~162
- Alejo L Lago R. Appl Catal A: General. 1997, 162: 281~282
- J P 0344501. 1991
- Hiroyuki Uchida, Morio Mochizaki. J Electrochem Soc. 1996, 143 (5): 1700~1704
- Terahusa Hirata, Natsuko Sakai. J Electrochem Soc. 1996, 143 (4): 1161~1167
- Rajinder S. Chem Eng Prog. 1999, 95 (3): 59~66
- Otsuka K, Wang Ye. J Catal. 1998, 175: 152~160
- Take T. J Chem Eng Japan. 1995, 28 (4): 393~399
- Berger RT, Ross J R H. Appl Catal A: General. 1996, 143: 343~365
- Wang S, Lu G Q. Energy & Fuels. 1996, 10: 890~893
- Lu G Q, Wang S. CHEMTECH. 1999, 29 (1): 37~43
- Dibbern H C, Olesen P. Hydrocarbon Process. 1986, 65: 71~73
- Zhang Z L, Verykios X E. J Catal. 1996, 158: 51~53
- Claridge J B, Green M L H. Catal Today. 1994, 21: 455~457
- Osaki T, Horiuchi T. Appl Catal A. 1997, 155: 229~231
- Wu Y, Rawaguchi O. Bull Chem Soc JPN. 1998, 71: 563~564
- Boucouvalas Y, Zhang Z. Stud Surf Sci Catal. 1996, 101: 443~445
- Wang D, Dewade O. J Catal. 1996, 159: 418~420
- Dissanayake D, Lunsford J H. J Phys Chem. 1993, 97: 3644~3646
- Hickman D A, Schmidt L D. Catal Lett. 1993, 17: 223~225
- Hickman D A, Schmidt L D. J Catal. 1991, 132: 117~126
- Dissanayake D, Rosynek M P. J Catal. 1991, 132: 117~120
- Slagter A, Olshby U. Appl Catal A: General. 1994, 110: 99~101
- Hu Y H, Ruckenstein E. J Catal. 1996, 158: 260~264
- Tsypouriari V A, Zhang Z. J Catal. 1998, 179: 283~291
- Hu Y H, Ruckenstein E. Ind Eng Chem Rev. 1998, 37: 2333~2335
- 邱生鲁, 肖稳发. 石油与天然气化工. 1998, 3: 144~146
- Asano K, Hibino T. J Electrochem Soc. 1995, 142: 3241~3243
- Galvita V V, Belyaev V D. Appl Catal A: General. 1997, 165: 301~308
- Golunski S. Plutonium Metals Review. 1995, 142 (1): 2~7
- Hwang H S. USP 4 522 984. 1998
- Steinberg M, Dong, Yu. USP5 767 165. 1998
- Steinberg M. Energy Conversion Suppl. 1997, 38: 5423~5430

48 邱生鲁, 贾长生. 现代化工. 1986, 6: 60~64

49 邱生鲁. 现代化工. 2000, 1: 6~10

17.16 二氧化碳在化学合成上的应用

17.16.1 概述

人类无节制地向大气排放温室气体对地球生态系统、经济发展、人类健康和生活质量将产生深远的影响^[1,2]。这些气体中,对温室效应的贡献分别为:CO₂ 55%、NO_x 6%、CH₄ 15%、CFCs 24%。可见,由化石燃料燃烧排放的温室气体所占份额最大^[3]。然而,世界经济要发展,人口也已达 60 亿,在这种形势下,控制 CO₂ 排放是一项必须全球协作,共同努力的战略性目标。为此,可从两方面入手:一是改变能源消费结构,更多地利用天然气资源和非矿物能源,并提高能量利用率;二是积极回收净化 CO₂,并以它为新碳源,转化为有用物质,这是一项既困难又具有挑战性的任务。本节介绍近年来 CO₂ 在合成上的研究、开发与应用方面所取得的一些重要成果。

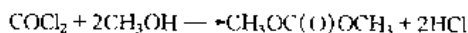
17.16.2 有机合成

17.16.2.1 CO₂ 代替光气

利用 CO₂ 可以代替光气进行有机合成,从而发展出绿色化学工艺路线。

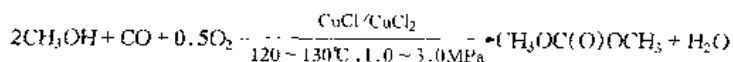
(1) 有机碳酸酯

碳酸二甲酯 (DMC) 是绿色化工产品,通常利用光气进行合成:



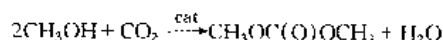
由于应用了 COCl₂,并在反应中放出大量 HCl,因而是一条严重污染的合成路线。

意大利 EniChem 公司开发了以下新工艺:

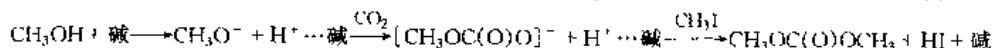


此工艺原料便宜易得,毒性小,工艺简单,是最有发展前途的方法之一。

近年来,利用温室气体 CO₂ 进行 DMC 合成引起广泛关注,可用 Sn^[4] 等化合物作催化剂,反应为:



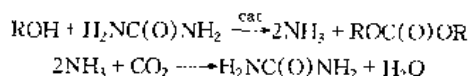
Fang^[5] 利用 CH₃I 和碱作催化剂,研究了在 100℃, 5.0MPa 下, CH₃OH:CH₃I:碱 (mol) = 64:8:1, 反应 2h, 发现 K₂CO₃、Na₂CO₃、Cs₂CO₃、K₃PO₄、(CH₃)₄NOH 均有较好的催化活性,其中 K₂CO₃ 催化活性最高,按 1mol 碱计算,产率高达 397%,而 KH₂PO₄、Bu₃N、Et₃N 则无催化活性。反应机理为:



HI 与 CH₃OH 反应又生成 CH₃I,它在反应中循环使用。

江琦^[6] 利用甲酸镁作催化剂,在 180℃、1.0~1.5MPa 下,反应 5~11h,CO₂ 转化率为 30%,产物选择性达 99%。

醇与尿素反应也可制得有机碳酸酯^[7]:

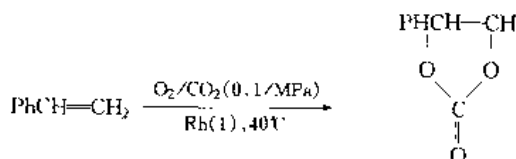


净反应为 CO₂ 与醇反应生成有机碳酸酯。利用 CO₂ 合成有机碳酸酯是一个重要研究领域,已取得重大突破,但在工业化之前,需要在化学工程上有待进一步研究。

(2) 环状有机碳酸酯

环状有机碳酸酯有广泛用途(图 17.63)。它由环氧化合物与 CO₂ 反应而得。也可由芳香烯烃与 O₂、CO₂ 合成^[8,9]。它不需要有毒的环氧化物,因而更便于工业化生产。

Arest^[10] 利用 RhClL₂ (L₂ = 1, 2-双(二苯膦基)乙烷)作催化剂,使苯乙烯与 CO₂、O₂ 反应生成苯乙烯碳酸酯:



但副产物有苯甲醛、苯乙醛、苯乙酮等,产物分布取决于溶剂、反应温度、Rh 的配体、Rh/配体比和气压。

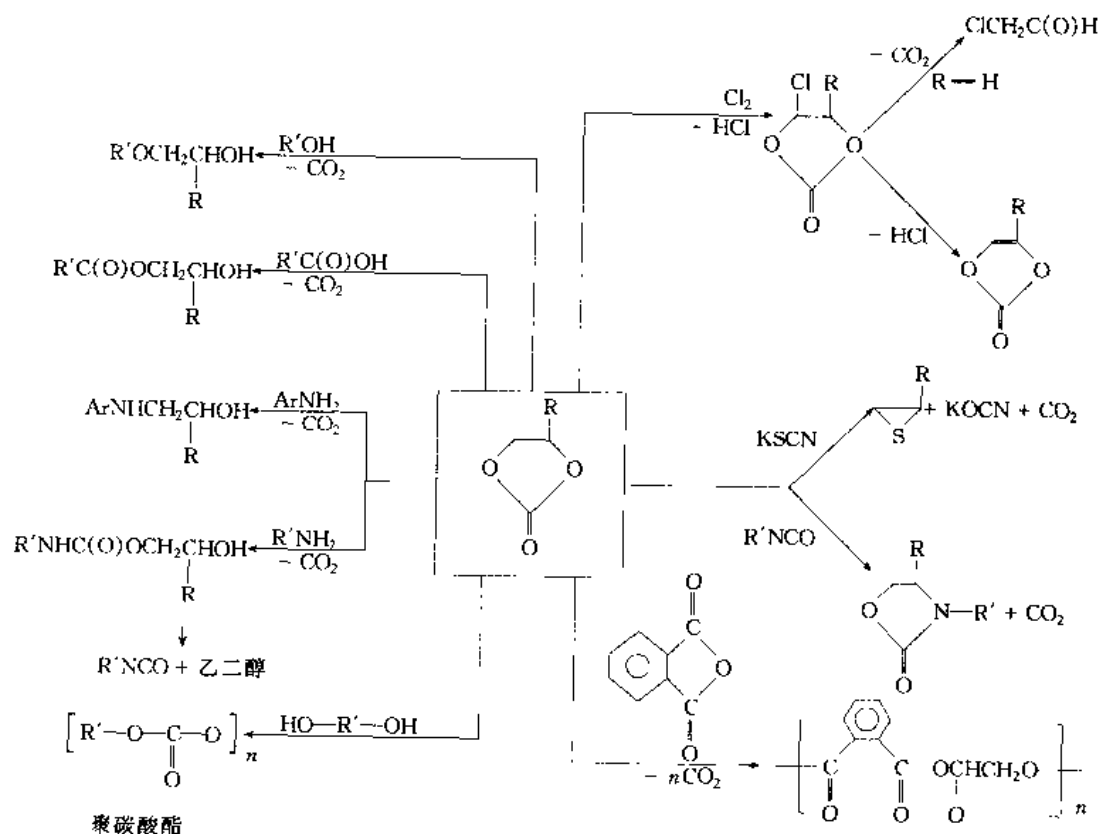


图 17.63 由环状碳酸酯为原料的新合成方法

(3) 氨基甲酸酯

氨基甲酸酯是农药、医药和精细化工中重要中间体。通常生产方法是由光气与醇反应，然后通过胺解而得，或者用二异氰酸酯与醇反应获得。现已发展不用光气的合成工艺（图 17.64）。其中芳香烃硝基化合物催化羰基化和胺氧化羰基化法倍受关注^[11]。CO₂ 与胺可以直接合成离子型的氨基甲酸的烷基胺盐^[12]。

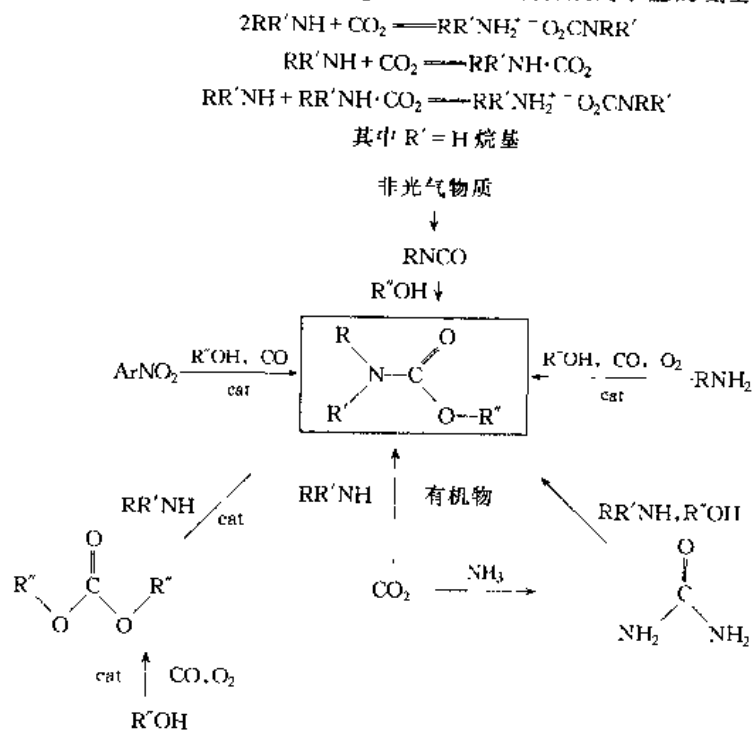


图 17.64 氨基甲酸酯新合成方法

氨基甲酸金属盐 $M(\text{OOCNH}_2)_2$ 可通过在液氨中, 利用 CO_2 、碱金属硝酸盐或高氯酸盐, 利用 CO_2 插入反应^[13] 获得。

在四苯硼酸钠存在下, CO_2 与胺反应, 可制得氨基甲酸金属盐, 其产率见表 17.67。

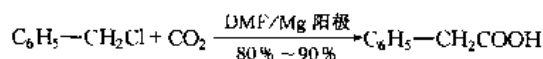
表 17.67 氨基甲酸盐产率

序 号	氨基甲酸盐	产率, %	序 号	氨基甲酸盐	产率, %
1	$\text{NaO}_2\text{CNH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$	86	5	$\text{LiO}_2\text{CNH}(\text{CH}_2\text{Ph})$	80
2	$\text{LiO}_2\text{CNH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$	80	6	$\text{NaO}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	86
3	$\text{NaO}_2\text{CNH}(\text{Cy})$	92	7	$\text{NaO}_2\text{CNH}(\text{Ph})$	74
4	$\text{NaO}_2\text{CNH}(\text{CH}_2\text{Ph})$	80	8	$\text{LiO}_2\text{CNH}(\text{Ph})$	70

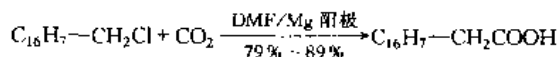
17.16.2.2 CO_2 的电化学反应

CO_2 可用电化学方法使之转化为有机物。已从三个方面进行研究: ①利用高氢超电势金属为电极, 在水溶液中使 CO_2 还原为甲酸盐^[14]、甲醇^[15]和 CH_4 ^[16]; ②在乙腈、二甲亚砜等非水介质中, 以 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$ 为电解质, Zn 为阳极, 进行电解合成草酸, 整个反应由三步组成一个循环, 电流效率 87%; ③ CO_2 的电化学固定。^[17]

(1) 氯化苄制苯乙酸

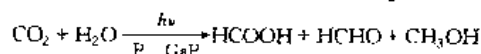


(2) 蔡乙酸合成



类似方法也用于邻三氟甲基苯甲酸的合成。也报道 1,4-苯醌与 CO_2 电解生成 2,5-二氢苯甲酸^[18]。

近年来, scCO_2 电化学还原研究也十分活跃^[19,20]。因为此时传质速率高, CO_2 浓度大。光电化学 CO_2 还原和光催化剂也是研究的另一方向。在半导体 P-GaP 阴极上, CO_2 光电还原为甲酸等:

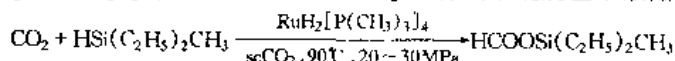


17.16.2.3 超临界二氧化碳 (scCO_2) 中的反应

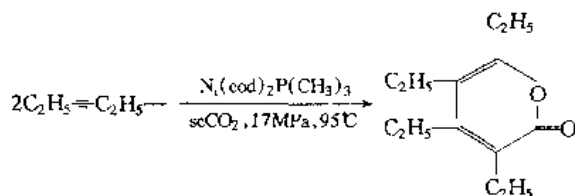
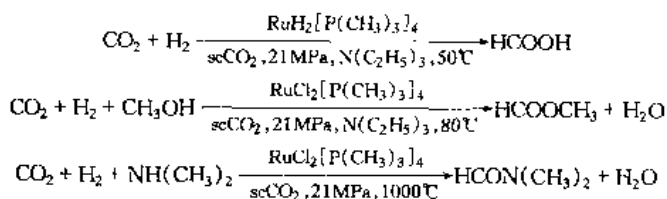
超临界流体中 CO_2 的反应是新的研究领域。反应有:

(1) CO_2 的氢硅烷化^[21]

利用配合物 $\text{RuH}_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$ 为催化剂, 在 scCO_2 中合成甲硅烷基甲酸酯:



(2) scCO_2 中加氢反应^[22-24]



(3) scCO_2 中环化反应^[25]

炔与 CO_2 成环反应, 合成 2-吡喃酮, 选择性达 90% 以上。

17.16.2.4 乙醇的合成

Isumi^[26,27] 利用笼状^[Rh₁₀Se] 催化组分负载于 TiO_2 上, 可使 CO_2 与 H_2 反应生成乙醇, Se 的加入与双金属催化作用相似, 当 $r_{\text{sc-Rh}} = 2.4 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 时, 活性高 ($\approx 8.0 \text{ mol} \cdot \text{cluster}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 选择性最好。试验表明, 在 47 kPa, 227~327°C 下, 15 min 反应时间内, CO_2 转化率为 80%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 选择性达 83%。若用 Al_2O_3 、

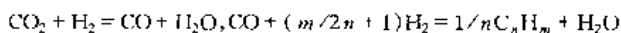
MgO 和 SiO₂ 为载体, 则乙醇选择性为零。

FT-IR 等物理测试表明, 其反应机理为 CH₃、CH₂ 在 Rh 上与 CO₂ 或 CO₃ 反应生成醋酸盐, 然后加氢合成乙醇:



17.16.2.5 CO₂ 制低碳烯烃

乙烯、丙烯是重要的石化和化工原料。随着石油资源的短缺和对烯烃需求增加, 需要开辟新的烯烃资源。CO₂ 合成烯烃由两步反应组成^[28]:

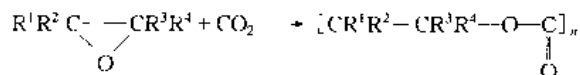


用 K-Fe-MnO/Al₂O₃ 为催化剂, 在 335℃, 2.0MPa, H₂/CO₂ = 4 条件下, CO₂ 转化率为 50.3%, 烯烃(C₂~C₄) 选择性为 17.8%。若用 K-Fe-Mg/MgO 作催化剂, 烯烃选择性为 62.7%, CO₂ 转化率为 28.4%。用 K-Fe-MnO/silicalite-2 作催化剂, CO₂ 转化率达 35.2%, 烯烃选择性达 65.9%。

孟宪波^[29]用 Fe(CO)₁₂/ZSM-5 催化剂, 260℃, 0.1MPa H₂/CO₂ = 3 条件下, CO₂ 转化率为 43.5%, C₂H₄ 选择性达 94.2%, 若用 Al₂O₃、SiO₂ 为载体, 则 C₂H₄ 选择性仅为 4%~6%, 而 CH₄ 的选择性可达 92%~94%。

17.16.3 合成高分子化合物

1969 年首次报道用 CO₂ 为原料进行高分子合成的研究^[30]。此后这方面研究进展较快。CO₂ 含有 C=O 不饱和键, 是一个加成聚合单体, 在阴离子配位催化剂作用下, CO₂ 与环氧化物共聚生成脂肪族聚碳酸酯(APC):



其中 R¹~R⁴ 为氢、烷基、环烷基、芳基等。这个反应曾应用各种催化体系进行试验。主要是 ZnEt₂-H₂O、ZnEt₂-RNH₂、Zn(OAc)₂、Ni(OAc)₂、戊二酸锌等体系^[31~34]。用 ZnEt₂-H₂O (1:1) 催化时, 在 30℃ 下实现共聚, 分子量达数百万。戊二酸锌催化在 85℃ 下进行, 催化效率高达 5082g/mol 催化剂。

先将 CO₂ 与环氧化物反应生成环状碳酸酯再与三水合锡酸钠作用, 开环聚合亦可生成脂肪族聚碳酸酯。

另外, 一些烯类单体如乙烯基醚类也可与 CO₂ 共聚; CO₂ 环氧化物可以与第三种单体聚合得三元共聚物; CO₂ 与环胺可以合成聚氨基甲酸酯; CO₂ 与芳二胺合成聚脲等。

以 CO₂ 为单体实现高分子合成的成果, 已成为高分子合成化学的重要成就之一。

17.16.4 Carnol 系统

设计 Carnol 系统的目的是大规模减少 CO₂ 向大气中的排放量。它由以下几部分组成:

- ① 回收净化燃煤电厂排放的 CO₂;
- ② 天然气在热解炉中分解为 H₂ 和碳素;
- ③ 将回收的 CO₂ 与热解炉的 H₂ 合成 CH₃OH;
- ④ 将 CH₃OH 作内燃机燃料用于交通运输。

由上可见, 该系统中碳元素被用了两次, 从而大大减少 CO₂ 排放。另外, 由于 CH₃OH 燃烧效率比油高 30%, 放 CO₂ 排放量将进一步下降。

该系统的关键技术是实现 H₂ 与 CO₂ 有效合成 CH₃OH, 其研究十分活跃, 关键是找寻高活性、高选择性的催化剂。Gatti^[38]利用 Ca/Pd/SiO₂ 催化剂, 使 C_{1-_∞} 选择性达 16.5%。许勇^[39]用 Cu-Zn/SiO₂ 催化剂, 在 280℃, 2MPa 下, 使 CH₃OH 选择性达 80.1%~91.27%。张俊忠^[40]用 Cu-Zn/SiO₂ 催化剂, 获得 CH₃OH 选择性为 85.46%。日本关西电力公司^[41]用 Cu-Zn-Al 氧化物催化剂, 在 247℃, 9MPa 和 100m³/h 流速中进行 CH₃OH 合成, CH₃OH 产率达 95%, 催化剂寿命预计为 2 年。

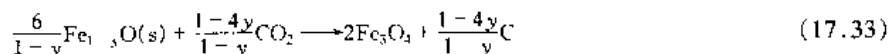
Carnol 系统还具有以下优点:

- ① 可利用现有的加油站供 CH₃OH;
- ② 保留耗巨资兴建的燃煤电厂;
- ③ CH₃OH 是清洁燃料, 污染物少;
- ④ 减少对石油的依赖;
- ⑤ 热解生成的碳可作商品出售;
- ⑥ 开发一条碳(化工的新原料)的路线。

17.16.5 其他

17.16.5.1 CO₂ 高温热解

Ehrensberger 等人^[42]利用太阳能将廉价 CO₂ 热解为有用的碳, 实现 CO₂ 再资源化, 反应为:



其中 $0 < y < 0.1$, 总反应: $\text{CO}_2 = \text{C} + \text{O}_2$ 。反应 (17.33) 的 ΔG^θ 与 ΔH^θ 在 27~527℃ 间为负值。反应 (17.34) 为吸热反应, 在 1927℃ 时, $\Delta G^\theta = 0$, 利用高度集中的太阳能可使此反应顺利进行, 能量利用率达 62%。

17.16.5.2 CO₂ 的催化分解

Yamamoto 等人^[43-45]利用负载 Ni 的缺氧铁酸盐 ($\text{Ni}(\text{II})/\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$, δ 表示缺氧度), 并用 Rh、Pt、Ce 等盐浸渍, 用 H₂ 活化后可将 CO₂ 分解为 C 和 O₂, 其活性顺序为: Ce < Pt < Rh。

17.16.5.3 CO₂ 转化为 CH₄

以色列 Ruben^[46]开发一种在溶液中将太阳光使 CO₂ 还原为 CH₄ 的技术。用三乙醇胺为电子给予体, 三联吡啶钌(II)或 Ru(bpy)₃²⁺ 的碱性液为电子接受体, 胶态 Ru 为催化剂, 在 $p_{\text{CO}_2} = 100\text{kPa}$ 下, 光照时, 生成 CH₄, 这是一种贮存太阳能的方法。

17.16.5.4 scCO₂ 作化学反应溶剂

由于 scCO₂ 价廉无毒, 且具有特殊的溶解度性能和高效的传质传热特性, 可广泛用于均相催化^[47], 多相催化^[48]和高分子聚合^[49]中作为绿色的反应溶剂。

总之利用 CO₂ 作为新的碳源, 开发绿色合成工艺已引起普遍关注。综合利用 CO₂ 并使之转化为附加价值较高的化工产品, 不仅为碳化学工业提供了廉价易得的原料, 开辟了一条极为重要的非石油原料化学工业路线, 而且在减轻全球温室效应方面 also 具有重要的生态与社会意义。

参 考 文 献

- Goldstein R A. Water, Air and Soil Pollution. 1985, 26: 327~329
- Darkwa K, Callaghan P W O. Proc Inst Mech Engin. Part A. J Power and Energy. 1996, 210 (NOA1): 1~14
- Summerfield I R, Goldthorpe S H. Proc Inst Mech Engin. Part A. J Power and Energy. 1993, 207, (NOA2): 81~88
- Kizlink J, Pastucha I. Collect Czech Chem Commun. 1995, 60: 687~689
- Fang S, Fujimoto K. Appl Catal A: General. 1996, 142: L1~L3
- 江琦. CN 1131660A. 1996
- Ball P, Fulmann H. Mol Chem. 1984, 1: 95~97
- Aresta M, Quarante E. CHEMTECH. 1997, 3: 32~40
- Aresta M, Quarante E. J. Mol. Catal. 1987, 41: 355~357
- Aresta M, Tommasi I. Inorg Chem. 1996, 35: 4254~4257
- Aresta M, Tommasi I. J Organomet Chem. 1994, 476: 13~14
- Aresta M, Quarante E. Tetrahedron. 1992, 48: 1515~1518
- Aresta M, Quarante E. J Organomet Chem. 1995, 488: 211~213
- Kapusta S, Hackeman J. J Electrochem Soc. 1983, 130: 607~609
- Russell P G. J Electrochem Soc. 1977, 124: 1329~1331
- Cook R L. J Electrochem Soc. 1988, 135: 1470~1473
- 邱生鲁. 应用电化学. 武汉: 华中理工大学出版社, 1994
- Bulhoes L O. J Electrochem Soc. 1988, 248: 159~161
- Grinberg V A, Mazin V M. Russian Journal of Electrochemistry. 1998, 34(3): 223~225
- Nakagawa S. J Electrochem Soc. 1991, 308: 339~341
- Jessop P G. Top Catal. 1998, 5: 95~103
- Jessop P G, Hsiao Y. J. Am Chem Soc. 1996, 118: 344~355
- Jessop P G, Hsiao Y. J Am. Chem Soc. 1994, 116: 8851~8852
- Jessop P G, Ikariya T. Chem Rev. 1999, 99 (2): 475~483
- Banister J A, Lee P D. Organometallics. 1995, 14: 3876~3885
- Isuni Y, Kurakata H. J Catal. 1998, 175: 236~244
- Kurakata H, Isumi Y. Chem Commun. 1996 389~390

- 28 徐允伉, 王倩. 天然气化工. 1995, 20 (5): 6~10
- 29 孟宪波, 黄友梅. 天然气化工. 1995, 20 (5): 21~24
- 30 钱延龙. 有机金属化学进展. 北京: 化学工业出版社. 1987 259~279
- 31 Rokicki A. J Macromol Sci Rew Macromol Chem. 1981, C 21: 135~138
- 32 Aida T. Macromolecules. 1986, 19: 8~10
- 33 Chen X H. Macromolecules. 1991, 24: 5305~5305
- 34 陈立班. 高分子通报. 1991, 1: 46~47
- 35 Steinberg M. CHEMTECH. 1999, 1: 31~36
- 36 Steinberg M. Dong Y. USP 5 767 165. 1998
- 37 Steinberg M. Energy Conversion Suppl. 1997, 38: 5423~5454
- 38 Gatti A, Prins R. J Catal. 1998, 175 (2): 302~311
- 39 许勇, 江仁. 天然气化工. 1993, 19 (4): 510~512
- 40 张俊忠. 分子催化. 1994, 8 (1): 76~78
- 41 [日]关西电力, The Catalyst Review New Letter. 1996, 11: 10~11
- 42 Ehrensberger K, Steinfeld A. Ind Eng Chem Rev. 1997, 36: 645~648
- 43 Yamamoto Y, Tsuji M. Appl Catal A: General. 1996, 142: 31~43
- 44 Nishizawa K, Yamamoto Y. J Chem Soc Faraday Trans. 1992, 98: 1771~1773
- 45 Tabata M, Yamamoto Y. J Chem Soc. 1994, 90: 1171~1173
- 46 George B K. Applied Chemistry, Yearbook of Science and the Future Year in Review. 1981~1992
- 347 Jessop P G, Ikariya T. Chem Rev. 1999, 99 (2): 475~494
- 48 Baiker A. Chem Rev. 1999, 99 (2): 453~474
- 49 Kendall J L, Canelas D A. Chem Rev. 1999, 99: 543~563

17.17 烯烃/链烷烃分离工艺进展

低温蒸馏广泛用于轻烯烃/链烷烃的分离^[1,2]。此法需要低温和高压, 能耗较高。据美国能源部估算, 每年在烯烃/链烷烃混合物分离过程中需耗费 $1.3 \times 10^{14} \text{ kJ}$ 的能量^[3]。而且, 烯烃工厂的大部分投资主要用于蒸馏塔的构建, 这种大量投入与高操作费用, 促进人们开发新的分离工艺, 已在吸收分离、吸附分离、膜分离和萃取蒸馏等方面取得重要进展。

17.17.1 吸收分离法

17.17.1.1 物理吸收法

用贫油吸收法可从含轻烯烃混合物中回收烯烃, 工艺见图 17.65。此法已用于从聚乙烯工厂排放气中回收乙烯^[4]。贫油为 C_5+ , 产物纯度高 (见表 17.68)。

表 17.68 贫油吸收法中原料与产物组成

组 分	原料组成, %	产物, %	组 分	原料组成, %	产物, %	组 分	原料组成, %	产物, %
H_2	2.5	0.0	C_2H_4	57.5	99.0	较重烯烃	0.5	0.0
N_2	37.5	0.0	C_2H_6	1.0	0.5	较重烷烃	0.5	0.0
CH_4	0.5	0.5						

17.17.1.2 化学吸收法

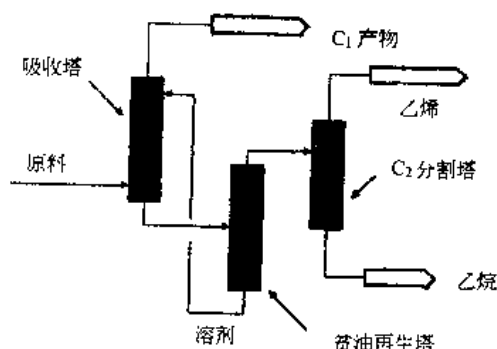


图 17.65 贫油吸收法分离烯烃与烷烃

化学吸收工艺的原理是基于利用一些过渡金属与烯烃之间生成电子给予体/接受体的可逆 π -配合作用, 从原料混合物中选择性吸收烯烃, 从而实现在烯烃与烷烃分离。这些金属盐溶液必须具有以下性质^[5,6]: a. 对烯烃有较大的吸收容量和较高的选择性; b. 通过改变温度与压力, 就可使配合反应逆向进行, 分离工艺经济易行; c. 配合反应速率快, 去配合反应亦快; d. 溶液中不产生导致金属盐损失的不可逆副反应。

烯烃与金属 π -配合物可在水溶液或非水介质中形成, 其生成趋势取决于以下因素^[7]:

① 金属盐的溶解度、离解度, 它们影响溶液对烯烃吸收能力;

② 溶剂的结构与极性, 它影响烯烃和金属盐的溶解度以

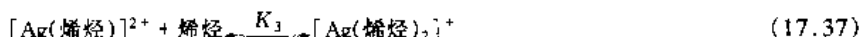
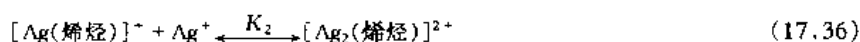
及盐的离解度,最终影响配合作用;

- ③ 金属盐的浓度,它影响溶液对烯烃吸收能力和选择性;
- ④ 烯烃的性质、分子量、空间障碍影响配合物的稳定性;
- ⑤ 添加剂的加入会影响烯烃-金属,溶剂-金属间相互作用;
- ⑥ 升高温度不利于放热的配合反应,提高压力可增加溶液的烯烃摩尔吸收能力。

由于 Ag^+ 、 Cu^+ 与烯烃发生配合作用,具有可逆性与价格较低特点,最适用于化学吸收工艺^[6]。其他过渡金属如 Pd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pt^{2+} 也与烯烃发生配合反应,但由于安全和价格因素尚未采用^[7]。

(1) 含 Ag^+ 的吸收液体系

文献[8]详细论述了 AgNO_3 水溶液对烯烃的吸收相平衡行为,在水溶液中, Ag^+ 与烯烃发生以下配合反应:



生成的配合物化学计量式与 Ag^+ 和烯烃浓度有关。在低盐浓度下,它有确定组成,在稀溶液中,反应(17.35)占优势。随 Ag^+ 浓度的提高, $[\text{Ag}_2(\text{烯烃})]^{2+}$ 会有所增加,但由于 K_2 值太小,而可忽略, $[\text{Ag}(\text{烯烃})_2]^+$ 在稀的 AgNO_3 溶液中不生成。图 17.66 表示 AgNO_3 和 AgBF_4 溶液中,银离子对乙烯的摩尔吸收能力^[9]。

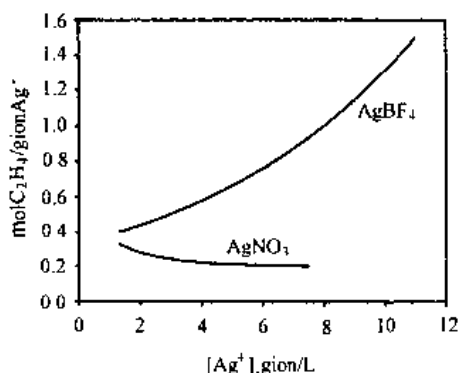


图 17.66 AgBF_4 和 AgNO_3 溶液的乙烯摩尔吸收

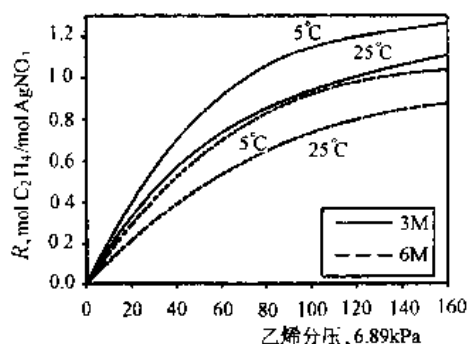


图 17.67 不同温度下, AgNO_3 溶液对乙烯的吸收能力

AgNO_3 和 AgBF_4 对乙烯的摩尔吸收能力与乙烯的分压呈 Langmuir 型关系^[6] (见图 17.67)。在低压区,吸收能力随分压线性增加,在高压区,吸收能力达到最大值,此等温曲线表示它是一个可逆配合作用。由图 17.67 可见,最大吸收能力随温度上升和 AgNO_3 浓度的增加而减少。此外,可以加入胺盐可增加 AgNO_3 溶液的对烯烃的吸收能力^[9]。为增加 AgNO_3 和 AgBF_4 溶液吸收能力,也可加入 HBF_4 以降低 Ag^+ 的溶剂化作用,增加其活度。

联合碳化物公司已发展出 AgNO_3 吸收烯烃新工艺 (图 17.68)^[10]。含 C_2H_4 的原料从填充吸收塔底输入,该塔操作压力为 1.65MPa、温度为 30~40℃。生成配合物的含烯烃溶液进入低压放气塔,用少量 C_2H_4 解析出少量 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 CO 和 CO_2 ,这些气体被压缩后再循环,回到原料气中。将含高纯 C_2H_4 的放气塔底部溶液输入有再沸器的解析/去配合塔,操作温度为 50℃,压力低于大气压,由吸收塔回收的热量用于再沸器,富溶剂又回到吸收塔,形成一个循环。

吸收过程中,若存在 H_2S 、 C_2H_2 、 CO_2 、 CO 和 H_2 等杂质,会产生不可逆反应,降低溶液吸收

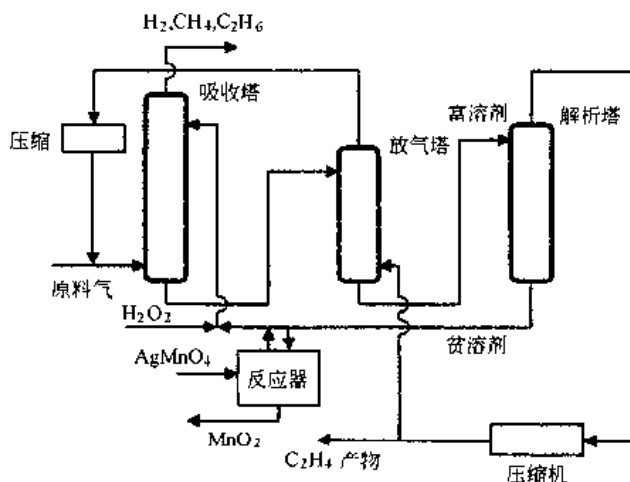


图 17.68 采用 AgNO_3 水溶液吸收烯烃的联合碳化物工艺

能力。如 H_2 还原 Ag^+ 为 Ag 、 H_2S 与 Ag^+ 反应生成沉淀， C_2H_2 与 Ag^+ 生成不稳定、易爆炸的 Ag_2C_2 。为此，原料气需进行纯化处理，使 C_2H_2 降至 10^{-6} ，并加入 H_2O_2/HNO_3 、 $AgMnO_4$ 等试剂处理。

(2) 含 Cu^+ 的吸收液体系

文献 [6] 首次进行了 Cu^+ 与乙烯配合反应的研究，利用乙酸亚铜氨吸收合成橡胶厂的丁二烯。ICI 公司用乙醇胺-亚硝酸铜作吸收液，从含 C_2H_4 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_6 、 H_2 等混合气体中回收乙烯^[11]，吸收塔压力为 2900kPa，温度为 20℃，解析塔压力为 40kPa，温度为 50℃。每升溶液可吸收 19L 的乙烯，但也可吸收 36L 的 CO 。

也研究非水介质铜吸收液体系，Iannco 化学品公司利用 $CuAlCl_4$ -甲苯溶液的 COSORS 过程可回收纯度为 99.5% 的 CO ，并从含 21% C_2H_4 、76% N_2 和 3% CO 混合气中回收 99% 的 C_2H_4 ，纯度达 99.97%（摩尔分数）。

Walker^[12]用 $CuAl(CN)Cl_3$ -芳烃溶剂可逆配合乙烯、丙烯、 CO 和乙炔，该溶液在室温与大气压下，可溶解大量的不饱和烃与 CO ，与 $CuAlCl_4$ -芳烃相似，有较快的气-液传质和良好传热特性。

用三氟醋酸亚铜($CuTFA$)-甲苯溶液，可以从含 12% 乙烯炼厂气中分离 C_2H_4 ，回收率为 96%，纯度为 99.5%^[13]。当然，原料气中 H_2S 、 CO 必须预先去除。

利用二酮酸亚铜- α -甲基苯乙烯吸收液回收烯烃时，对乙烯/乙烷和丙烯/丙烷体系分离因子分别为 17/1 和 10/1^[14]。此外，也进行丙酸亚铜、丁酸亚铜、 $CuAlCH_3Cl_3$ 、 $CuAlC_2H_5Cl_3$ ^[15] 等非水体系烯烃配合作用的研究。

银与铜吸收体系各有优缺点，银吸收液价格较高，但它对 CO 吸收较少，烯烃吸收容量比铜大 8 倍（乙烯）和 38 倍（丙烯）。目前铜系研究较多，主要解决 Cu^+ 歧化和与其他气相杂质产生不可逆反应等问题。

17.17.2 吸附分离法

17.17.2.1 物理吸附法

用分子筛可分离烯烃/链烷烃。Shu 等^[16]利用 13X 分子筛与气相混合物吸附平衡后，再用变温逐步脱附 (VTSD) 分离丙烯/丙烷。实验证实，丙烯浓度小于 25% 的混合物时，分离有利。文献 [17] 用 5A 和 13A 分子筛的 VTSD 分离丙烯/丙烷，吸附温度 25℃，压力 100kPa，脱附温度为 50~60℃，可获 85% 丙烯。该法能耗较低，但投资较大。若将吸附与蒸馏相结合，可取两者之长。

用离子交换的分子筛可有效分离烯烃/链烷烃。如用 K、Ba、Mg 离子交换沸石，用于分离时，100g 吸附剂可吸附乙烯 3.8g（对 K）、4.8g（对 Ba）和 5.4g（对 Mg）。UOP 公司的“Olex”过程^[19]用移动床吸附技术，烯烃回收率达 99.7%，纯度达 99.6%。

17.17.2.2 化学吸附法

化学吸附原理与化学吸收法相似，基于 Ag^+ 、 Cu^+ 与烯烃的配合作用。含伯胺、仲胺基的聚苯乙烯树脂用 $CuCl$ 溶液浸渍^[19]，可在 20℃、100kPa 下吸附乙烯，吸附量为 2.2g/100g 树脂，在 80℃ 和 1.5kPa 下脱附，乙烯/乙烷的分离因子为 5.9/1。若用 $AgAlCl_4$ 处理，则在 100kPa、20℃ 下，吸附量为 5.3g/100g 吸附剂。

用 Cu^+ /C 吸附剂，可在 20℃、100kPa 下，从 10% N_2 和 90% C_2H_4 中吸附乙烯，在 100kPa、100℃ 下脱附。

钠 Y 沸石用 $Cu(NO_3)_2$ 浸渍，生成 Cu-Y 沸石，在 CO 存在下加热，生成 Cu^+ ，20℃、100kPa 下，乙烯/甲烷分离因子为 217/1，乙烯/乙烷分离因子为 2.8/1。

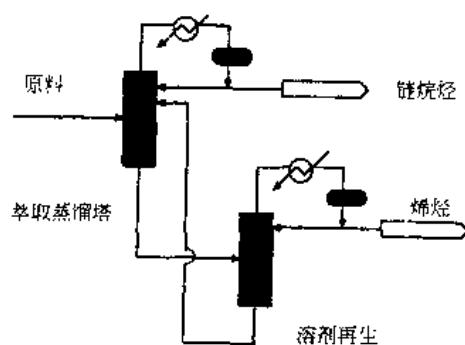


图 17.69 萃取蒸馏工艺

17.17.3 萃取蒸馏

萃取蒸馏工艺见图 17.69。溶剂从原料气入口上方进入，塔顶产物回流以减少馏出物中的溶剂量。文献 [5] 用吗啉衍生物作溶剂，分离正丁烷/2-丁烯，可回收 2-丁烯 99%，纯度 99%。此法也可用于丙烯/丙烷分离，该法成本主要取决于溶剂的价格。

17.17.4 膜分离法

利用含配合金属的有机膜可分离烯烃/烷烃。烯烃与膜中金属形成一可逆配合物，此配合物通过迁移，到膜另一边，并释放出烯烃，烯烃迁移速度取决于配合物的扩散速度，金属离子浓度等因素。

文献 [20] 用 Na^+ 、 Ag^+ 交换的全氟磺酸膜分离苯乙烯/乙基苯，分离因子为 8/1~36/1。用 Ag^+ 交换的聚苯醚膜可分离乙烯/乙烷，分离因子为 288/1^[21]。用浸 Ag^+

的乙酸纤维素膜可以 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_2H_4 三混合气中回收 92% 的 C_2H_4 。

近来,也开展利用 Cu^+ 或 Ag^+ 负载在沸石、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 、活性炭等材料上进行膜分离研究^[22-25]。

工业上,若要从乙烯/乙烷(80/20 Vol%)混合气中,分离出纯度为 99.95%~99.96% (体积分数)的乙烯,膜的分离因子要达 100~1000。因此膜分离仍需进行大量研究。

烯烃/链烷烃的低温蒸馏工艺已沿用数十年,是化工与石化工业中最重要和最昂贵的分离操作。目前开发的替代分离技术有物理吸收法、化学吸收法、吸附分离法、萃取蒸馏法和膜分离法。其中,最有发展前途的是利用 π -配合作用的化学吸收法。该法将气体混合物与含有某些过渡金属(Ag^+ 或 Cu^+)的第二相相接触,利用比 Van der Waals 力更强的配合键作用,达到烯烃高容量高选择性吸收目的,虽然化学吸收法已成功建立了一些工业化装置,但仍要进一步研究改进与完善工艺。与 π -配合作用相关的化学吸附法、膜分离法分离因子高,能耗低,但尚未工业化,处于开发阶段。

分离工艺发展是开发复合分离技术,将蒸馏与吸附相结合将是发展方向之一。众所周知,蒸馏因设备简单,可连续操作,处理能力大和工艺成熟而广泛使用,但它能耗高。而吸附法分离因子高,产品纯度高和能耗低,适用于那些相对挥发度相近的混合物分离,但存在吸附剂用量大,操作不连续等缺点,若将吸附与蒸馏结合成吸附蒸馏^[26],则可取长补短,在同一塔内进行吸附与蒸馏,提高了分离因子,又能强化脱附,达到连续操作和低能耗目的,烯烃/烷烃分离若采用此类新技术将会建立更高效的分离新工艺。

参 考 文 献

- 1 Stobaugh R B. Hydrocarbon Process Pet Refin. 1966, 45 (10): 188~190
- 2 Tucker W P. Oil Gas J. 1959, 57 (3): 94~99
- 3 Humphrey J L, Seibert A F. Separations Technologies Advances and Priorities. New York. U. S. Department of Energy Report 12920~1, 1991. 25~40
- 4 Fatemizadeh A, Nolley E. Ethylene Recovery from Polyethylene Plant Vent Streams. Presented at the National AIChE Meeting. Orlando, FL. 1990. 1~20
- 5 Eldridge R B. Ind Eng Chem Res. 1993, 32: 2208~2212
- 6 Keller G E, Marcinkowsky A E. Olefin Recovery and Purification Via Silver Complexation. Separation and Purification Technology. Li N N Eds. New York: Marcel Dekker, 1992, Chapter 3. 42~82
- 7 Harberhold M. Metal π -complexes. Part I: General Survey. New York: Elsevier, 1972, Vol II. 1~45
- 8 Harberhold M. Metal π -complexes. Part II: Specific Aspects. New York: Elsevier, 1974, Vol II. 1~36
- 9 Baker B B. Inorg Chem. 1964, 3: 200~202
- 10 Safarik D J, Eldridge R B. Ind Eng Chem Res. 1998, 37: 2571~2581
- 11 Miller S A. Ethylene and Its Industrial Derivatives. London Ernest Benn Limited, 1969. 40~62
- 12 Walker D G. Cuprous Aluminum Cyano Trichloride ($\text{CuAl}(\text{CN})\text{Cl}_3$): Its Preparation and Use for the Reversible complexing of Unsaturated Ligands. U. S. P, 4, 545, 966. 1985
- 13 Gutierrez A P. ESEP, a Process for the Recovery of Ethylene, Anaheim. Presented at the 175th National Meeting of the American Chemical Society, C A, March. 1978, 12~17
- 14 Ho W S, Doyle G. Ind Eng Chem Res. 1988, 27: 334~336
- 15 Kroll W R. U S P 3 868, 398. 1975
- 16 Shu C M, Kulvaranon S. Sep Technol. 1990, 1: 18~28
- 17 Kulvaranon S, Findley M E. Ind Chem Eng Res. 1990, 29: 106~108
- 18 Tajbl D G, Kanofsky J S. Energy Process, /Can. 1980, 72 (5): 61~63
- 19 Hirai H, Kurima K, Polym Mater Sci Eng. 1986, 55: 464~468
- 20 Koval C A, Noble R D. Ind Eng Chem Res. 1989, 28: 1020~1023
- 21 Leblanc O H, Ward W J. J Member Sci. 1980, 6: 339~343
- 22 Yang R T. AIChE J. 1995, 40 (3): 509~517
- 23 Li Y A, Wang Y. Ind Eng Chem Res. 1999, 38: 2292~2295
- 24 Teramoto M, Matsuyama H. J Chem Eng Jpn. 1986, 19: 419~421
- 25 Antonio M R, Tsou D T. Ind Eng Chem Res. 1993, 32: 273~276
- 26 邱生鲁, 现代精细化工. 北京: 科学技术文献出版社, 1997

17.18 CH_4 转化为 CH_3OH 作运输燃料的系统

由化石燃料燃烧排放的 CO_2 对全球生态环境、经济发展、人类健康和生活质量将产生深远影响^[1]。将 CO_2 储存在地下和海洋中^[2], 或开发利用 CO_2 新途径, 均可减少大气中 CO_2 的浓度。更为积极的措施是改

变能源消费结构, 提高能源利用率。本节论述利用 CH_4 转化为 CH_3OH , 建立 CH_3OH 运输燃料的系统, 作为大规模减少 CO_2 排放的重要途径。

17.18.1 CH_4 转化为 CH_3OH 作运输燃料的系统

CH_4 转化为 CH_3OH 作运输燃料的系统见图 17.70 所示。

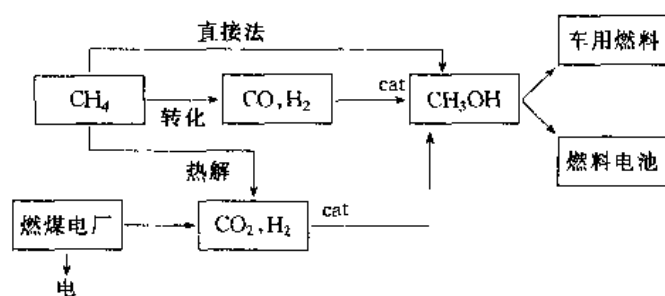


图 17.70 CH_4 转化为 CH_3OH 作运输燃料系统图

该系统由以下几部分组成:

- ① CH_4 转化为合成气后经催化合成 CH_3OH ;
- ② CH_4 直接转化为 CH_3OH ;
- ③ 从燃煤电厂回收 CO_2 , 再与 CH_4 热解炉产生的 H_2 合成 CH_3OH 的 Carnol 系统^[3~7];
- ④ CH_3OH 直接作内燃机燃料或通过燃料电池以驱动车辆 (CH_4 直接驱动汽车不在讨论范围内)。

本系统有以下优点:

- ① CH_3OH 是清洁燃料、污染物排放少;
- ② 由于 CH_3OH 在燃料电池和内燃机内热效率高, 因而排放的 CO_2 大为减少, 仅按 Carnol 子系统估算, 碳元素用了两次, 减少 CO_2 排放达 45%;
- ③ 可利用现有加油站供给 CH_3OH ;
- ④ 保留了耗费巨资兴建的燃煤电厂;
- ⑤ 减少对石油的依赖;
- ⑥ 热解炉中的副产物碳可作土地改良剂和其他材料。

为了建立高效的 CH_4 转化为 CH_3OH 作运输燃料的系统, 必须解决一些关键技术, 目前已取得重大进展。

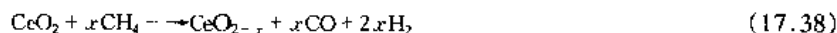
17.18.2 合成 CH_3OH 新技术

17.18.2.1 由 CH_4 制备合成气的新工艺

利用 CH_4 合成 CH_3OH 的蒸气重整法存在以下缺陷: 反应温度高, 需耐高温合金材料; 能耗大, 合成气生产与合成 CH_3OH 的压缩功耗占总成本 70%; 操作弹性小; H_2/CO 比过高不利于 CH_3OH 的合成。针对此, 近年来在利用 CH_4 制合成气方面的研究十分活跃, 取得了可喜进展。

(1) CH_4 的 CeO_2 晶格氧化^[8,9]

CH_4 通过 CeO_2 床, 与 CeO_2 中晶格氧反应:



生成的 CO 和 H_2 可用于 CH_3OH 和费-托合成。被还原的铈氧化物 CeO_{2-x} 可通过与 CO_2 或 H_2O 反应而恢复原态:



产生纯 CO 或 H_2 , 它们也可用于 CH_3OH 的合成或工业上羰基化与加氢反应。从热力学考虑式 (17.38) 在 $>600^\circ\text{C}$ 下有利, 而反应 (17.39)、(17.40) 则在 $<700^\circ\text{C}$ 热力学有利, 通常选择 600°C 为反应温度, 加入铂黑或钯黑可加速第一步反应。研究显示, 反应 (17.38) 中消耗的氧不是表面氧, 而是 CeO_2 中的晶格氧。

(2) CH_4 部分催化氧化

20 世纪 90 年代后, CH_4 部分催化氧化法取得了突破性进展, 其反应为:



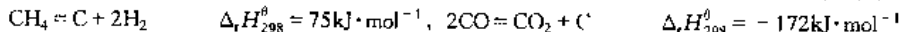
为放热反应。与蒸汽重整法比, 该反应速度快, 反应器体积小, 设计简单, 投资少。而且不用外加热系统, 能耗低。因此进行了广泛的研究。利用贵金属作催化剂活性高, 寿命长, 但价高。利用 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂^[10,11], 在 $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1.5 \sim 2.1$, 1000°C 下, 接触时间毫秒内, CH_4 转化率达 99%, H_2 的选择性为 89%~95%, CO 选择性为 91%~94%。工业上还是选择镍催化剂。用 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂, 在 $400 \sim 900^\circ\text{C}$, $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0.5 \sim 0.6$, CH_4 转化率达 100%, 利用 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 则转化率高且寿命长。 Ni/SiO_2 催化剂^[12~15]使 CH_4 转化率达 96%, CO 、 H_2 选择性分别为 93% 和 95%。部分氧化法主要问题是结焦影响催化剂寿命, 这方面还有很多工作要做。

(3) CH_4 用 CO_2 重整

CH_4 和 CO_2 均为温室气体, 又同时存在天然气中, 两者价廉, 故利用 CO_2 重整 CH_4 不仅有经济价值, 而且有重大环境意义, 已成为一个热门研究领域。重整反应为:



已研究钨族 (Fe 、 Ni 、 Co 、 Rh 、 Pd 、 Pt 、 Ir) 负载催化剂^[16-18], 其中贵金属结焦少, 但价高, 不利于工业生产。大量研究集中于镍催化剂^[19-21]。如 Ni /活性炭、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Ni/SiO_2 、 Ni/MgO 、 $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ 、 Ni/CeO_2 、 Ni /沸石等。试验表明: $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ 、 Ni/MgO 的 CH_4 转化率高, 分别为 83.7%、81.9% 和 70.9%, 而且寿命较长。影响催化剂失活的因素主要是结焦和金属烧结, 结焦反应为:



可采用以下几种方法防止结焦: ①使催化剂硫钝化^[22], ②选择合适载体, TiO_2 、 CeO_2 、 MgO 均有抗结焦性, ③加入促进剂^[18], 如加入 Na_2O 、 MgO 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 CaO , 其中 Na_2O 最好, ④改变反应条件, 如反应温度, 镍负载量和 CO_2/CH_4 比。

稀土氧化物和碱土金属氧化物改性 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂^[23,24] 具有高的活性、选择性、抗结焦性和稳定性。在 850°C 下, 连续使用 300h, 其合成气含量一直为 95.5%。 CO_2 重整 CH_4 的发展方向是: 对载体进一步改性, 使其比表面、强度与镍相互作用程度得到优化, 并利用纳米材料作载体。

(4) 组合重整

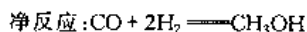
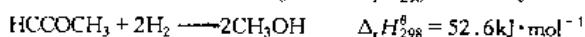
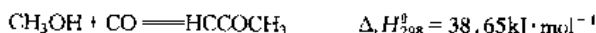
CH_4 、 CO_2 与 O_2 催化氧化重整是将 CO_2 、 CH_4 吸热反应与 O_2 、 CH_4 放热反应相结合, 充分利用自身能量, 反应自热进行, 总能耗降低, 并且制得符合 CH_3OH 合成的原料气, 又能利用氧化产生的 H_2O 缓解严重的结焦问题。利用 $\text{NiCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂^[25]。在 750°C 、 0.1MPa 、 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2 = 30/45/10/60$ (体积分数, %), CH_4 转化率 99.99%, CO_2 转化率 51.57%, H_2 选择性 86.1%, CO 选择性 97.78%, H_2 与 CO 收率分别为 86.09% 和 97.77%。利用 1% $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂也可使 CH_4 转化率达 83%~92%, CO_2 转化率达 83%~93%, H_2 和 CO 收率分别为 79%~91% 和 84%~89%。也发展了催化氧化与水蒸气重整的组合合成方法^[26,27]。

17.18.2.2 较低温度和压力下的 CH_3OH 合成

传统的 CH_3OH 合成中能源费用比重较大, 因此, 降低能耗是当务之急。首先是降低反应温度, 有利于热力学平衡, 然后是降低压力, 节省压缩功耗。今后的发展方向是实现在较低温度和压力下的 CH_3OH 合成。

(1) 液相低温合成法

Marchionna 等人^[28,29] 提出一新的 CH_3OH 合成方法, 先将 CH_3OH 羰基化, 生成甲酸甲酯, 然后将甲酸甲酯氢解。反应为:



用 $\text{Ni}(\text{CO})_4/\text{CH}_3\text{ONa}$ 均相催化剂, 在 $120 \sim 180^\circ\text{C}$ 、 2MPa 压力下, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, Ni 浓度 $0.02 \sim 0.04 \text{ mol/L}$, $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{Ni} = 10 \sim 20$, 四氢呋喃为溶剂, CH_3OH 选择性为 95%。其缺点是 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 易挥发且有毒。

利用 CuCl -碱性醇盐作催化剂, 其活性与选择性与 Ni 系相似且无毒。该催化剂需加入 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$ 才可形成均相。加入铜的醇盐可提高活性, 在 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 0.5MPa , $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, Cu 浓度 $0.01 \sim 0.2 \text{ mol/L}$, CH_3OH 选择性达 95%。用 Ru 黑则使选择性提高到 99%。强碱性树脂 (如 Ammerlyst A26) 作羰基化催化剂比 CH_3ONa 活性大 7 倍 (47°C), 单程转化率高, CH_3OH 不含水, 有工业化前景。

(2) 气相低温合成法

Gatti^[30] 研究了 $\text{X}/\text{Pd}/\text{SiO}_2$ 催化剂, 其中 X 为添加剂, 发现 Ca 最好。用 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 与 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 反应制得 $\text{Ca}/\text{Pd}/\text{SiO}_2$ 催化剂。在 180°C 、 2.5MPa 下, 由 H_2 、 CO 合成 CH_3OH 其 $C_{1-\infty} = [\text{CH}_3\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{O}]$ 选择性为 99%, 而 $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{CH}_3)_2\text{O} = 19.3 \sim 35.6$ 。

17.18.2.3 CH_4 直接转化为 CH_3OH

CH_4 直接转化为 CH_3OH 具有重要的经济价值。使天然气在高开井口, 进入管道之前, 就地转化为 CH_3OH , 可作为车辆燃料, 便于远距输送。

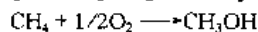
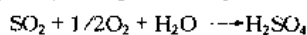
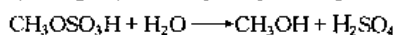
(1) CH_4 非催化氧化

因为 CH_3OH 中 $\text{C}-\text{H}$ 键比 CH_4 中 $\text{C}-\text{H}$ 键更弱, 故 CH_4 氧化产物比 CH_4 更易氧化, 生成 CO_2 , 从而减

少 CH_3OH 产率, 因而 CH_4 非催化氧化难度较大。Gesser 提出一控制氧化程度的方法, 在温度 $300 \sim 600^\circ\text{C}$, 压力的 $1.0 \sim 10.0\text{MPa}$, 时间 $2 \sim 1000\text{s}$ 内, 原料气中含氧 5% , 用玻璃内衬反应器, 获得 CH_3OH 选择生为 92.03% , 天然气转化率为 13.36% , 几乎无甲醛生成。

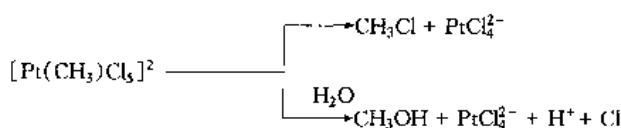
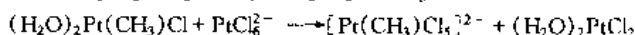
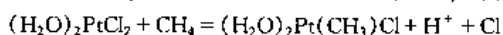
(2) CH_4 催化转化

Periana^[31]等在强酸介质中 ($100\% \text{H}_2\text{SO}_4$) 以 Hg^{II} 为催化剂使 CH_4 氧化为 CH_3OH , 反应为:



形成一个循环, 净反应为 CH_4 氧化为 CH_3OH , 在 180°C 、 3.5MPa 下, CH_4 转化率 50% , CH_3OH 一步收率达 43% 。

Shilov^[32]利用氯铂酸盐水溶液可使 CH_4 中 $\text{C}-\text{H}$ 活化, 实现将 CH_4 转化为 CH_3OH 的反应:



反应温度为 120°C , 据认为 $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 为活性催化物种。

Raja 等^[33]利用酞菁铁, 酞菁铜负载沸石上作催化剂, 以 O_2/TBHP 为氧化剂, 乙腈为溶剂, 在 0°C 下, 使 CH_4 氧化为 CH_3OH , 产率为 64% 。Koenig^[34]在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$, $3.0 \sim 6.0\text{MPa}$ 下, 用 Pt /石墨拉西环作催化剂, 用硫酸铁将 CH_4 氧化为 CH_3OH , 选择性为 92% 。Iwamoto^[35]用 $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ 催化剂, 在 550°C , 0.1MPa 下将 CH_4 、 N_2O 、 H_2O 反应, CH_3OH 选择为 79.6% 。利用 CuCl_2/Pd 催化剂, O_2 , CO 为氧化剂, 在三氟乙酸-水溶液中, 将 CH_4 氧化为 CH_3OH 。Wang^[36]利用磷酸铁为催化剂, $\text{O}_2\text{-H}_2$ 混合气使 CH_4 氧化, CH_3OH 选择性为 26.9% , HCHO 选择性为 67.5% , 但 CH_4 转化率极低。

17.18.2.4 CO_2 加氢合成 CH_3OH

Gatti^[30]利用 $\text{X}/\text{Pd}/\text{SiO}_2$ 催化剂, X 为 Ca 、 Sr 、 Mn 、 La 时有较好的催化活性。当 $\text{Ca}/\text{Pd} = 2$ 时, $\text{C}_{1\text{-}m\text{-}o}$ 选择性为 16.5% , CO 选择性为 83.3% 。迟亚武^[37]利用超细 CuO-ZnO-SiO_2 为催化剂, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, 在 3MPa , $235 \sim 275^\circ\text{C}$ 下, CH_3OH 选择性为 $62\% \sim 69\%$ 。

许勇^[38]用 $\text{Cu-Zn}/\text{SiO}_2$ 为催化剂, 在 280°C , 2MPa 下, CH_3OH 选择性达 59.96% , 用 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂^[39]常压下, CH_3OH 达 $80.1\% \sim 91.27\%$ 。

朱毅青^[40]利用超细 $\text{CuO-ZnO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂, 在 240°C , 2MPa 下, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3.0$, CH_3OH 选择性为 90.33% , 产率达 11.68% 。日本关西电力公司^[41]利用 Cu-Zn-Al 氧化物作催化剂, 在 247°C 、 9MPa 和 $100\text{m}^3/\text{h}$ 流速中进行 CH_3OH 合成试验, CH_3OH 产率高达 95% , 催化剂寿命预计为 2 年。

17.18.3 CH_3OH 作车用燃料

17.18.3.1 CH_3OH 直接作车用燃料^[42]

CH_3OH 分子中, 氧的质量占一半, 故它的燃烧热仅为汽油的 $1/2$ 。但是两者热效率不同, 每升 CH_3OH 能行驶的里程是汽油的 80% , 按相同里程计算, 1.3L CH_3OH 相当于 1L 汽油。

CH_3OH 在高温下裂解为 H_2 和 CO , 它们的燃烧热总和比 CH_3OH 燃烧热高 22% 。 CH_3OH 作车用燃料要解决腐蚀、机械磨损和冷起动等问题。

17.18.3.2 CH_3OH 催化气化作燃料

利用铜基或锌基催化剂使 CH_3OH 催化分解为 H_2 和 CO 作燃料。由于利用了汽缸废热及提高了压缩比, 从而提高了 CH_3OH 燃烧效率。赛车均用 CH_3OH 作燃料, $1\text{LCH}_3\text{OH}$ 比 1L 汽油行驶里程多 $20\% \sim 30\%$ 。

此外, CH_3OH 还可与汽油、柴油混合作燃料, CH_3OH 合成 MTBE 作汽油添加剂和 Mobil 法由 CH_3OH 合成汽油等。

17.18.3.3 CH_3OH 作燃料电池燃料

燃料电池因不受卡诺循环限制, 能量转换效率高, 又是“零排放”动力源, 是汽车动力的主要发展方向。目前燃料电池实际效率已达 $40\% \sim 60\%$, 是汽车内燃机的 2.5 倍^[3], 因而节约大量燃料, 从而使 CO_2 排放量大为降低。

燃料电池常用 H_2 为燃料^[43], 但因 H_2 在贮运上不便, 使用成本高, 故用 CH_3OH 作燃料。

(1) 直接甲醇燃料电池^[44,45]

直接甲醇燃料电池是使 CH_3OH 与 H_2O 在阳极上发生电化学反应, 生成 CO_2 、 H^+ 和 e^- , H^+ 通过质子交换膜迁至阴极, 并与 O_2 反应生成 H_2O 。端电压为 0.6~0.7V, 功率可达 500~600mW/cm², 是一类很有发展前途的燃料电池。

(2) 间接甲醇燃料电池

间接甲醇燃料电池系将 CH_3OH 转化为 H_2 , 再用作燃料电池燃料。

① 水蒸气重整^[46] 利用 Ni/Al_2O_3 为催化剂, 在 250℃ 下, 控制 $H_2O/CH_3OH=2$, 可获 70%~75% 高浓度的 H_2 , 该系统启动慢, 需外部热源。

② 部分催化氧化^[47-49] 用 Pd/ZnO 为催化剂, 在 232~270℃ 下, 控制 $O_2/CH_3OH=0.3\sim0.5$, 可使 CH_3OH 转化率达 70%, H_2 的选择性达 96%。该系统体积小, 不用外部热源, 启动快。

随着世界经济的发展, 人口的增加 (已达 60 亿) 和人民生活水平的提高, 对能源的需求将更大, 会产生更多的温室气体, 由此, 引起的地表温度进一步上升, 并造成以下次生影响:

① 需要更多的电力用于空调制冷;

② 诱发厄尔尼诺灾害, 引发丛林大火;

③ 环境温度的上升将使卡诺循环的低温热源温度上升, 从而减少能量转换效率, 工业部门将不得不花费更多的燃料;

④ 地表温度上升将使水稻田、沼泽地放出更多的 CH_4 (CH_4 对温室效应贡献为 15%) 和有可能减少海洋对 CO_2 吸收能力, 这些因素均会导致温室气体排放加剧, 依此下去, 将会达到一个临界点, 形成一恶性循环, 控制温室气体浓度将变得更困难, 并付出巨大的代价。因此, 当务之急是从现代起, 全球尽快达成共识, 并把一些协议纲领落实到行动中, 而天然气转化为甲醇作汽车燃料系统将为减少温室气体排放提供一理想途径。

参 考 文 献

- 1 Darkwa K, Callaghan P W O. Energy Usage and Environmental Pollution in the United Kingdom: Which Sector Dominates? Proc. Inst. Mech. Engrs, Part A. J Power and Energy. 1996, 210 NOA1: 1~14
- 2 Summerfield I R, Goldthorpe S H, Proc. Inst. Mech. Engrs, Part A, J. Power and Energy. 1993, 207 (A2): 81~88
- 3 Steinberg M, Efficient Natural Gas Technologies: A Response to Global Warming, CHEMTECH. 1999, 29 (1): 31~36
- 4 Steinberg M, Co-Processing Coal and Natural Gas by Hynol Process for Enhanced Methanol Production and Reduced CO_2 Emissions. Proc. Int. Tech. Conf. Coal Util Fuel Syst. 1996, 21 st, 809~820
- 5 Steinberg M, Carnol System for CH_3OH Production and CO_2 Mitigation from Coal Fired Power Plants and the Transportation Sector, Proc. Int. Tech. Conf. Coal. Util. Fuel Syst. 1996, 21 st, 802~820
- 6 Steinberg M, Application to CH_3OH Synthesis by Reacting the Hydrogen with CO_2 Recovered from Coal Burning Power Plant Stack Gases Can Significantly Reduce CO_2 from the Utility and Transportation Sectors, Int. J. Hydrogen. Energy. 1998, 23 (6): 419~425
- 7 Steinberg M, Dong Y, Method for Converting Natural Gas and CO_2 to Methanol and Reducing CO_2 Emission. U. S. P. 5, 767, 165 (1998)
- 8 Otsuka K, Sunada E, The Production of Synthesis Gas by the Redox of CeO_2 , Stud. Surf. Sci. Catal. 1997, 107: 531~556
- 9 Otsuka K, Wang Y, Yamanaka I, Direct Partial Oxidation of CH_4 to Synthesis Gas by CeO_2 , J. Catal. 1998, 175 (2): 152~160
- 10 Tornaiainen P M, Chu. X, Schmidt C D, Comparison of Monolith-supported Metals for the Direct Oxidation of CH_4 to Syn-gas, J. Catal. 1994, 146 (1): 1~10
- 11 Bharadwaj S S, Schmidt L D, Synthesis Gas Formation by Catalytic Oxidation of CH_4 in Fluidized Bed Reactors, J. Catal. 1994, 146 (1): 11~21
- 12 Michael D D, Lunsford J H, Partial Oxidation of CH_4 to CO and H_2 over Ni/Al_2O_3 Catalysts, J. Catal. 1991, 132: 117~127
- 13 Hu Y H, Ruckenstein E, Transient Kinetic Studies of Partial Oxidation of CH_4 , J. Catal. 1996, 158: 260~264
- 14 Tsipouriari V A, Zhang Z, Catalytic Partial Oxidation of CH_4 to Syngas over Ni-Based Catalysts, J. Catal. 1998, 179: 283~291
- 15 Marnasidou K G, Vasulos I A, Catalytic Partial Oxidation of CH_4 to Syngas in Pilot-plant Scale Spouted-bed Reactor, Chem, Eng. Sci. 1999, 54: 3691~3699

- 16 Michael F M, Wilhelm F M, CO₂ Reforming of CH₄ on Supported Rh and Ir Catalysts, *J. Catal.* 1996, 164: 122~130
- 17 Zhang Z L, Verykios X E, Reforming of CH₄ with CO₂ to Syngas over Supported Rh Catalysts, *J. Catal.* 1996, 156: 51~63
- 18 Lu G Q, Wang S, Ni-based Catalysts for CO₂ Reforming of CH₄, *CHEMTECH.* 1999, 29 (1): 37~43
- 19 Wang S, Lu G Q M, CO₂ Reforming of CH₄ on Ni Catalysts, *Appl. Catal. B* 1998, 16 (3): 269~277
- 20 Wang S, Lu G Q M, Reforming of CH₄ Reforming Reaction with CO₂ over Ni/SiO₂ Catalysts, *J. Catal.* 1996, 161: 409~422
- 21 Kroll V C H, Swaan H M, CH₄ Reforming Reaction with CO₂ over Ni/SiO₂ Catalysts, *J. Catal.* 1996, 161: 409~422
- 22 Dibbern H C, Olesen P, Make Low H₂/CO Syngas Using Sulfur Passivated Reforming, *Hydrocarbon Process.* 1986, 65: 71~73
- 23 徐恒冰, 范业梅. 天然气和二氧化碳转化制合成气的研究. 天然气化工. 1995, 20 (2): 1~5
- 24 师江都, 张建炎. CH₄、CO₂ 与 O₂ 制合成气的研究现状与评述. 天然气化工. 1995, 20 (2): 35~41
- 25 纪红兵, 宋一兵. CH₄、CO₂ 与 O₂ 催化氧化重整制合成气. 天然气化工. 1996, 21 (6): 9~11
- 26 Choudhary V R, Uphade B S, Simultaneous Steam and CO₂ Reforming of CH₄ to Syngas over NiO/MgO/SA-5205 in Presence and Absence of Oxygen, *Appl. Catal. A: General.* 1998, 168 (1): 33~46
- 27 Pena M A, Gomez J P, Fierro J L G, New Catalytic Routes for Syngas and H₂ Production, *Appl. Catal. A: General.* 1996, 144: 7~57
- 28 Marchionni M, Lami M, New Process for CH₃OH Synthesis with High Conversion Per Pass, *Chim. Ind.* 1996, 78 (8): 965~970
- 29 Marchionni M, Lami M, Synthesizing CH₃OH at Lower Temperature, *CHEMTECH.* 1997, 27 (4): 27~32
- 30 Gatti A, Prins R, Basic Metal Oxide as CO-catalysts in the Conversion of Synthesis Gas to CH₃OH on Supported Pd Catalysts, *J. Catal.* 1998, 75 (2): 302~311
- 31 Stahl S S, Labinger J A, Bercaw J E, Homogeneous Oxidation of Alkanes by Electrophilic Late Transition Metals, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37: 2180~2192
- 32 Shilov A E, Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Compound, Reidel, Dordrecht 1984 Chap V
- 33 Raja R, Ratnasamy P, Direct Conversion of CH₄ to CH₃OH, *Appl. Catal. A:* 1997, 158: 7~15
- 34 Koenig G, Methanol by Catalytic Oxidation of CH₄, *Ger. Offen. DE 3, 101, 024* (1982)
- 35 Iwamoto M, Methanol and Formaldehyde by Oxidation CH₄. *J. P 58 92, 629* (1983)
- 36 Wang Y, Otsuka, Catalytic Oxidation of CH₄ to CH₃OH with H₂-O₂ Gas Mixture at Atmospheric Pressure FePO₄ Catalysts, *J. Catal.* 1995, 155: 256~267
- 37 迟亚武, 梁东白. CO₂ 加氢合成 CH₃OH 的 Cu-Zn-Al-O 催化剂性能. 天然气化工. 1985, 20 (5): 6~10
- 38 许勇, 汪仁. CuO-ZnO-Al₂O₃ 催化剂上 CO₂ 与 H₂ 合成 CH₃OH 反应的研究. 燃料化学学报. 1992, 20 (2): 138~145
- 39 许勇, 汪仁. 低压合成 CH₃OH 反应中 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂性能研究. 天然气化工. 1993, 18 (4): 3~8
- 40 朱毅青, 马延凤. 用于 CO₂ 加氢合成 CH₃OH 的超细 CuO-ZnO/SiO₂-ZrO₂ 催化剂. 催化学报. 1998, 19 (5): 393~397
- 41 [日] 关西电力 The catalyst Review New Letter. 1996, 11: 10~11
- 42 房鼎业, 应卫勇. 甲醇系列产品及应用. 上海: 华东理工大学出版社, 1993
- 43 邱生鲁. 应用电化学. 武汉: 华中理工大学出版社, 1994
- 44 Ren X M, Wahlen S W, High Performance Direct Polymer Electrolyte Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143 (1): L12~L15
- 45 Ravikumar M K, Shakla A K, Effect of CH₃OH Crossover in a Liquid-Feed Polymer Electrolyte Direct CH₃OH Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143 (8): 2601~2606
- 46 Rajinder S, Will Developing Countries spur Fuel Cell Surge, *Chem. Eng. Prog.* 1999, 95 (3): 59~66
- 47 Uchida M, Aoyama Y, A New Preparation Method for Polymer Electrolyte Fuel cell, *J. Electrochem. Soc.* 1995, 142 (2): 463~468
- 48 Cubeiro M L, Fierro J L G, Partial Oxidation of CH₃OH over Supported Pd Catalysts, *Appl. Catal. A: General.* 1998, 168 (2): 307~322
- 49 Alejo L, Lago R, Fierro J L G, Partial Oxidation of CH₃OH to Produce H₂ over Cu-Zn-based Catalysts, *Appl. Catal. A: General.* 1997, 162 (1/2): 281~297.
- 50 邱生鲁, 肖稳发. 天然气工业. 2000, 1: 35~40

第 18 章 化工前沿

18.1 CO₂ 的化工开发

18.1.1 概述

人类目前对自然界物质的开发和利用，通常大部分是利用过程中释放出来的能量，或者利用其物源。如何经济合理地做到既利用其能量又利用其物源呢？例如二氧化碳，它是碳及含碳化合物的最终氧化物，它在自然界中的循环见图 18.1，主要在生物的呼吸或分解以及人们对化石燃料的消耗过程中产生。在此过程中，人们主要只是利用碳素物质氧化释放出来的能量，而将大部分 CO₂ 白白地送入大气之中。就是生物的光合作用，一年中所利用 CO₂ 的量也只是大气与水中 CO₂ 量的千分之一。

随着现代工业的飞速发展，从各种工厂排出的 CO₂ 的量越来越大，致使大气中 CO₂ 的量每年大约增加 0.2%，由此产生的“温室效应”有可能改变气候，影响生态平衡。另一方面，在自然界中可能得到的 CO₂ 资源极其丰富，据估计地球上贮藏的可燃性煤、石油等约含 10¹³t 碳，在大气中和水中 CO₂ 的量约为 10¹⁴ 吨碳，碳酸盐中约为 10¹⁶t 碳，因此，广泛深入地研究 CO₂ 的活化，用 CO₂ 为原料进行无机和有机合成，实现 CO₂ 的再资源化，是现代化学的一个重要课题，这对于保护环境，节省资源，具有极其深远的意义。为此，近十年来，人们对于 CO₂ 的化学极为关注，许多国家积极开展 CO₂ 的固定和合成

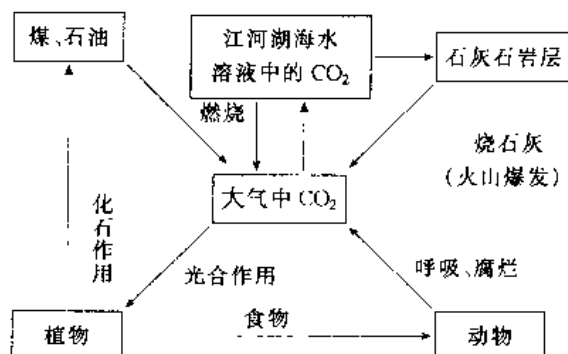


图 18.1 CO₂ 在自然界中的循环

化学的研究。例如，美国宇航局 (NASA) 试图利用人体排出的 CO₂ 和 H₂O，在一定条件下利用 H₂O 作氢源将 CO₂ 还原为甲醛 (HCHO)，通过福尔模斯反应合成福模糖 (CH₂O)_n，以解决宇宙航行中的粮食供应问题。

CO₂ 的化工开发研究显示，CO₂ 可合成一系列重要的产品 (图 18.2)。本节将叙述 CO₂ 化工开发中的几个重要方面，特别是 CO₂ 的活化与应用。

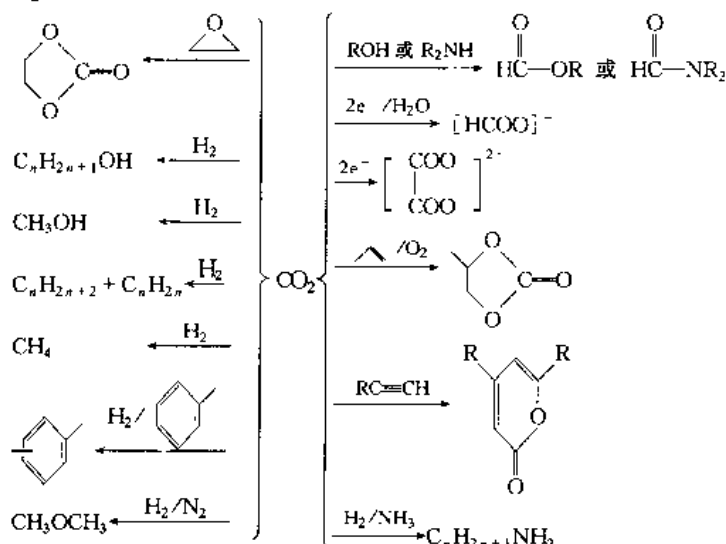


图 18.2 CO₂ 作原料的有机合成路线示意图

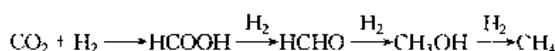
18.1.2 CO₂ 的活化

二氧化碳在常温下是无色无臭的气体，为直线型三原子分子。通常可能的活化方法有。

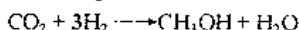
18.1.2.1 还原活化

① CO₂ 和氢及金属氢化物的反应 在一定的条件下，CO₂ 能被氢气或金属氢化物还原为甲酸、甲醛、甲

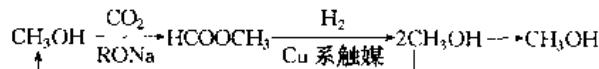
醇和甲烷:



例如, 在 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 系触媒存在时, CO_2 进行接触氢化被还原为甲醇:



实现这个反应可能以下列循环方式进行:

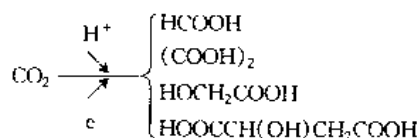


这在工业上具有重要的意义, 也是 CO_2 再资源化的一个非常重要的反应。再以 CH_3OH 为基本原料可以进行一系列有机合成。

在石墨- Pd(II)-Na 系触媒存在时, CO_2 与 H_2 在 250°C 反应, 生成 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的碳氢化合物和二甲醚。当 CO_2 与 H_2 混合物通过催化剂体系时, 先生成甲烷、乙烷和乙烯, 进而主要由 $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ 变为 $\text{C}_3 \sim \text{C}_4$ (丙烯、丁烯等), 并逐渐生成二甲醚。这一反应的意义在于可以通过过渡金属配合物催化剂把 CO_2 还原为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的碳氢化合物, 它们都是有机合成工业的原料。

这些反应都说明, CO_2 完全可以作为有机合成的碳源。

② 电化学还原 CO_2 通过电化学还原, 得到一系列有机化合物, 例如,



至于是何种主要产物, 取决于电极材质和介质, 见表 18.1。其中 CO_2 被还原为草酸 $(\text{COOH})_2$, 就是一个典型的例子。条件为: Zn 阳极, 不锈钢阴极, 乙腈为溶剂, 用饱和 CO_2 的 0.1mol/L $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$ 进行电解, 电流效率高达 87%。整个过程由三步封闭循环组成:

第一步, CO_2 阴极还原为草酸根离子 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 锌阳极氧化为锌离子 Zn^{2+} , 两者结合生成不溶性的草酸锌 ZnC_2O_4 , 与电解质分离;

第二步, 草酸锌与硫酸作用生成草酸和 ZnSO_4 , 通过结晶分离出草酸;

第三步, ZnSO_4 电解生成金属锌和硫酸用于再循环。

整个过程的净结果相当于 H_2O 作为氢源, 借助电化学方法, 使 CO_2 还原为草酸:

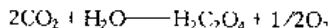
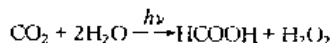


表 18.1 各种电极材料上 CO_2 的还原产物

电极材料	水溶液	产物	电极材料	水溶液	产物
Hg	中性	HCOOH	Pb	$\text{pH}8.3$	$\text{CH}_3(\text{OH})\text{COOH}$
	酸性	H_2, HCOOH	Pt	$0.5\text{MH}_2\text{SO}_4$	CO, H_2
Hg	中性 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$			

③ 光电还原 在一定条件下, 利用 H_2O 作氢源, 在一定波长的光照下, 可将 CO_2 转变为甲酸:



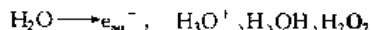
利用太阳能电池, 在半导体 P-GaP 上, 能使 CO_2 光电化学还原为甲酸、甲醛和甲醇。光电活化对于利用太阳能来合成人们所需要的有机物, 显示了美好的前景。

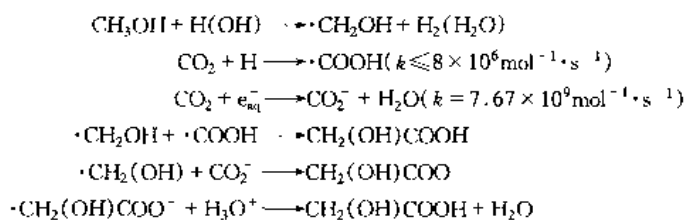
18.1.2.2 辐射活化

1913 年 Stoklasa 用氧的 α 射线辐射 CO_2 与 H_2 的混合物得到了甲醛, 开始了 C_1 的辐射化学。

在气相中, 用 γ 射线进行 CH_4 和 CO_2 的辐射反应, 可以生成甲酸、乙酸和丙酸等低级脂肪酸。总脂肪酸的 G 值约为 2 (醋酸的 G 值为 1)。如果原料气中 CH_4 较多, 则丙酸增加; 如果 CO_2 量多, 则甲酸或乙酸增加。

乙醇在 CO_2 的压力达到 100kPa 或等分子数 Na_2CO_3 存在时进行 γ 射线辐照, 形成乳酸, 产率取决于介质的 pH 值, 在酸性介值中 $G=1$, 在碱性介值中 $G=2$, 甲醇在 $\text{pH}=4 \sim 6$ 时与 CO_2 进行辐射反应生成羟基乙酸。反应可能按下式进行:





除了 α 、 γ 高能射线活化外, 用低于波长 227.5nm 的太阳光辐照 CO_2 也能转变成 CO 和 O_2 , 但量子产率比较低。

18.1.2.3 热解活化

通常 CO_2 对热稳定, 只有在高温时才发生分解。结果见表 18.2。

表 18.2 CO_2 的离解率与温度 T 和压力 p 的关系

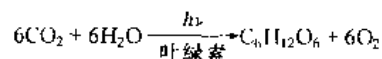
温度, K	10kPa	100kPa	1000kPa	10000kPa
2000	4.35	2.05	0.96	4.09
4000	97.9	93.9	83.4	63.8

由表 18.2 可见, 在 4000K 时才显著地发生热分解, 条件比较苛刻, 因为存在着高温材质和气体分离等问题。

为此, 人们提出对 CO_2 进行火花放电, 产物的组成为 CO_2 60.3%, O_2 10.2%, CO 20.5%。 CO 的产率比较低, 用煤粉和 CO_2 的混合物进行火花放电, 效果比较好, CO 的产率可达 90.4%, 具有一定的工业价值。

18.1.2.4 生物活化

绿色植物和光合细菌能利用太阳光能使 CO_2 转变为碳水化合物、羧酸、油脂和氨基酸等。对于植物的光合作用通常用下式描述:

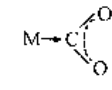
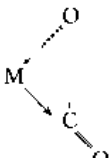
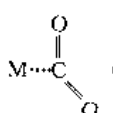
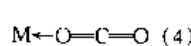
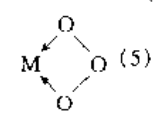


光合作用的机理比较复杂, 它主要包括光合磷酸化和水的光氧化等一系列光反应以及在酶的作用下 CO_2 的固定和还原的暗反应。正因为绿色植物具有光合作用, 因此北欧国家和联邦德国、日本等在覆盖园艺中推广使用 CO_2 作气肥, 提高光合作用的效率, 强化有机物的合成, 收到了良好的效果。由于生物固碳能利用自然界取之不尽、用之不竭的太阳光能, 人们正积极地进行化学模拟光合作用——人工合成碳水化合物(糖)。这也是生物工程学科的重要内容之一。


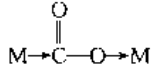
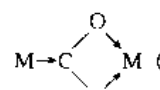
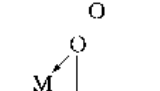
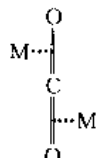
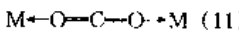
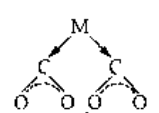
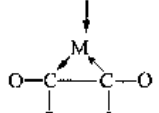
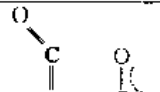
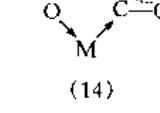
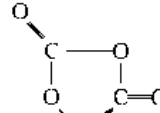
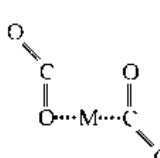
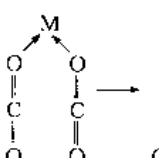
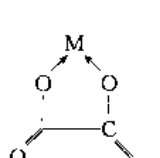
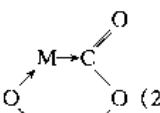
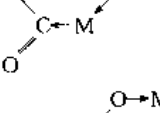
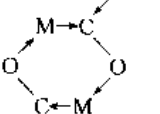
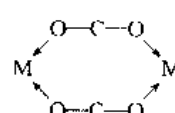
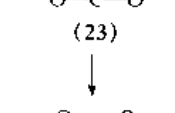
18.1.2.5 配位活化

由 CO_2 结构可知, 它是一个具有多个潜在活化位置分子。 CO_2 中的碳显示路易斯酸的性质, 可作为亲电子中心, CO_2 中的氧显示路易斯碱的性质, 可作亲核中心。当 CO_2 与过渡金属配合物配位时, 可以形成多种键合作用而活化: CO_2 分子成键轨道 ($1\pi_u$) 中的 π 电子可以和过渡金属原子成键生成 π -配合物; CO_2 分子非键轨道上的电子 [主要是 $(1\pi_g)^+$ 电子, 实质上是氧原子孤对 p 电子的贡献] 可提供给过渡金属原子 d 轨道, 形成 δ -配键或 p - dn 配键; CO_2 分子具有较低能级的空轨道 ($2\pi_u$), 可接受过渡金属原子提供的部分 d 电子形成反馈 π 键以削弱 $1\pi_u$ 键。详见表 18.3。

表 18.3 CO_2 过渡金属 M 的可能配位作用

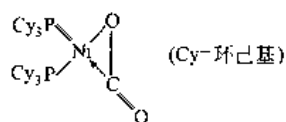
M· CO_2	电子转移 M→C	电子转移 M→C 和 O→M	形成 π -配合物	电子转移 O→M
1:1	 (1)	 (2)	 (3)	 (4)  (5)

续表

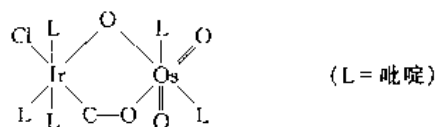
$M:CO_2$	电子转移 $M \rightarrow C$	电子转移 $M \rightarrow C$ 和 $O \rightarrow M$	形成 π -配合物	电子转移 $O \rightarrow M$
2:1	 (6)	 (7)  (8)  (9)	 (10)	 (11)
1:2	 (12)  (13)	 (14)  (15)  (16)	 (17)	 (18)  (19)
$n:m$		 (20)  (21)  (22)		 (23)  (24)

由于 CO_2 的这种多功能性,使其能够和过渡金属形成各种类型的配合物,共可分为 4 种类型。

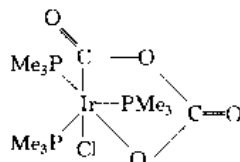
① 1 个 CO_2 分子与 1 个过渡金属原子发生配位作用,形成 1-1 型配合物。如表 18.3 中 (1) ~ (5) 所示。例如,1975 年 Aresta 等合成了配合物 $[Ni(CO_2)(PCy_3)_2]$ 其结构为:



② 1个 CO_2 分子与 2 个过渡金属原子（常为不同金属）发生配位作用，如表 18.3 中（6）～（11）所示，例如，Ir-Os 配合物就是典型一例，在 Ir-Os 双核配合物中， CO_2 作为一种桥式配位基团，其结构为：



③ 2个 CO_2 分子与 1 个过渡金属原子配位，如表 18.3 中（12）～（19）所示。例如，配合物 $\text{Ir}(\text{CO}_2)_2\text{Cl}(\text{PMe}_3)_3$ ，其结构式为：



第 1 个 CO_2 中的碳与第 2 个 CO_2 分子中的氧“头尾”相联，与金属原子形成五元环。

④ 2 个 CO_2 分子与多个过渡金属原子形成环状配合物。例如，Frohlich 等人在 1983 年成功合成了双核钛的草酸盐配合物 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{TiCp}_2]$ ，结构式如表 18.3 中（24）所示。

下面主要介绍配位活化和模拟生物体机能的活化方法。

18.1.3 CO_2 与过渡金属配合物的配位与反应

18.1.3.1 对 M—C 键的插入反应

若 CO_2 插入金属—碳键，则形成一新的碳—碳键。对于许多金属（如钴、镍、铑、铜）的这种反应已有报道。Kolomnikov 报道了 CO_2 插入金属—碳键的另一不寻常的方式。在 CO_2 与钴—乙基配合物的反应中有一金属羧酸酯生成，这可从红外光谱和其化学反应检测出来。当羧化配合物与 CH_3I 作用时，有甲基丙酸酯生成，而当金属羧酸酯与 CH_3I 作用时，可得高产率的醋酸乙酯。

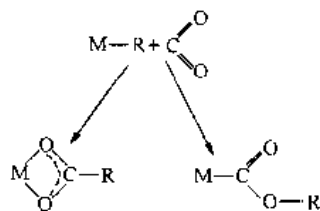


表 18.4 为 CO_2 插入 M—C 键的简要一览表。

表 18.4 插入 M—C 键

族	配合物	分离产物
I b	$\text{R}-\text{CuL}_n$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCuL}_n$
	$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Bu}^n$	
	$\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$	
	$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cu}$	$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$
	$\text{R}-\text{Cu}$	$\text{R}-\text{COOH}$
	$\text{R} = \text{Bu}^n, \text{Ph}, \text{C}\equiv\text{C}-\text{C}, \dots$	
	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{ML}_x (\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag})$	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$
II b	$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Cu}(\text{PBu}_3^+)_2$	$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{COOCu}(\text{PBu}_3^+)_2$
	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{Ag}\cdot\text{ZLiBr}$	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{COOH}$
	Et_2Zn	$\text{Et}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{ZnEt}$
IV a	CP_2TiPh_2	

续表

族	配合物	分离产物
VIa	CP_2TiR $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^n, \text{Bu}^i, \text{Bu}^t$	$\text{CP}_2\text{TiOOOCR}$
	$\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})_4, \text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ $(\text{Ph}-\text{CH}_2)_3-\text{COH}$ MeCOOZrOOCPh
	$\text{Me}-\text{Zr}-\text{Ph}$	
	$\text{CP}_2\text{Ti} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	$\text{CP}_2\text{TiOOC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$
	CrR_3 $\text{R} = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{NMe}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{NMe}_2)\text{CH}_2$ R_2CrOOC
	Ph_2MnL	$(\text{Ph}-\text{OOC})_2\text{MnL}$
	$\text{Fe}(\text{CH}_3)_2(\text{dppe})_2$	$\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \approx (\text{CO}_2)_n(\text{Py})_n$
	$\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CN})\text{L}_4$	$\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CN})\text{L}_4$
	$\text{L}_2\text{Co}(\text{CO})\text{Et}$	$\text{L}_2\text{Co}(\text{O}_2\text{CEt})_2$ $\text{L}_2\text{Co}(\text{CO}_3)_n\text{COOEt}$
	$\text{NiEt}_2(\text{bipy})$	$\text{Ni}(\text{OOEt})(\text{Et})(\text{bipy})$ $\text{Ni}(\text{OOEt})_2(\text{bipy})$
VIIa	Ni-烯丙基配合物	羧酸镍 γ -丁内酯
	L_3RhPh	$\text{L}_3\text{RhO}_2\text{CPh}$
	$\text{Rh}(\text{dppe})\text{BPh}_4, \text{PhI}$	$(\text{dppe})\text{Rh}(\text{O}_2\text{CPh})$
	Ir 化合物	羧酸铱
	Pd 烯丙基配合物	羧酸钯 碳酸

烷基铜(表 18.4)配合物与 CO_2 反应产生羧化物种。加入 1-炔烃到烷基铜配合物中可制得乙烯基铜化合物, CO_2 插入此化合物中能立体有择地转变成 β, β -二取代 α -烯酸。已研究过 CO_2 与铜苯乙炔配合物 $\text{PhC}\equiv\text{CCu}(\text{Pbu}_3\text{n})_3$ 的可逆插入反应。反应系统的交替加热和冷却致使 CO_2 循环吸收和放出。近年来还发现氨基醋酸铜也能作为一个可逆的 CO_2 载体。

1971 年 Inoue 研究了有机锌化合物与 CO_2 的反应。发现 CO_2 对二乙基锌的插入反应(生成单羧化配合物)由于 N -甲基咪唑配合剂的存在而明显加速。鉴于 CO_2 在自然界中所起的重要作用, 所以对这一反应较感兴趣。 CO_2 对锌键合的氢氧基团的进攻, 是 CO_2 与 H_2O 反应生成碳酸的重要生理反应的关键步骤。此反应被锌酶(称为碳酸脱水酶)所催化。结构研究表明: 锌原子是配位到来自蛋白质链的组氨酸单元的三个咪唑基上, 为 CO_2 与 H_2O 的反应留下第四个配位空位。相同的配位体使得酶系统以及有机锌化合物活性提高的这一事实, 是生物化学和过渡金属配合物化学相似性的一个有趣的例子。

CO_2 插入二苯基并钛苯的钛-碳 σ 键中得到一个由钛原子, CO_2 分子和苯环上两个碳原子组成的五元环化物。

烷基并钛苯与 CO_2 反应产生羧酸酯衍生物。在甲基苯基钛中, 芳基和烷基两者都有效, 发生 CO_2 的双

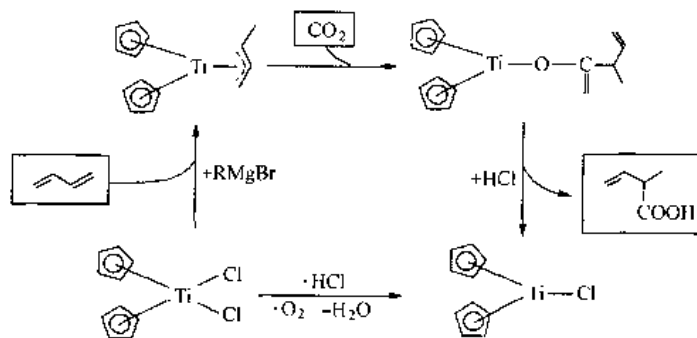


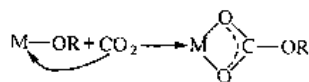
图 18.3 CO_2 的不对称性插入反应

表 18.5 插入 M—H 键

族	配合物	分离产物	族	配合物	分离产物
I b	$[\text{HCuPPh}_4]_6$	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuOCO}_2\text{H}$		RuH_2L_4	$\text{Ru}(\text{O}_2\text{CH})\text{HL}_3$
IV a	Cp_2ZrClH	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OMe})$ $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$		$\text{RuH}_2(\text{N}_2)\text{L}_3$	
IV a	$\text{HM}(\text{CO})_5^-$ $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$	$\text{HCOOM}(\text{CO})_5^-$	VII a	RhHL_4	$\text{Rh}_2\text{H}_2(\text{CO}_2)\text{L}_6$
VII a	$\text{ReH}(\text{dppe})_2$	$\text{Re}(\text{O}_2\text{CH})(\text{dppe})_2$		RhHL_3	$\text{RhH}_2(\text{O}_2\text{COH})\text{L}_2$
VII a	FeH_4L_3	$\text{Fe}(\text{O}_2\text{CH})_2\text{L}_2$		$\text{RhH}(\text{N}_2)\text{L}_2$	$\text{Rh}(\text{O}_2\text{COH})(\text{CO})\text{L}_2$
	$\text{FeH}_2\text{N}_2\text{L}_3$			$\text{RhH}_2(\mu\text{-N}_2)\text{L}_4$	
	CoHN_2L_3	$\text{Co}(\text{O}_2\text{CH})\text{L}_3$		$\text{PhH}(\text{CO})\text{L}_3$	
	CoH_3L_3	$\text{Co}(\text{COOH})\text{L}_x$		PtH_2L_2	$\text{PtH}(\text{O}_2\text{CH})\text{L}_3$
	CoHL_4			PtHClL_2	$\text{PtH}(\text{O}_2\text{COCH}_3)\text{L}_2$

18.1.3.3 对 M—O 键的插入反应

例如, 插入过渡金属醇盐的金属-氧键中产生有机碳酸酯。与羟基配合物反应产生相应的碳酸氢盐配合物。



碳酸烷基酯配合物

若 $\text{R} = \text{H}$, 则为面酸氢盐配合物

已观察到的对 M—O 键的插入反应为数有限, 择其主要的列于表 18.6 中。

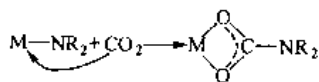
表 18.6 插入 M—O 键

族	配合物	分离产物	族	配合物	分离产物
I b	$\text{Cu}(\text{OR})_2$	$\text{Cu}(\text{O}_2\text{COCH}_3)_2$	VII a	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2^+$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3^-$
	$\text{Cu}(\text{OR})\text{L}_2$	$\text{Cu}(\text{O}_2\text{COR})\text{L}_2$		$[\text{RuH}(\text{PR}_3)_5]\text{PF}_6 \cdot \text{ROH}$	$[\text{Ru}(\text{O}_2\text{OR})(\text{PR}_3)_4]\text{PF}_6$
II b	$\text{LxZn}(\text{OH})$	$\text{LyZn}(\text{O}_2\text{COH})$		$[\text{RuH}_2(\text{PR}_3)_4]_3\text{ROH}$	
IV a	$\text{Ti}(\text{OR})_4$	$\text{Zr}(\text{OR})_3(\text{O}_2\text{COR})$		$\text{M}(\text{OH})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	$\text{M}(\text{CO}_2)(\text{OH})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$
	$\text{Zr}(\text{OR})_4$			$\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}, + \text{EtOH}$	$\text{M}(\text{O}_2\text{COH})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$
V a	$\text{Nb}(\text{OR})_5$	$\text{M}(\text{OR})_5\text{-CO}_2$		$\text{RhHL}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{RhH}_2(\text{O}_2\text{COH})\text{L}_2$
	$\text{Ta}(\text{OR})_5$	加成物			$\text{Ph}_3\text{P} \begin{array}{c} \diagup \text{O}-\text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{Pt} \diagup \\ \diagup \text{O}-\text{C}=\text{O} \diagdown \end{array}$
VI a	$\text{M}_2(\text{OR})_6$	$\text{M}_2(\text{OR})_4(\text{O}_2\text{COR})_2$		$\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)$	
	$\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$			$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4, \text{O}_2$	
VII a	Mn/ROH	$\text{Mn} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \\ \diagup \text{O} \diagdown \end{array} \text{OR}$		$\text{PtH}_2\text{L}_2, \text{MeOH}$	$\text{PtH}(\text{O}_2\text{COMe})\text{L}_2$
VIII a	$\text{Fe}(\text{OEt})_3$	$\text{Fe}(\text{OEt})_3\text{-CO}_2^-$ 加成物			

在吡啶中的聚二甲氧基铜悬浮液与 CO_2 的反应, 产生甲基碳酸铜。含 CO_2 的那一部分是非常不稳定的; 在 80°C 氮气流下加热, 反应混合物将使插入反应逆行。在用叔丁基异氰化物稳定的叔丁基铜中发现了另一可逆二氧化碳载体。它与 CO_2 反应时形成叔丁基碳酸盐配合物。 CO_2 也与 $\text{ROCu}(\text{PPh}_3)_2$ 反应生成 $(\text{ROCO}_2)\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2$, 这些烷基碳酸盐配合物的水解或热解, 产生双核碳酸铜(I)配合物 $(\text{PPh}_3)_2\text{CuOCO}_2\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2$, 这种配合物在湿的溶剂中与 CO_2 反应, 可进一步转化为碳酸氢盐配合物 $[(\text{HOCO}_2)\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]_n$ 。

18.1.3.4 对 M—N 键的插入反应

CO_2 插入过渡金属-氮键形成相应的碳酸盐配合物:



氨基甲酸酯配合物

表 18.7 给出了一些重要的例子。

表 18.7 插入 M—N 键

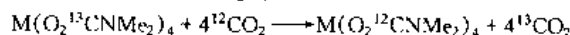
族	配合物	分离产物	族	配合物	分离产物
I b	$\text{Cu}(\text{Eph})_2$ Eph = 麻黄素 $\text{Cu}(\text{NHPh})\text{L}_2$ $\text{CuRI}_2 \cdot \text{HNEt}_2$	$[\text{Cu}(\text{Eph})_2 \cdot \text{CO}_2]$ $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNHPh})\text{L}_2$ $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNEt}_2)\text{L}_2$	V a	$\text{V}(\text{NMe}_2)_4$ $\text{M}(\text{NMe}_2)_5$ M—Nb, Ta $[\text{VCl}_4 \cdot \text{Mg} \cdot \text{THF} \cdot \text{N}_2]$	$\text{M}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_n$ $[(\text{THF})_3\text{Cl}_2\text{MgOV}(\text{NCO})]$
II b	RZnNR_2'	$\text{RZn}(\text{O}_2\text{CNR}_2')$	VI a	$\text{Cr}(\text{NEt})_4$ $\text{Mo}_2(\text{NMe}_2)_6$ $\text{W}(\text{NMe}_2)_6$ $\text{W}_2(\text{NR}_2)_6$ $\text{W}_2(\text{NR}_2)_4\text{R}_2$	$\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_4$ $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_4(\text{NMe})_3$ $\text{W}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_3(\text{NMe}_2)_3$ $\text{W}_2(\text{O}_2\text{CNR}_2)_6$ $\text{W}_2(\text{O}_2\text{CNR}_2)_4\text{R}_2'$
IV a	$\text{M}(\text{NMe}_2)_4$ M = Ti, Zr $\text{Ti}(\text{OR})_3(\text{NR}_2)$ $\text{HfMe}_2(\text{NR}_2)_2$ $(\text{TiCp}_2\text{NH})_2\text{H}$ $[\text{TiCl}_4 \cdot \text{Mg} \cdot \text{THF} \cdot \text{N}_2]$ $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 \cdot \text{Mg} \cdot \text{THF} \cdot \text{N}_2]$	$\text{M}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_4$ $\text{Ti}(\text{NMe}_2)(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_2$ $\text{Ti}(\text{NMe}_2)(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_3$ $\text{Ti}(\text{OR})_3(\text{O}_2\text{CNR}_2)_2$ $\text{HfMe}(\text{O}_2\text{CNR}_2)_2$ Ti-氨基甲酸酯 $[(\text{THF})_3(\text{Cl}_2\text{MgOTi}(\text{NCO}))]$ Cp_2TiNCO	VII a	$\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NHCOR})\text{L}_2 \cdot \text{NR}_2\text{H}$ VIII a $[\text{RuH}(\text{PR}_3)_5]\text{PF}_6 \cdot \text{NHMe}_2$ $\text{PdMe}_2\text{L}_2 \cdot \text{HNR}_2$	$\text{Re}(\text{CO})_2(\text{O}_2\text{CNEt}_2)\text{L}_2$ $[\text{Ru}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)(\text{PR}_3)_4]\text{PF}_6$ $\text{PdMe}(\text{O}_2\text{CNR}_2)\text{L}_2$

铜(II)麻黄素配合物可逆地与 CO_2 结合, 电子自旋共振(ESR)研究表明形成了不稳定的单核或多氨基甲酸酯结构。

CO_2 也与酰胺铜(I)配合物反应, 生成相应的氨基甲酸酯化合物, 甲基铜(I)配合物与二乙基胺和 CO_2 反应, 生成类似的配合物。

有机锌氨基化合物能迅速地与 CO_2 反应, 生成高产率的有机锌氨基甲酸酯。

Chisholm 详细地检验了 CO_2 对 VI 族过渡金属-氮键的插入反应。二甲基氮化合物 $\text{M}(\text{NMe}_2)_4$ 与 CO_2 反应生成 N,N-二甲基氨基甲酸酯化合物 $\text{M}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)_4$, 此化合物不稳定, 有助于 CO_2 交换。



假如在同一分子中同时存在钛-氮键和钛-氧键, 则 CO_2 插入后将产生氨基甲酸酯。若 CO_2 有插入 M—C 或 M—N 键的可能性, 则优先插入的是 M—N 键。在室温下二烷基二氨基钆与 CO_2 反应, 生成氨基甲酸衍生物 $\text{HfR}_2(\text{O}_2\text{CNR}_2)_2$ 。

通过二氧化碳的插入反应, 可合成甲酸甲酯、甲酸乙酯、醋酸、醋酸甲酯、苯基醋酸、三苯基甲醇、碳酸二烷酯等。 CO_2 插入反应生成的过渡金属配合物还可用作催化剂。例如, CO_2 与氰基甲基铜配合物反应, 以正常方式插入 Cu—C 键, 形成铜氰基醋酸配合物。以此配合物作催化剂, 可使炔烃在常压下合成羧酸。又如, 用钠还原双-水杨醛乙二亚胺的钴配合物, 此配合物很容易同 CO_2 反应生成 $\text{Co}-\text{C}(\text{O})-\text{ONa}$, 用该配合物作催化剂, 开辟了具有各种功能化合物的合成方法。

此外, 铝、硼、硅、锗、锡、磷、砷及锌的氮化物也能参与同 CO_2 的相互作用, 形成氨基甲酸配合物。

二氧化碳与过渡金属配合物进行反应的产物可概括如图 18.4。

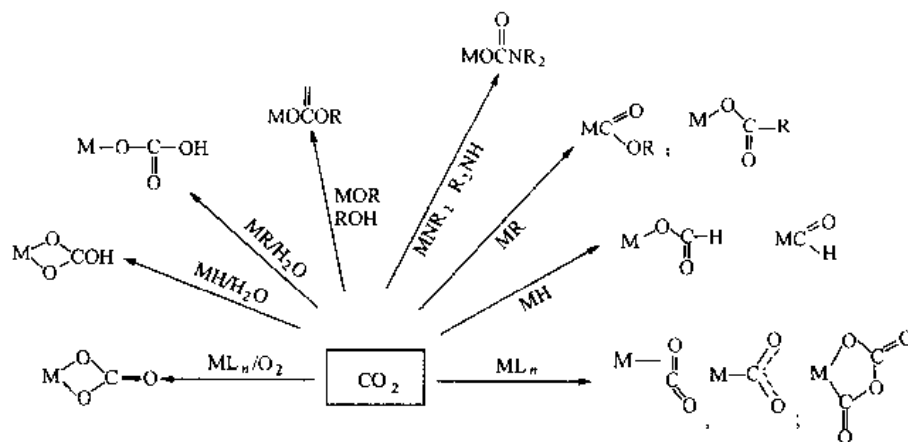
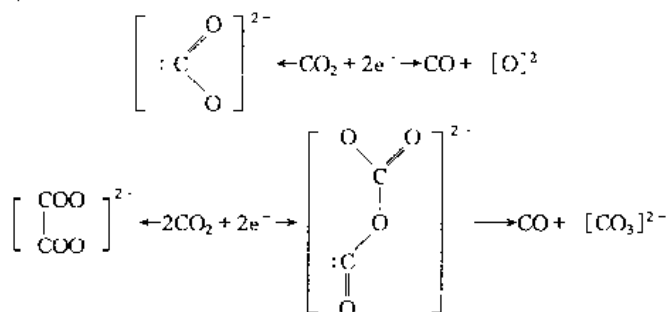


图 18.4 CO_2 同过渡金属络合物的反应

18.1.4 CO_2 的配位催化反应

开发二氧化碳作为有机合成催化反应的碳源, 必须以给电子的形式提供能量, 如碳阴离子、电极过程或

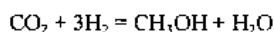
氢气等等、提供 2 个电子给一个或两个二氧化碳分子，原则上可以实现下述化学转化：



以二氧化碳作碳源的催化反应的实现，对二氧化碳化学的发展起着决定性的作用。以下就几个可能工业化的产品进行讨论。

18.1.4.1 CO₂ 合成甲醇

(1) CO₂ + H₂ 合成 CH₃OH 反应热力学



$$\Delta H_{298} = -53.66 \text{ kJ/mol}, \Delta G_{298} = -9.12 \text{ kJ/mol}, K_p = 39.69$$

从热力学的角度看，反应的焓变小于零，增大反应体系的压力降低温度对反应有利，但考虑到反应速度和 CO₂ 的惰性质，适当提高反应温度有助于活化 CO₂ 分子，提高反应速率。因此，在适当的反应温度和适宜的操作压力下，可获得较好的反应结果。

(2) CO₂ + H₂ 合成甲醇的反应机理

CO₂ 合成甲醇的机理主要有两种观点：一种观点认为，合成甲醇要经由 CO₂ + H₂ → CO* + H₂O，形成的表面 CO* 是反应的中间体；另一种观点认为，CO₂ 与 H₂ 反应直接合成甲醇，无需经过 CO* 中间体。随着人们对该反应的不断深入研究，愈来愈多的人接受后一种观点。

(3) CO₂ + H₂ 合成甲醇的催化剂

目前 CO₂ + H₂ 合成甲醇的催化剂大多是在 CO + H₂ 制甲醇催化剂的基础上加以改进得到的。主要 Cu-Zn 系催化剂为中心进行研究。早在 1927 年，美国工业溶剂公司的 Peoria 工厂在 ZnO-Cr₂O₃，ZnO-CuO，ZnO-Cr₂O₃-CuO 等催化剂上，用 CO₂/H₂ 在高压下合成了甲醇，反应产物中含有 68% 甲醇。1945 年，V.N. Ipatieff 等用 CO₂/H₂ 在 Cu/Al₂O₃ 催化剂上，于 282℃、41.4MPa 的条件下，合成了甲醇，收率很高。Begin 等分别以 CuO、ZnO、Cu/Al₂O₃ 和 Cu、Zn/Al₂O₃ 为催化剂对 CO₂ + H₂ 合成甲醇反应进行了研究。到了 20 世纪 80 年代，研制了其他种类的催化剂，如过渡金属催化剂、金属络合物催化剂等。Lizuka 等认为 Re/ZrO₂·Nb₂O₅ 是 CO₂ + H₂ 合成甲醇最有效的催化剂。

在 CO₂ + H₂ 合成甲醇的催化反应中，一般选用 Al₂O₃、Nb₂O₅、SiO₂、La₂O₃、ZnO、CeO₂、Cr₂O₃、ZrO₂、TiO₂·MgO 等氧化物作催化剂载体，其中 ZrO₂ 最优，Ranarson 等在高压条件下 CO₂ + H₂ 反应的研究，得出碱性载体有利于生成甲醇，酸性载体则有利于生成甲烷的结论。

(4) CO₂/H₂ 和 CO/H₂ 合成甲醇的比较

Bardet 等在 H₂/CO₂ = 4 与 H₂/CO = 4 下进行合成甲醇的对比实验，发现 CO₂ 较 CO 活泼，从 CO₂ 合成甲醇更容易，选择性更好，且能在较低温度下开始反应。Benise 用 CO/3H₂ 和 CO₂/4H₂ 作对比实验，也得到了这一结果。

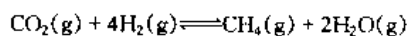
用二甲氧基镁也可以合成甲醇。

18.1.4.2 CO₂ 合成甲烷

CH₄ 是重要的化工原料，又是洁净的能源，以 CO₂ 为原料合成天然气是开发新能源的途径之一。从长远观点看，将大气中 CO₂ 回收并转化为 CH₄ 具有战略性意义与生态价值。

(1) CO₂/H₂ 合成甲烷的热力学分析

CO₂ 甲烷的反应式为：



$$\Delta H_{298} = -164.86 \text{ kJ/mol}, \Delta G_{298} = -113.57 \text{ kJ/mol}, K_p = 8.27 \times 10^{19}$$

从热力学角度看，反应的焓变小于零，与合成甲醇一样，在适当提高反应温度的同时，应考虑压力的作用。

(2) 反应机理

CO₂ 甲烷化的反应机理与 CO 的类似。CO₂ 首先在催化剂表面转化为 CO* 后遵循 CO 加氢的反应机理进一步生成甲烷。对于 CO₂ 是否经解离形成 CO* 存在争议。一种观点认为, CO* 是 CO₂ 直接解离产生的; 另一种观点认为, CO₂ 通过水煤气逆反应先生成 CO*, 然后在富氢的环境中快速甲烷化。

(3) 催化剂

一般认为, 对 CO 甲烷化有活性的催化剂也适合 CO₂ 的甲烷化, 第Ⅷ族过渡金属及其化合物是 CO₂ 甲烷化最常用的催化剂。各种贵金属催化剂在 275℃ 下的催化活性见表 18.8。

表 18.8 不同贵金属催化剂对 CO₂ 和 CO 甲烷反应的催化性质

催化剂	分散度 %	CO ₂ + H ₂			CO + H ₂		
		N _{CH₄} (×10 ³)	N _{CO₂} (×10 ³)	E _{CH₄} (kcal/mol)	N _{CH₄} (×10 ³)	N _{CO} (×10 ³)	E _{CH₄} (kcal/mol)
Ru/Al ₂ O ₃	3.6	194	194	16.1	181	325	24.2
Rh/Al ₂ O ₃	30.2	113	113	16.2	13	17	24.0
Pt/Al ₂ O ₃	16.2	2.3	21	17.5	2.7	3.4	16.7
Ir/Al ₂ O ₃	64.1	1.3	1.5	19.3	1.8	2.6	16.9
Pd/Al ₂ O ₃	19.1	0.9	1.1	23.3	12	13	19.7

由表可见, Ru 是最有活性的催化剂。对于 CO₂ 的甲烷化, 催化剂的比活性顺序为 Ru > Rh > Pt ~ Ir ~ Pd; 而对于 CO, 其顺序不完全一样, 为 Ru > Rh ~ Pd > Pt ~ Ir。CO₂ 甲烷化往往能在较低温度下快速进行, 在不少催化剂上, CO₂ 甲烷化的活化能明显比 CO 的低, 见表 18.9。

表 18.9 CO₂ 和 CO 甲烷化的表观活化能

催化剂	表观活化能, kJ/mol	
	CO ₂	CO
Ni/MgO	105	139
Fe	91.8	96.1
Ru	67.3	101

CO₂ 甲烷化催化剂的组分主要是 Ru、Ni、Co、Fe 和 Mo, 其活性按上述顺序下降。

催化剂载体主要是 TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、SiO₂ 和 MgO 等。Dao 等人把 Rh 担载在不同载体上用于 CO₂ 甲烷化反应, 发现甲烷的收率取决于载体类型 SiO₂ > Al₂O₃ > ZrO₂。

18.1.4.3 CO₂ 加氢合成低碳烯烃

从 CO₂ 出发合成低碳烯烃的研究开始不久。从长远考虑, 由 CO₂ 加氢直接合成乙烯/丙烯的工艺比速过甲醇的间接路线更为经济。从 CO₂ 出发直接制取低碳烯烃采用费-托法。

① 反应机理 从 CO₂ 合成烃类的反应机理尚未确定, Naito, S 等认为 CO₂ 在金属催化剂 (如 Ni, Ru 等) 上加氢合成烃类, 首先进行吸附解离。



② 催化剂及影响活性、选择性等因素 目前, 采用费-托法由 CO₂ 加氢直接合成低碳烯烃刚进入实验室研究阶段。由传统的费-托法合成得到低碳烯烃的选择性很差。要获得高选择性的低碳烯烃, 须克服 S-F 碳数分布, 使碳链集中于 C₂~C₄ 范围内, 抑制甲烷生成及阻止生成的烯烃发生二次反应。为此, 所选用的催化剂及反应条件要有利于 C-O 键断裂以产生烃类, 阻止碳链增长以生成 C₂~C₄ 烃, 避免低碳烯烃与吸附氢的缔合产生饱和烃。Min-Dar Lee 等以沉淀法制备的 Fe 及助剂钾的 K/Fe 催化剂, 在 320℃, 1013kPa, GHSV = 600cm³·h⁻¹·g⁻¹, H₂/CO₂ = 4/1 (摩尔比) 的条件下进行 CO₂ 加氢合成烃类的反应。结果列于表 18.10。

表 18.10 CO₂ 氢化反应的转化率及产物选择性

催化剂	反应压力 kPa	CO ₂ 转化率 %	CO 产率 %	烃产率 %	烃分布, %					C ₂ ~C ₄ 烯烃比
					CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅₊	
Fe	101	21.6	17.1	3.5	66.5	18.3	9.2	3.3	2.7	0.90
Fe	1013	32.0	7.5	24.5	33.1	15.6	15.2	9.9	26.2	0.21
K/Fe	101	19.2	18.7	0.5	59.4	15.8	11.5	5.8	7.6	6.40
K/Fe	1013	34.7	6.3	28.4	19.7	12.6	16.9	14.5	36.3	5.30

反应条件: $T = 593\text{K}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$ 。

卢振举等用常规浸渍法制备的铁/活性炭催化剂, 在 320°C , 1.5MPa 空速 $= 650\text{h}^{-1}$, $\text{H}/\text{CO}_2 = 0.95$ 的反应条件下, 进行 CO_2 加氢合成低碳烯烃的研究, 结果表明, 铁/活性炭催化剂对生成 $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ 烯烃有较高的选择性。

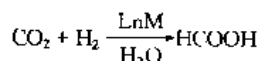
③ 以 ZSM-5 负载的铁金属簇 $\text{Fe}_3/\text{ZSM-5}$ 为催化剂, 在常压下 $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 2$, 空速 $= 1000\text{h}^{-1}$ 时对 CO_2 加氢制低碳烯烃进行研究。发现该催化剂 $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ 对烯烃 (尤其是乙烯) 具有极高的选择性 (达 96.6%) 和较好的反应性 (达 16.3%)。并用 Mössbauer 谱、紫外漫反射谱 (UV-DRs)、透射电镜 (TEM) 对催化剂进行了表征。认为在该催化剂的表面上存在高分散态的簇合物。表面簇结构的存在是导致 $\text{Fe}_3/\text{ZSM-5}$ 具有良好催化性能的原因。

④ CO_2 的其他多相加氢反应 Kaoru, Fujimoto 等用合成甲醇的催化剂及分子筛组成的混合型催化剂催化 CO_2 加氢反应制得 90% 以上的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 烃, 在原料气中加入少量 CO 能使 $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ 的产率和选择性明显增加。他们指出, 在催化剂上烃类形成的主要途径是: a. 在合成甲醇的催化剂上 CO_2 还原成 CO ; b. CO 和 H_2 形成甲醇; c. 甲醇在分子筛上脱水形成烃类。

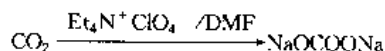
18.1.4.4 CO_2 合成甲酸 (酯) 和草酸 (酯)

CO_2 能还原生成甲酸 (或酯)、二聚能生成草酸 (或酯), 在这两种场合, 二氧化碳的氧原子均保留。可用电化学或碱金属和汞齐来实现这种还原反应。

用第Ⅷ族过渡金属配合物作催化剂, 在叔胺的存在下, 从 CO_2 , H_2 和 H_2O 可以合成甲酸:



二氧化碳加氢二聚也可合成草酸。它是通过与钠汞齐作用的化学方法制得, 或用电化学方法制得:

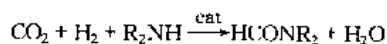


18.1.4.5 合成烷基胺和烷基甲酰胺

CO_2 和 NH_3 的混合物, 经铁催化剂作用, 在 160°C 和 200Pa 压力下, 可转化为烷基胺:



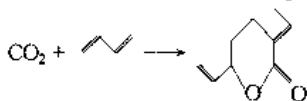
在 $100 \sim 125^\circ\text{C}$, $50 \sim 60$ 大气压及Ⅷ族金属配合物存在下, 二氧化碳同仲胺和氢气相互作用生成二烷基甲酰胺和水。



该法采用 $\text{CoH}(\text{ddpe})_2$, $\text{CuCl}(\text{pph}_3)_3$ 以及 $\text{IrCl}(\text{O})(\text{pph}_3)_2$ 等催化剂, 呈现最大的活性。在苯介质中, 由二甲胺生成二甲基甲酰胺 (DMF) 的产率为 1200mol/mol 催化剂。在同样条件下, 用正己烷为溶剂, 麟钌配合物为催化剂, 二甲基甲酰胺的产率为 57.4%。

18.1.4.6 合成内酯和 C_9^- 的羧酸

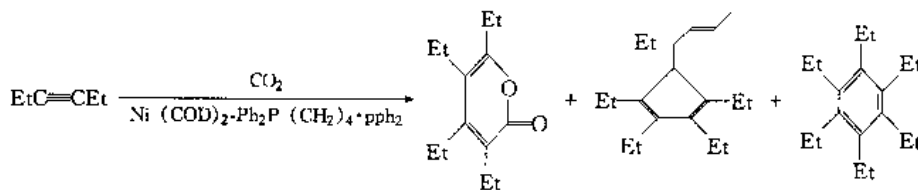
二氧化碳同丁二烯在 DMF 极性溶剂中反应, 采用 $[\text{Pd}(\text{dppe})_2]$ 催化剂, 可得到内酯:



如果在有 NaOPh 存在的 DMF 中, 以 $[\text{Pd}(\text{pph}_3)_3]_4$ 为催化剂, 于 80°C 反应, 可得到收率为 30% 的 C_9^- 羧酸:



若使二氧化碳与炔烃反应, 则反应按下式进行:

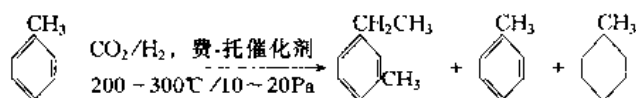


(式中: COD = 1 环辛二烯)

18.1.4.7 芳烃的烷基化

二氧化碳和氢气可代替甲醇使芳烃直接甲基化, 采用费-托型催化剂。然而, 反应产物是相当复杂的混

合物, 包括加氢和甲基转移的产物。

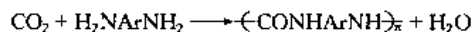


18.1.4.8 高聚合物合成

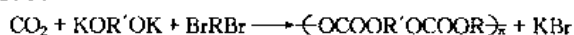
(1) 概述

二氧化碳很稳定, 难以活化, 至今未发现其均聚物, 虽可与其他单体共聚, 但往往要消耗大量能量和催化剂。这方面的研究工作从1969年后才活跃起来。20年后才取得接近实用化的进展。

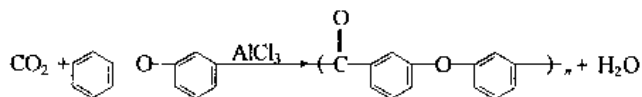
二氧化碳是碳酸的酸酐, 可以像一些二元羧酸及其酸酐那样作为共缩聚单体。例如, 在高温高压下可与二元胺缩聚产生聚脲。山崎升发现, 某些磷化物如 $\text{HOP}(\text{Oph})_3$, PhOPCl 或 $(\text{EtO})_2\text{PN}(\text{Me})\text{COMe}$ 等可以吸收缩聚产生的水分子, 从而使反应得以较温和条件下进行, 但产物分子量不够高:



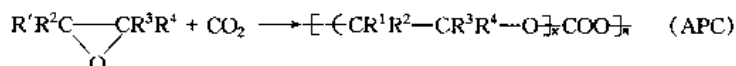
当发现以冠醚作催化剂时, 二氧化碳与酚钾反应生成的有机碳酸钾盐与二卤化物缩合可得到聚碳酸酯, 但反应产率与分子量都有待提高:



在路易斯酸存在下, CO_2 还可与二苯醚缩合生成聚酮:



二氧化碳含有 $\text{C}=\text{O}$ 不饱和键, 是一个加成聚合单体, 井上祥平发现, 在阴离子配位催化剂作用下, 二氧化碳可与环氧化物共聚产生脂肪族聚碳酸酯 (APC):



其中, $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 为氢、烷基、环烷基、芳基等。重要的催化体系如表18.11所示。其中许多体系倾向于产生交替共聚物 (碳酸酯单元分数 f_c 接近于理想值0.5)。

表 18.11 合成脂肪族聚碳酸酯的重要催化体系

催化体系	温度, $^\circ\text{C}$	时间, h	$\text{Mn} (10^{-4})$	f_c	催化效率
$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	60	40	2.0	0.5	98
$\text{ZnEt}_2 + \text{H}_2\text{O}$	30	48		0.47	309
ZnEt_2 + 连苯三酚	35	44	23.5	0.5	1811
$(\text{ZnCl}_2 + \text{PCOONa}) + \text{AlEt}_3$	60	24	5.5	0.45	1600
$\text{TPPAIOR} + \text{PPh}_3$	30	168	2.0	0.5	$>10^4$
$\text{Y}(\text{P}_{204})_3 + i\text{Bu}_3\text{Al} + \text{甘油}$	60	17	9.2	0.3	3064
戊二酸锌	85	4	11.6	0.5	5082
PBM	70	6	2.0	0.43	$>10^4$

表中催化效率以每摩尔主要催化剂金属产生聚碳酸酯的克数表示。P为苯乙烯-丙烯共聚物; TPP为四苯基卟啉, OR为 $-\text{OCHMeCH}_2-\text{Cl}$; P_{204} 为 $(n\text{-BuCH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OH}$; PBM为 $\text{P}_2\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_6[\text{Fe}(\text{CN})]_{2-3b}(\text{H}_2\text{O})_c(\text{KCl})_d$, 其中 M^{II} 为Zn或Co, P为聚醚。表中数据表明, 采用金属有机催化剂或卟啉金属络合物, 采用一定的双金属搭配, 及采用一些聚合物载体对提高催化效率都有一定的作用。陈立班等制备的聚合物负载双金属催化剂PBM催化效率高、产物成本低, 适于工业化生产。动力学研究表明, 共聚过程是PBM催化剂首先与环氧化物络合, 然后两种单体轮流插入活性中心, 如果两个二氧化碳分子同时与一个催化活性中心络合, 可使其封闭而失去活性。因此聚合反应速度分别与环氧化物浓度的二次方、催化剂浓度的一次方、二氧化碳浓度的-1次方成正比。先将二氧化碳与环氧化物相互作用生成碳酸酯, 如 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OCOO}$, 然后使后者在三水合锡酸钠等的作用下开环聚合, 亦可得到脂肪族聚碳酸酯, 不过并非交替共聚物, 其中碳酸酯单元分数仅为0.1~0.2。

氧杂环丁烷在 $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O-acac}$ (acac=乙酰丙酮)作用下、甲醛在叔胺催化作用下也可和二氧化碳共聚, 产物也都是脂肪族聚碳酸酯。采用各种结构不同的环氧化物共聚合成具有不同性能的APC。一些APC的性能如表18.12所示。

表 18.12 一些 APC 的性能数据

共 聚 物	PEC	PPC	PBC	PCHC	PSiC ^②
玻璃化温度 $T_g, ^\circ\text{C}$	0.5	30, 33, 41	60	125, 135	76, 80
弹性模量 E , MPa	$2.1^{①}$	993 ^②	2190 ^③	—	2400
抗张强度 δ , MPa	$5.9^{①}$	33.2 ^②	37.0 ^③	—	54.1
密度, 10^3kg/m^3	1.429	1.275, 1.3	1.18	—	1.27
介电常数, 1kHz	4.32	3.0	—	—	3.25
体积电阻, $\Omega\cdot\text{cm}$	10^{16}	10^{16}	—	—	—
折光率 n	1.470	1.463	1.470	—	—
燃烧热, 10^3kJ/kg	13.9	18.5	21.2	—	—
吸水性 (23°C , %)	0.406~0.688	0.397	—	—	—
热分解温度 $T_d, ^\circ\text{C}^{④}$	210	218	—	240—280	—
透气性 水气 (10^{-12})	1.7	1.3	1.2	—	—
ml-cm N_2 (10^{-12})	6.9	5.3	43	—	—
$\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg O}_2$ (10^{-10})	14	30	200	—	—

① 拉伸速度 200mm/min。

② 拉伸速度 10mm/min。

③ 空气中 0.05g 样品从 120°C 开始以 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至失重 5% 时温度。

注: PEC: CO_2 环氧烷 (EO) 共聚物; PPC: CO_2 环氧丙烷 (PO) 共聚物; PBC: CO_2 氧化 2-丁烯 (BO) 共聚物; PCHC: CO_2 氧化环己烯 (CHO) 共聚物; PSiC: CO_2 氧化苯烯 (SiO) 共聚物。

由于具有以上特性, 作为一种功能材料, APC 有着广泛的应用前景。

(2) APC 生物降解性能的应用

APC 生物降解能力可应用于药物缓释体系。Masahiro 等利用蒸发溶剂的方法制得 APC 微球作为药物缓释体系的载体, 并调查了该体系药释速率的各种影响因素如分子量、微球尺寸、药物含量等。结果表明, 随着微球直径的减少或药物浓度的增加, 释药速率增加, 但体系的释药速率和生物降解性能并不依赖于 APC 的分子量。利用扫描电镜 (SEM) 观察释药前后微球形态, 确认 APC 微球支持了药物的长效、均匀释放。Kausaguchi 等将 APC 片剂植入鼠的腹腔内, 结果 APC 在两周内完全降解, 鼠没有出现相应的生长延缓现象, 在置药处也没有发现可观察到的不良反应, 这意味着 APC 可用做可自行消失的医用材料如手术缝合线等。还有报道利用激光处理 APC 得到微球, 可用于活体组织的再生。

APC 还可用于制备生物降解塑料。由 APC、热塑性基体和少量水制成密度为 $0.71\sim 0.003\text{g}/\text{cm}^3$, 直径为 $0.5\sim 10\text{mm}$ 的多孔微球, 经过一定表面改性处理后, 通过附聚作用得到生物降解的塑性泡沫材料。由于 APC 的水、气透过性极小, 它也可以用来制造可生物降解的包装材料, 如食品保鲜膜、塑料包装袋等。Dujaradin 将 $5\sim 25\text{phr}$ APC 与聚酰胺共混, 得到具有良好力学性能, 且在环境条件下可生物降解的复合物, 可制成包装材料。这是解决日益严重的白色污染的有效途径, 对于生态环境的保护具有重要的意义。

(3) APC 热分解性的利用

如前所述, APC 热分解温度低, 燃烧热低, 而且具有良好的流动性, 因而在铸造、陶瓷行业有着广泛的应用前景。将 APC 与陶瓷粉或金属粉及少量溶剂混合, 得到的复合物易塑型, 可模压、注塑成型, 具有优良的加工性能, 并可在较低的温度下烧结, 产品无炭残渣, 体相无裂纹。将 60phr APC 与 40phr PMMA 共混, 复合物具有良好的力学性能, 可用于陶瓷、金属粉的发泡浇铸 (evaporative foam casting) 及黏合剂等。在 $240\sim 440^\circ\text{C}$ 下加热可缓慢均匀彻底分解。质量比为 98:2 的耐热聚合物如聚砜与 APC 的复合物在 370°C 注塑成型可得到密度为 $0.72\text{g}/\text{cm}^3$ 的泡沫塑料。将 APC 与金属或金属氧化物及少量溶剂、添加剂混合, 复合物具有良好的流动性, 在铝板上网板印刷, 焙烧后可以得到电路板, 没有分解残留物。用同样的方法还可以制成低温可焊接无火花焊药复合物。APC 还可用于制备陶瓷粘接剂。将 APC 与陶瓷粉混合, 粘接陶瓷制品后烧结, 其强度很大。

(4) APC 聚合物共混改性

由于 APC 分子链具有良好的柔性, 而端羧基的存在又使得共混体系中易产生特殊相互作用, 而且除 PEC 外各种 APC 均具有较高的强度。因而它既可用做脆性材料的增韧剂, 也可用于弹性体补强。

(5) 其他的应用

APC ($M_w = 2000 \sim 150000$) 作为液态 CO_2 的增稠剂便可得到油(气)井压裂液, 可以高速输送, 且容易携带支撑剂。它也可作为高分子合成的催化剂载体。用 II 族金属盐与 APC 溶液共混, 铸膜得到半透明固体导电膜, 它可用于电池中。由 APC 有良好的尺寸稳定性, 用它来制造有限胶层厚度的粘合剂, 用来粘接半导体元件。齐聚的 APC 还是有用的有机合成中间体, 用于制造各种性能的 PU。APC 还可制涂料、粘合剂和表面活性剂等。

18.1.5 CO_2 与金属卟啉配位反应

现在, 人们对植物光合作用的机理有了进一步的了解, 正在研究模拟生物固定 CO_2 , 实现“人工光合作用”。已研究成功一种新的优异的铝卟啉配合催化剂, 可以“捕集”固定 CO_2 , 为开发利用 CO_2 开辟了新的途径。

卟啉 (porphyrins) 是卟吩 (porphine) 的衍生物, 卟吩是由四个吡咯环通过四个碳原子所构成的一个多杂环化合物, 其中四个氮原子容易与许多金属原子配位而合成的金属卟吩配合物。

卟啉与铝原子的配位形成的配合物见图 18.5。可以看出, 该化合物中有四个 Al-N 键存在, 其中包括二个共价键。当与三价键铝原子配位时, 才能使原子价饱和。因此, 用铝卟啉配合物作催化剂具有很高的化学反应活性和较强选择性。可在常温常压下, 实现一系列反应, 尤其在固定 CO_2 上显示出优异的特征。

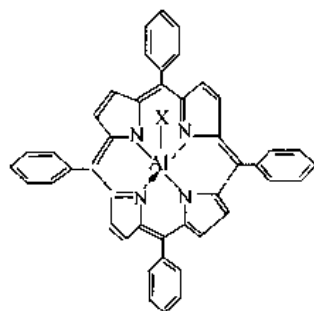
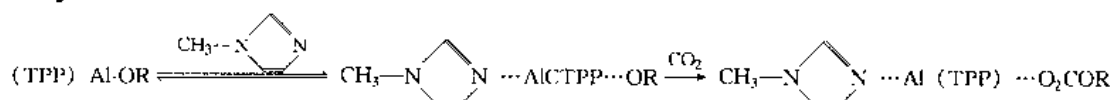


图 18.5 铝卟啉络合物的结构图

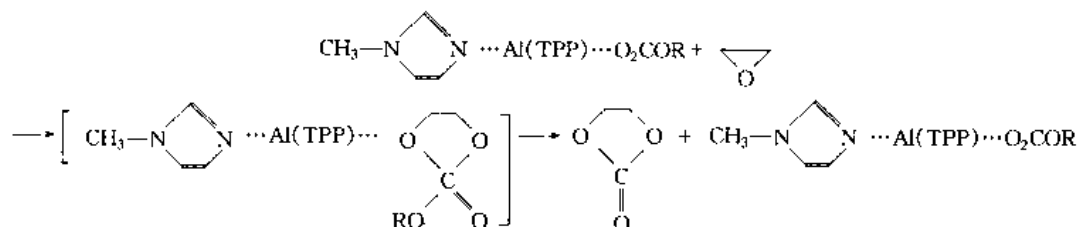
缩写成 (TPP) Al-X,
代表铝卟啉络合物 ($X = \text{OR}$)

18.1.5.1 “捕集” CO_2

以铝卟啉络合物结构中可见, X 为烷氧基 ($X = \text{OR}$) 不易与 CO_2 反应。但如果 N-甲基咪唑 (NmIm) 共存下, 通入 CO_2 则发生合成碳酸酯反应, 快速“捕集”了 CO_2 。



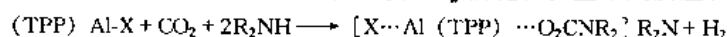
当铝卟啉络合物“捕集”了 CO_2 后, 就显示出很高活性, 可在常温常压下与环氧化合物快速反应, 生成亚烷基碳酸酯:



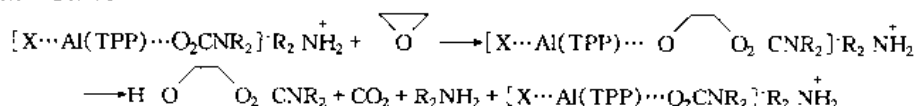
18.1.5.2 CO_2 的活化

CO_2 是化学上不活泼的惰性小分子, 通过与金属卟啉配合物也可以活化 CO_2 分子。如在金属卟啉配合物催化剂下, 向仲胺 (= 烷基胺) 通入 CO_2 即可生成氨基甲酸和氨基甲酸铵。

根据上述原理, 在铝卟啉配合物作为催化剂时, 可使 CO_2 活化, 发生下列反应:



在上述铝卟啉配合物的催化体系中, 如果添加环氧化合物, 则可在常温常压条件下, 生成氨基甲酸酯, 催化剂还可以循环使用。



这个催化剂活化二氧化碳的循环系统是在铝卟啉配合物的两侧进行的。

18.1.5.3 活体聚合反应

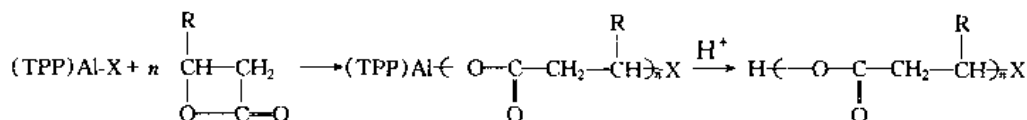
聚合反应按照反应历程可分为逐步聚合和连续聚合两类。其中连续聚合反应又可分为自由基型和离子型两种。

这里介绍一种“活体”聚合反应 (Living Polyreaction)。其含义是在聚合反应中, 催化剂分子参与高分子的生成。即开始引发之后, 在反应过程中, 催化剂永远保持活性, 而不会像自由基那样终止。就是在高分子的末端也具有“活性”, 可使高聚物自由“生长”。因此, 可以自由调节聚合物的分子量和聚合度。

为了实现高分子设计,可以采用铝卟啉配合物作为催化剂,将环氧丙烷进行齐聚反应,合成齐聚的聚醚高分子材料。催化剂可以循环使用,根据环氧丙烷的反应量,自由调节齐聚高聚物的分子量和聚合度。

在铝卟啉配合物作为催化剂的条件下,不仅能发生上述的齐聚反应,而且,还可以将不同结构的单体进行交替聚合,生成齐聚的共聚体。醚化合物还可以与环氧丁烷反应,生成环氧丙烷与环氧丁烷相互交替的齐聚醚高分子材料。该齐聚共聚体是在铝卟啉配合物催化剂上“生长”起来的。形象地称之为“活体”聚合反应。

这种齐聚共聚反应具有广泛的通用性。又如,以铝卟啉络合物为催化剂,以 β -内酯为原料还可以合成聚酯类高分子材料。反应可按下式进行:



该反应与以环氧化合物为主体的反应有所不同,这种高分子化合物的活性末端为铝的羧酯。

总之,金属卟啉配合物是一种新型催化剂,在固定 CO_2 方面开辟了一条崭新的途径。

参 考 文 献

- 1 钱延龙. 金属有机化学进展. 北京: 化学工业出版社, 1987
- 2 Kiennemann A. Appl Catal. 1990, 59 (1): 165
- 3 [西德] W. 凯姆. C_1 化学中的催化. 黄仲涛译. 北京: 化学工业出版社, 1989
- 4 孟完波, 黄友梅. 合成化学. 1996, 4 (3): 209
- 5 周忠清, 钱延龙. 化学通报. 1984, 5: 4
- 6 周忠清. 化学通报. 1988, 4: 7
- 7 Inoue T. J Chem Soc Faraday Trays. 1986, 82 (1): 11
- 8 Benitez J. Appl Catal. 1991, 71: 219
- 9 贡长生, 邱生鲁. 自然. 1990, 4: 30
- 10 贡长生, 邱生鲁. 天然气化工. 1990, 3: 57
- 11 贡长生, 邱生鲁. 天然气化工. 1983, 12: 894
- 12 邱生鲁. 现代精细化工. 北京: 科学技术文献出版社, 1998
- 13 汪安等. 化工百科全书 (I 卷). 北京: 化学工业出版社, 1991
- 14 叶晓光等. 化学通报. 1997, 10: 29
- 15 Nishida H. Chem Lett. 1994, (3): 421

18.2 相转移催化

18.2.1 概述

相转移催化 (Phase Transfer Catalysis 简称 PTC) 反应由于具有反应速度快、操作简单、收率高和污染少等优点, 早已被公认为新的化工技术而广泛用于有机及精细化学品的合成。

在过去几十年中, 发展了一种可行的、能在工业上成功应用的 PTC, 利用催化剂将反应阴离子从水相或固相转移到发生反应的有机相中。PTC 已被证明是一种非常重要的、能克服多相体系相障碍的手段。

1951 年 Jarrouse^[2] 已报道使用阴离子转移剂, 但 PTC 的基础性的工作是在 20 世纪 60 年代后期、70 年代初奠定的^[3~5]。Starks 首先提出了“相转移催化”这一术语。虽然对用“催化”这个词表示相转移循环催化过程存有异议, 但这个术语已被公认和沿用。

PTC 原理是基于一“相转移催化剂”能够容易地将一试剂从一相转移至另一不互溶的、有其他反应试剂存在的相中, 因而才发生反应。然而, 对于有效的 PTC 催化行为, 被转移的物质应处于活性状态, 而且在有机反应过程中能再生, 以实现催化循环。

在大量的合成反应中都可找到 PTC 的应用。最初是用在亲核取代反应以及有碱存在下, 中性或弱酸性有机化合物的去质子反应。利用 PTC 发生的反应包括氧化反应、还原反应、聚合反应、过渡金属助催化反应、碳烯反应与合成、加成反应、缩合反应、碳烷基反应等。这些反应通常在精细化工制造中广泛应用。在碱性条件下, 廉价和易得的 K_2CO_3 和 NaOH 水溶液可用于弱酸性有机化合物 ($\text{p}K_a = 15 \sim 24$) PTC 的烷基化中, 从而避免了严格的无水条件, 昂贵的溶剂和危险有机金属试剂和金属氢化物。当有 PTC 催化剂存在时, 这些反应发生在两相体系中, 它简单、便宜, 且可用温和碱 K_2CO_3 代替有毒的碱金属醇盐、胺盐和氢化物。例如, 在 PTC/OH 条件下, 像活性苯腈、活性炔和活性酮这样一些活性亚甲基化合物的 C-烷基化已被 Makosza 首先研究

过, 并广泛用于大量的有机反应中。有时 PTC 还可增加反应选择性。

PTC 的主要缺点是需要将 PT 从有机相中分离。解决这一问题的是下面提到的固体负载催化剂, 并在后面讨论。

据 1994 年统计, 有多达 500 个商业过程利用了 PTC^[6], 产品销售为 100 亿美元/年。这些产品制造中至少涉及一个主要的 PTC 步骤。在制药、农药和聚合物工业中 PTC 用得最多。

本节系统介绍 PTC 的分类、PTC 的种类及其发展、PTC 的选择条件、影响 PTC 的因素、PTC 的反应机理、PTC 的近期发展和 PTC 的工业应用等方面。

18.2.2 PTC 体系的分类

PTC 反应大致可以分为两大类型: 可溶 PTC 和不可溶 PTC (图 18.6), 每一类中, 根据实际涉及到的相, 又进一步分成液-液 PTC (LLPTC) 气-液 PTC (GLPTC) 和固-液 PTC (SLPTC)。某些情况下, PT 催化剂形成一分离液相, PTC 的这种变化可与传统不溶性 PTC 归在一类, 传统不溶性 PTC 是 PT 催化剂被固定在固体载体上。PTC 的另一些非典型变化包括逆向 PTC (IPTC) 和通过可逆转移机理的可逆 PTC^[7]。

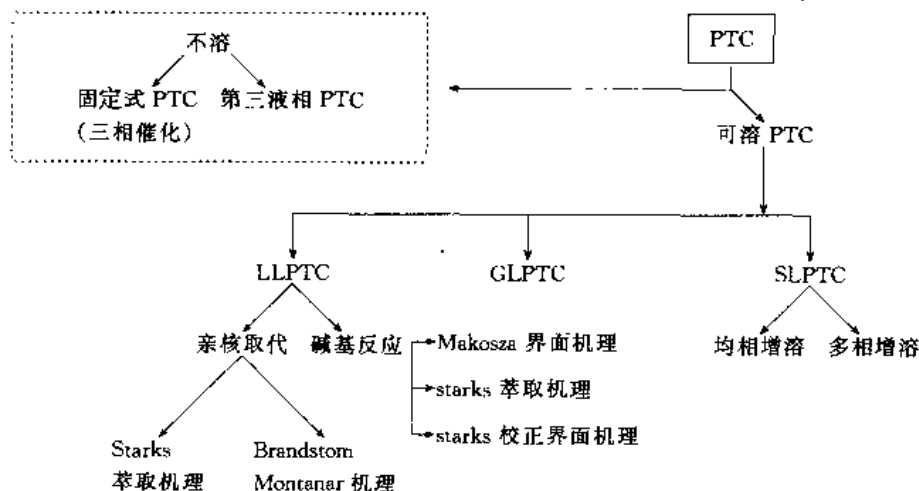


图 18.6 PTC 反应的分类

在 LLPTC 中, 亲核试剂 ($M^+ Y^-$) 溶于水相, 而在 SLPTC 中, 它则是悬浮于有机相中的固体。尽管由于固-液体系中避免了水相, 降低了离子对的水解, 增加它的反应性, 故某些反应以这种模式进行有明显的操作优点, 但据报道的 PTC 大多数应用是在液-液体系中, 与液-液 (水-有机溶剂) 模式相比, 在固-液模式中操作可获得较高的选择性和效率。例如, 在有 CO 和 NaOH 存在下, TDA-1 作 PT 催化剂, 一种羰基钴配合物作助催化剂, 苯乙炔和溴化苄在液-液体系中反应得到苯乙酸, 这是由于酰基羰基钴中间体的迅速水解所致, 而使用固体 NaOH, 反应得到相应的内酯^[8]。GLPTC 牵涉 PTC 在气-液-固体系中的应用, 有机反应物是气态并通过一含有固体无机试剂或其他固体试剂/助催化剂 (一般为固体 K_2CO_3) 的固体床^[9]或流过一惰性无机载体^[10], 固体床和载体均用熔融态 PT 催化剂包覆着。严格来讲, 尽管这是气-液-固体系, 但通常将它归为 GLPTC。GLPTC 有如下优点: 易适宜连续流动操作 (气态试剂连续流过固体床), 不需有机溶剂 (因有机反应物呈气态), 易回收 PT 催化剂 (因它直接载于固体床), 以及某些时候比 LLPTC 有较好的选择性。有许多反应都可在 GLPTC 条件下发生, 包括利用二烷基碳酸酯 (典型地二甲基碳酸酯, DMC) 的特殊类型反应^[11]。在活性亚甲基化合物中, DMC 首先是起到一个羧甲基剂的作用, 它能够保护活性亚甲基衍生物, 能与另一 DMC 分子发生亲核取代反应。这种合成方法在比利时已用来象酮基布洛芬 (Ketoprofen) 消炎药的合成。同样, 使用 DMC 进行的芳氧基乙腈和甲基-2-芳氧基乙酸酯的甲基化反应, 可获得高达 99% 的单甲基衍生物, 这已广泛用在生物活性物和植物生长调节剂的合成^[10]。利用 GLPTC 的其他反应包括卤素交换反应、酯化反应、醚化反应、异构化反应、烷基化反应、卤素转移反应、Witting and Borner 反应以及由伯醇合成伯胺卤化物的反应。

然而, 液-液和固-液体系是 PTC 反应的主要类型, 它们的应用也最多, 因而 PTC 体系的进一步讨论和分析主要集中在 LLPTC 和 SLPTC 反应。

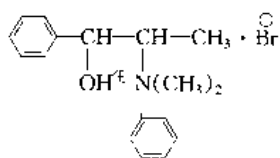
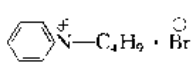
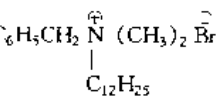
18.2.3 相转移催化剂

18.2.3.1 鎓盐类 (Onium) 转移催化剂

此类催化剂主要是季铵盐 ($R_3N^+R'X^-$)、季磷盐 ($R_3P^+R'X^-$)、季砷盐 ($R_3As^+R'X^-$)、季锑盐和季铋

盐,以前两者使用较多。镧盐化合物以通式 $Q^{\oplus}X^{\ominus}$ 表示,它是水溶性的, Q^{\oplus} 不能太大或太小,一般 Q^{\oplus} 每个烷基的碳原子数为 2~12。季铵盐具有生产简便、价格便宜、毒性小等优点,应用较多。表 18.13 为一般使用的部分镧盐类催化剂。

表 18.13 镧盐类相转移催化剂

催化剂缩写	中文名称	结 构 式
BMEB	N-苯基-N-二甲基溴代麻黄素	$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{OH}^{\oplus}}{\text{CH}}-\underset{\text{N}(\text{CH}_3)_2}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \cdot \text{Br}^{\ominus}$ 
HPB	丁基吡啶溴化物	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^{\oplus} \cdot \text{Br}^{\ominus}$ 
BTEAB	苄基三乙基溴化铵	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Br}^{\ominus}$
BTEAC	苄基三乙基氯化铵	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Cl}^{\ominus}$
BTMAC	苄基三甲基氯化铵	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}^{\ominus}$
BTMAF	苄基三甲基氟化铵	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{F}^{\ominus}$
CTEAB	十六烷基三乙基溴化铵	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^{\oplus}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Br}^{\ominus}$
CTEPB	十六烷基三乙基溴化铵	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{P}^{\oplus}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Br}^{\ominus}$
CTMAB	十六烷基三甲基溴化铵	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Br}^{\ominus}$
CTMAC	十六烷基三甲基氯化铵	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}^{\ominus}$
DBDMA	二丁基二甲基氯化铵	$\text{Bu}_2\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl}^{\ominus}$
DBMAB	消毒剂新洁而灭	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Br}^{\ominus}$ 
OTEAB	辛基三乙基溴化铵	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^{\oplus}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Br}^{\ominus}$
TBAB	四丁基溴化铵	$\text{Bu}_4\text{N}^{\oplus} \cdot \text{Br}^{\ominus}$
TBSB	四丁基硫酸氢铵	$\text{Bu}_4\text{N}^{\oplus} \cdot \text{HSO}_4^{\ominus}$
TBAC	四丁基氯化铵	$\text{Bu}_4\text{N}^{\oplus} \cdot \text{Cl}^{\ominus}$
TBNCN	四丁基氰化铵	$\text{Bu}_4\text{N}^{\oplus} \cdot \text{CN}^{\ominus}$
TBAF	四丁基氟化铵	$\text{Bu}_4\text{N}^{\oplus} \cdot \text{F}^{\ominus}$
TBAI	四丁基碘化铵	$\text{Bu}_4\text{N}^{\oplus} \cdot \text{I}^{\ominus}$
TBAOH	四丁基氢氧化铵	$\text{Bu}_4\text{N}^{\oplus} \cdot \text{OH}^{\ominus}$
TAMAC 或 TOMAC	三辛基甲基氯化铵	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^{\oplus}\text{CH}_3 \cdot \text{Cl}^{\ominus}$
TEAC	四乙基氯化铵	$\text{Et}_4\text{N}^{\oplus} \cdot \text{Cl}^{\ominus}$
TOEPB	三辛基乙基溴化铵	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}^{\oplus}\text{Et} \cdot \text{Br}^{\ominus}$
TOPAC	三辛基丙基氯化铵	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^{\oplus}\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{Cl}^{\ominus}$
TPAB	四丙基溴化铵	$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^{\oplus} \cdot \text{Br}^{\ominus}$
TPASC	四苯基氯化砷	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^{\oplus} \cdot \text{Cl}^{\ominus}$
TPSnO	三苯基氢氧化锡	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}^{\oplus} \cdot \text{OH}^{\ominus}$

18.2.3.2 叔胺类催化剂

1913 年德国专利首次报道用三乙胺作催化剂。后来 Hennis 发现它在反应中实际上形成季铵而起催化作用。这类反应中加入 NaI 可以起助催化剂作用。对于氯化苄和醋酸钾在乙腈中反应, 不同的叔胺催化时, 结果不同 (见表 18.14), 反应为:

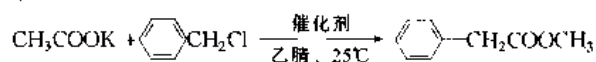
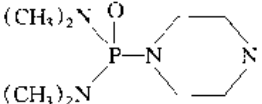
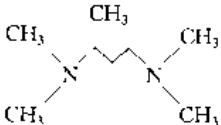

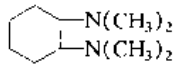
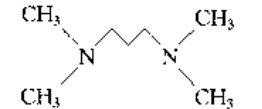
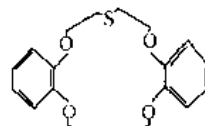
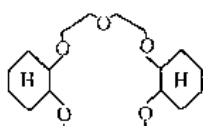
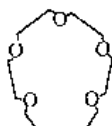
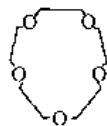
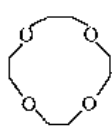


表 18.14 多胺催化的置换反应

催 化 剂	反应时间 h	收率, %	催 化 剂	反应时间 h	收率, %
	7	0		2	100
	1.5	95		5	100
	2	98			

18.2.3.3 冠醚类催化剂

冠醚是一种大环多醚化合物。由于它对离子的络合能力,可使无机物如 KOH 、 KMnO_4 等溶于有机溶剂中,提高了非极性溶剂的溶解能力,增加了阴离子在非极性溶剂中的活性。冠醚的结构和它的孔穴大小、电荷分布以及所带的官能团,对反应物表现出不同的活性。常见的冠醚有:



十一、二、三、四

十五冠一五

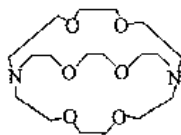
十八冠一·六

二環醛十八冠一六

二硫杂二苯十八冠一六

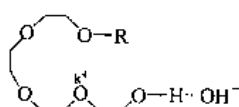
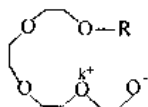
18.2.3.4 多环穴醚 (Cryptand)

多环穴醚又称隐配体，它和冠醚相似，孔穴可络合和包裹金属离子，它空间结构性强，比冠醚活性高，但制备困难、价格昂贵。 $[2, 2, 2]$ -穴醚结构为：



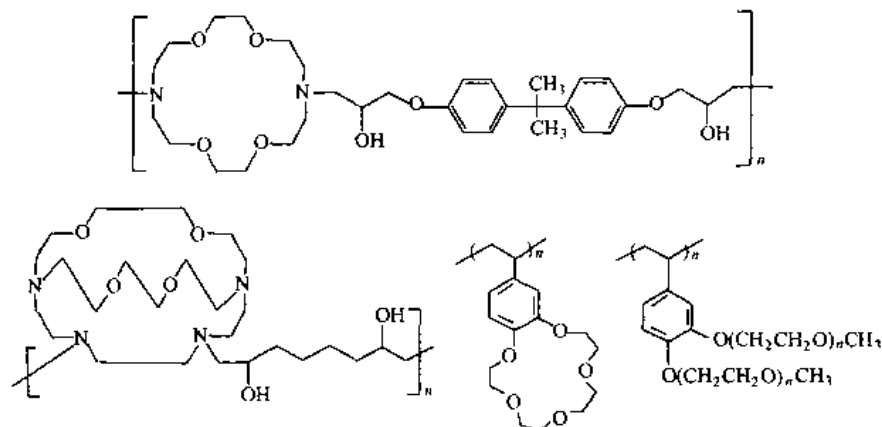
18.2.3.5 开链聚醚

各种含 $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ 的开链聚醚都能用作相转移催化剂，它可以作为阳离子络合剂，常用的有聚乙二醇 (PEC)， $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ，端基—OH 非常重要， $n=3\sim 4$ 时呈现催化活性， n 为 5 时催化剂活性最高。它络合阳离子结构为：



18.2.3.6 三相催化剂

高分子 PTC 催化剂是继上述低分子 PTC 之后发展起来的, 它既不溶于水也不溶于有机溶剂, 在反应体



三相催化剂有以下三个基本过程控制着非均相催化反应的总速率。

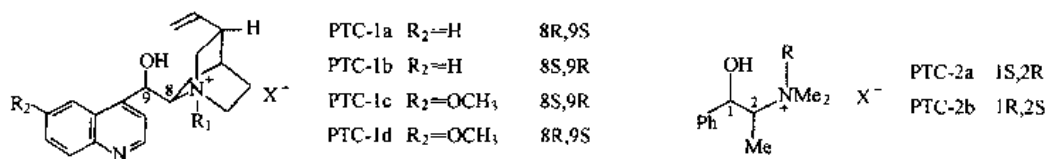
① 传质 反应物速过扩散从本体相迁到固体催化剂表面, 搅拌有利于传质, 可减小 Nernst 扩散层厚度。

② 粒子内部扩散 反应物从固体表面转移到活性部位才能发生反应。高分子 PTC 都是经过溶胀的, 粒子表面活性部位少。粒子内部扩散与高聚物交联度、活性部位结构、聚合物结构、间隔链、底物结构、盐的浓度和溶剂有关。

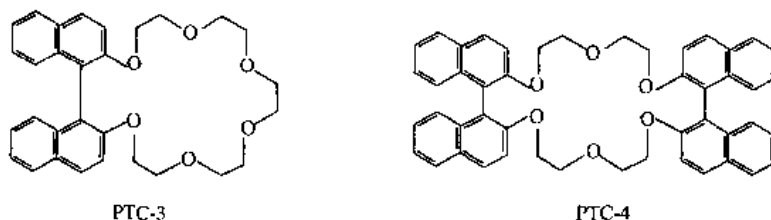
③ 固有的反应性 即高分子 PTC 的活性部位的结构。

18.2.3.7 手性相转移催化劑

① 手性季铵盐类催化剂 已从活性胺盐、麻黄碱衍生物、奎宁或金鸡纳碱而制得手性季铵盐 PTC-1、PTC-2, 并已广泛应用^[17]。



② 手性冠醚类催化剂 成联二萜基为手性源的手性冠醚 PTC-3、PTC-4



也可用单糖、光学活性酒石酸来合成冠醚催化剂。

18.2.3.8 PT 催化剂的其他发展

Phone-Poulenc 公司合成的 TDA-1 (Tri(3,6-dioxahelptyl) amine) 是一种稳定和有效的固-液体体系 PT 催化剂, 在强碱的高温下均保持稳定^[18]。Brunelle 报道了一种新颖的高温 PT 催化剂 EtHexDMAP (4-二氨基吡啶的 *N*-烷基盐) 用于聚合物和单体的合成^[19,20]。Idoux 和 Gaptin 研究了使聚合物与 PT 催化剂键合, 使聚合物上有多个 PTC 位。从简单的多卤化反应物也可合成可溶性的多位 PT 催化剂。Balakrishnan^[21] 提出一种新的多位二氯二胺盐用于二氯卡宾和苯乙烯反应中。多位催化剂具有活性高、使用条件温和、对产品污染少等优点。Shaffer^[22] 研究了一种称之为双机械式 PTC 的聚合反应中 PTC 与逆向 PTC 的特别结合, 反应中铵盐被用作从水相到有机相的介质转移, 而环状或非环状硫醚, 如四氢噻吩作为从有机相到水相转移的独立催化剂。

18.2.4 PT 催化剂的选择

PT 催化剂的两个基本要求^[23]。

① PT 剂必是阳离子, 有充分的有机结构以至能分配亲核离子进入有机相。

② 阴、阳离子键合松弛，从而保证有较高的阴离子活性。

与 PT 催化剂选择有关的一些因素是：反应条件下的稳定性、容易制备成获得、易分离或回收、活性及毒性等。尽管对于一个反应体系，并没有明确的指引去选择最佳催化剂，但对这些因素的综合分析，能够提

供一个适当的分类法来筛选不同的 PT 催化剂。现在,在一定温度和碱性条件下,比较一下冠醚和穴醚、季铵盐、PEG 的价格、毒性和稳定性。

常用的 PT 催化剂中,PEG 最便宜而冠醚和穴醚最贵。冠醚和穴醚除了贵,还有毒性,故尽可能不使用。季铵盐通常在中性或酸性介质中使用,温度在 $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 以下。在非碱性介质中,高温下由于发生可逆 Menskutkin 反应,季铵盐产生去季铵化。PEG、冠醚和穴醚在较高温度均有较好稳定性,高达 $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 也能使用。然而,PTC 的许多应用一般在 $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$,这种条件下,季铵盐有较高活性和稳定性,故被广泛使用。碱性条件下,冠醚、穴醚和 PEG 比季铵盐显示较高的稳定性。有 $50\% \text{NaOH}$ 存在下,由于发生 Hofmann 消去反应,季铵盐会分解,形成相应的三烷基胺和一个烯烃。同样,在软亲核试剂如 RS^- , R_3C^- , R_2N^- , RO^- 存在下,亲核的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 可能会在鏽盐上发生取代,释放三烷基胺并使这个亲核试剂烷基化。在碱性介质和高温条件,便宜和稳定的 PEG 可替代鏽盐而作为 PT 催化剂。然而,与冠醚、穴醚和鏽盐相比,PEG 活性较低,故需要量大,其回收可采用蒸馏法。

综合考虑催化剂活性、稳定性、广泛有效和应用及价格,季铵盐(通常表示为 Q^+X^-)是最有成本优势和可行的 PT 催化剂,是经常选作为工业应用的催化剂。PEG 活性较低,故较少使用,但潜力大。当鏽盐和 PEG 都不能使用时,可选择冠醚和穴醚,但其毒性和昂贵常常限制它们的工业应用。

几种相转移催化剂的比较见表 18.15。

表 18.15 几种相转移催化剂的比较

比较项目	季铵盐	冠醚、穴醚	开链聚醚
活性	一般较高,与结构有关	一般较高,与结构有关,穴 > 冠	不等,取决于结构、反应和条件
稳定性	在 150°C 内一般稳定, $\text{R}_4\text{P}^+ > \text{R}_4\text{N}^+$, 对强酸稳定,在强碱中都不稳定	稳定,在强酸中不稳定。	稳定,在强酸中不稳定
制备与来源	不同季铵盐的来源与制备,难易差别很大	某些冠醚容易制备或有工业来源	容易制备,许多有工业来源
价格	低	相当高	低
回收	一般不难,取决于体系	容易经蒸馏回收	容易经蒸馏回收
水分影响	一般加一点水显著增加速度。要求无水时可用乙腈	用于液固体系,无需加水,加水可能阻碍某些反应	无需加水
无机阳离子	不重要	K^+ 比别的都好,随催化剂而异	Na^+ 、 K^+ 、 Ba^{2+} 较好
其他	在催化剂中容易结合手征性与其他功能基某些季铵盐趋向于得到乳化液	不乳化	某些可能得乳化液

影响相转移催化活性的因素有催化剂分子结构的对称性、分子中链的长短、取代基的位置和官能团的种类、溶剂的极性、催化剂用量、搅拌速度等。

在鏽盐范围内,选择哪一种取决于所考虑的体系。通常,对于一个给定的反应体系,会对各种铵盐和鏽盐进行评价。然而也可从大量的研究中总结出通用的结论。经常会使用高亲油性阳离子(Q^+)以确保与有机溶剂良好的相容性和有效的阴离子转移。一般,不对称鏽盐如十六烷基三甲基卤化铵比对称性的鏽盐如四烷基铵盐有较高活性,因为长链烷基(十六烷基)有较大的亲油性。但是,在固-液体系中,鏽盐必须接近固体表面以获得反应阴离子,此时,对称性鏽盐也许比不对称的好些。另外,催化剂必须是有足够有机结构(大烷基基因)的阳离子,以至于阴-阳离子对能进入有机相。四甲基氯化铵会更多地溶在水中,故不是一种好的 PT 催化剂,而四丁基溴化铵由于其较高的亲油性使它在有机相中的分配系数较高,因而是一种有效的,广泛使用的 PT 催化剂。除了鏽阳离子结构外,与它结合的阴离子 X^- 的选择也非常关键,随着 X^- 与季铵阳离子结合程度增加,其催化活性降低。比相对应的铵盐贵些的鏽盐仅在非常温和的条件下($\leq 25^{\circ}\text{C}$, $\leq 15\% \text{NaOH}$ 和高 NaY 浓度)才稳定。影响催化剂选择的其他方面,如阴离子选择、阳离子结构、溶剂等将在 PTC 机理部分讨论。

因为鏽盐是应用最广泛的 PT 催化剂,所以,在对 PTC 的机理分析和模拟中,使用术语专门表示鏽盐,如用 Q^+X^- 表示 PT 催化剂, Q^+Y^- 表示催化剂活性态。然而,所讨论的机理和模拟方程同样适合冠醚、穴醚和 PEG,只是 Q^+ 表示冠醚/穴醚/PEG 和金属阳离子 M^+ 形成的阳离子配合物。

18.2.5 影响 PTC 循环的因素

除了前面讨论过的指导催化剂选择的因素外,还有许多其他因素影响 PT 催化反应的反应率,包括有机溶剂和阴离子,决定阴离子在有机相和水相中分布的催化剂结构因素,以及阴离子水解程度等。已在这方面

作了详细阐述^[24]，这里只作简单讨论。因为 PTC 循环是一个多步过程，有必要了解造成被 Q^+ 带入有机相的一阴离子比第二个阴离子快或慢的因素。同样，一旦被转移，在有机相中阴离子应处于活性状态。鏽阳离子 Q^+ 被认为起活化阴离子的作用。也就是，PT 催化剂不仅转移而且活化被转移的阴离子 Y^- 。阴离子的活化与 M^+Y^- 变成 Q^+Y^- 过程中阴-阳离子之间相互作用能的降低有关，从而降低了置换反应的活化自由能。所以，静电相互作用和质量转移决定了 PTC 循环的热力学和动力学。

因此，阴离子转移和阴离子活化是将阴离子从水相转移到有机相中的重要步骤。阴离子转移步骤包括大量平衡过程和被转移试剂与有机物在有机相中的主要反应。理论上也许还涉及扩散阻力（反应物和催化剂从一相转移到另一相的过程中）。较早的报道认为，反应混合物需要充分搅拌才充分的质量转移，要达到好的相接触，搅拌速度应高于某一数值（ $=200\sim300\text{r/min}$ ），反应速度与搅拌和界面面积有关。然而，可以看到，如果相间阴离子转移速率比有机反应速率低，反应速率将随着搅拌速度增加而增大，正如在固-液体系中有碱（ NaOH 或 K_2CO_3 ）存在下的反应一样。

影响 Y^- 萃入有机相中的因素有：阴-阳离子相互作用能（因而需选择合适的鏽阳离子和阴离子），水相中 X^- （添加的盐）的浓度，离子对的水解，PT 催化剂阳离子的有机结构，与阳离子结合的阴离子，以及有机相的极性。阴离子溶剂化会增大离子体积，降低它们的流动性和扩散系数，也因为试剂和溶剂共同竞争离子的空穴点，从而减少离子的反应率。在极性溶剂中，羟基对阴离子溶剂化起着重要作用。通常，弱水化（大的离子半径）阴离子和有足够有机结构的阴离子可较易进入有机相。硬离子（带有电荷密度）通常难以转移，但是，一旦转移，反应很快发生，这种反应由阴离子转移控制。一个软阴离子（带低电荷密度）容易转移到有机相，但需较高活化能才能与有机物发生反应，因而有机反应起控制作用。离子的水解程度随着水相中无机盐增加和碱浓度增大而降低。盐或碱水溶液的浓度不仅影响离子选择性，而且影响被转移阴离子的反应率。通常，最好的 PTC 条件是无机盐饱和了水相，有机溶剂的极性不仅影响溶解性、阴离子溶剂化、聚集状态，从而影响鏽盐的分配系数，而且也影响与有机反应相关的反应率，有机相中阴离子的稳定性和溶剂化受到溶剂极性控制。然而，已证实，在所有的实际生产中，有机相中鏽盐是以离子对、而不是自由离子存在的。在固-液体系中，并不存在与水相容问题，像乙腈这样的极溶剂可产生较高的反应速率，另一个有吸引力的选择是使用有机反应物作有机相，除了因为较高的反应物浓度（纯反应物）导致高的转化外，省去溶剂回收步骤，大大降低了生产成本。

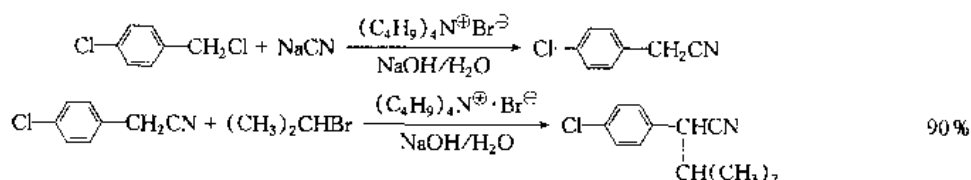
鏽盐要成为一种有效的 PT 催化剂， Y^- 的萃取系数应比 X^- 的高，Bar^[25] 从理论上推导出与相转移催化剂相伴的平衡离子 Z^- 能够抑制 RX 和 MY 间的反应的条件。类似地，实验结果显示，碘化物形式的催化剂不是一个好的 PT 催化剂，因为鏽盐与碘离子之间强烈的相互作用会导致催化剂中毒，因而不能转移亲核阴离子。Sasson 报道了亲水性甲酸根离子对烷基氯化物的 PT 催化酯化反应中，催化剂的中毒情况，使用高浓度的甲酸盐溶液可减少催化剂的中毒。这个现象（催化剂中毒现象）可通过加入大量过量的 Y^- ，或分几次用新鲜的 Y^- 替换水相来解决。使用起化学反应的亲水亲核试剂的饱和水相，沉淀离去基团的盐，同样是解决催化剂中毒的一个简单方法。

18.2.6 相转移催化剂在合成上的应用^[26]

18.2.6.1 PTC 碳烷基化反应

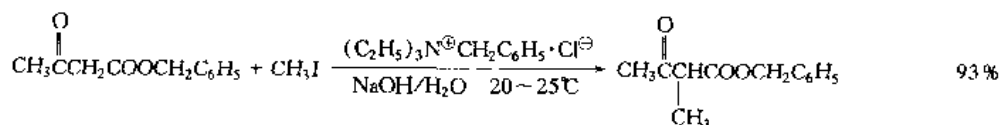
利用碳烷基化反应可以形成新的 $C-C$ 键，由此，可以制得很多化工产品，如高分子材料、医药、农药、染料和炸药等方面。一般要实现此反应需要在无水条件下用醇钠、氨基钠作催化剂。若用 PTC，则可用 NaOH 并在水相中进行。

① 腈的烷基化



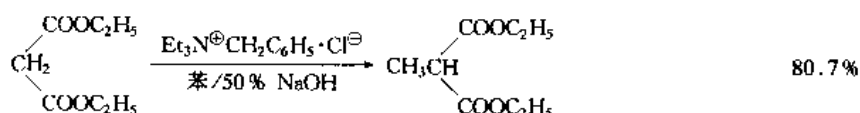
这两步反应均用于杀虫菊酯杀虫剂的合成。

② 醛酮化合物的碳烷基化反应



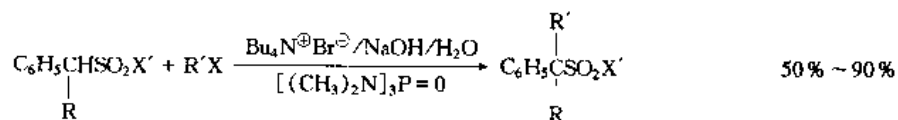
该反应用于蟑螂雌性激素的制备。

③ 酯的碳烷基化反应

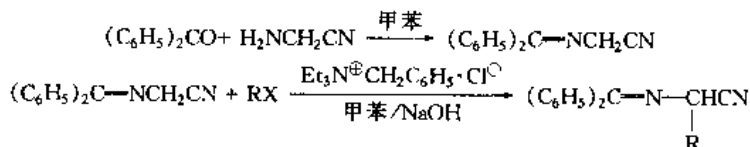


比用乙醇钠和硫酸二甲酯反应收率提高 20%，反应产物是麝香酮中间体。

④ 砜的碳烷基化反应

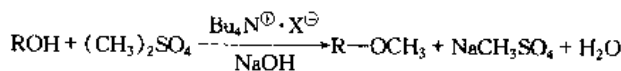


⑤ Schiff 的碳烷基化反应

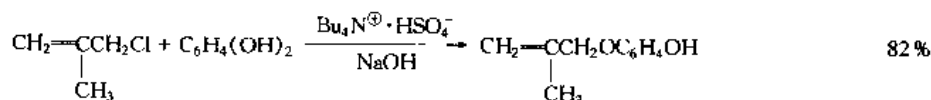


18.2.6.2 PTC 氧烷基化反应

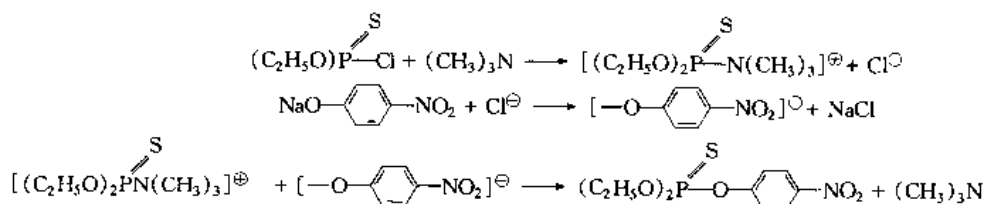
① 甲基醚合成



② 苯基醚合成



③ 磷氧醚合成 磷氧化合物可用作农药对硫磷 (1605)，用三甲胺作催化剂可使反应温度降低，时间缩短，收率提高污染减少。催化机理为：



18.2.6.3 PTC 酯的合成

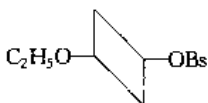
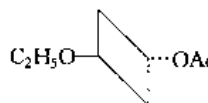
利用羧酸盐与卤代烷反应，在季铵离子和胺相转移催化下，可获得较高的收率（见表 18.16）。用 18-冠-6 作催化剂的酯化反应见表 18.17。

表 18.16 由季铵离子和胺催化的酯合成

羧酸盐	卤 烷	催化剂	收率, %	羧酸盐	卤 烷	催化剂	收率, %
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{NaI}/\text{Et}_3\text{N}$	97	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$	CH_3Cl	$\text{NaI}/\text{Et}_3\text{N}$	96
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$	$\text{CH}_3-\text{CHCH}_2\text{Br}$	TMEDA	90		$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	$\text{NaI}/\text{Et}_3\text{N}$	80
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$	TMEDA	84		$\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	$\text{NaI}/\text{Et}_3\text{N}$	87
	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Br}$	TMEDA	90	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$	CH_3Cl	$\text{NaI}/\text{Et}_3\text{N}$	96
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	TMEDA	100		$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	$\text{NaI}/\text{Et}_3\text{N}$	93
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	TMEDA	90		$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	$\text{NaI}/\text{Et}_3\text{N}$	85
	$\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	TMEDA	100		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{NaI}/\text{Et}_3\text{N}$	89
	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Br}$	TOPAC	68				
	$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CHBrCH}_3$	TMEDA	0		$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	$\text{NaI}/\text{Et}_3\text{N}$	87
	$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	TMEDA	100		$\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	$\text{NaI}/\text{Et}_3\text{N}$	92
	$\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$	TMEDA	100		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{NaI}/\text{Et}_3\text{N}$	89
	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	TOPAC	75 (双酯)	$\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{Na}$			

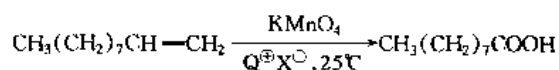
注：TMEDA = $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ；TOPAC = $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} + (\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}^-$ 。

表 18.17 冠醚催化的酯合成

羧酸盐	反应基质	产物	收率, %
CH ₃ COOK	1,2-二溴乙烷	双醋酸乙烯酯	90
			100
	正-C ₆ H ₁₃ Br	正-C ₆ H ₁₃ OAc	100
	正-C ₈ H ₁₇ Br	正-C ₈ H ₁₇ OAc	96
	2-C ₈ H ₁₇ Br	2-C ₈ H ₁₇ OAc	≈96
		+ 辛烯	≈10
	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	C ₆ H ₅ CH ₂ OAc	100
KO ₂ CCH ₂ -CH ₂ CO ₂ K	4-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ Br	(4-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ COOCH ₂) ₂	97
反式-KO ₂ -CCH=CHCO ₂ K	4-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ Br	(4-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ CCOCH) ₂	98

18.2.6.4 PTC 氧化反应

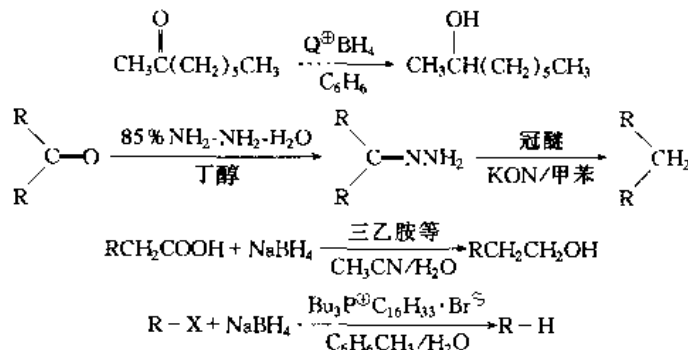
KMnO₄ 中性水溶与辛烯-1 在室温不反应, 若加少量季铵盐, 则立刻激烈反应:



其他氧化剂, 如 ClO⁻、CrO₄²⁻、H₂O₂ 也可用 PTC 催化氧化。

18.2.6.5 PTC 还原反应

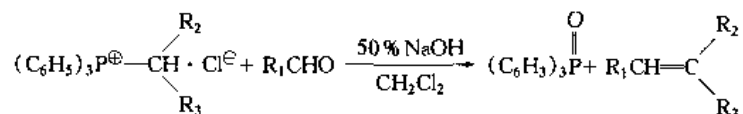
利用相转移催化剂与还原剂(如硼氢化钠或钾)中金属离子络合, 从而活化硼氢离子, 可使羧酸还原为醇或醇, 亚砷还原为硫醚、双键氢化等。



18.2.6.6 PTC 缩合反应

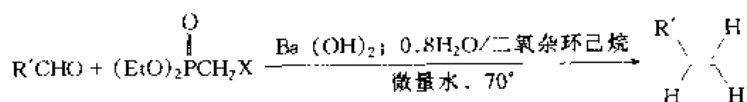
自 Wittig 和 Geissler 发现二苯酮与亚甲基三苯基磷反应, 生成 1, 1-二苯基乙烯以来, Wittig 反应迅速发展成为有机合成中的一种重要手段, 许多维生素 A、前列腺素、昆虫信息素、白三烯香料等天然产物均可利用它来合成, 有的已实现工业化生产。

利用 PTC 可避免制备叶立德的繁琐步骤, 利用浓碱液代替 RLi 或 NaOH, 用 CH₂Cl₂、苯代替价高的二甲亚砜, 而且反应不需要完全无水。Witting 试剂本身就可看或是季铵盐, 因而在 NaOH 水溶液中也进行缩合反应制烯烃:

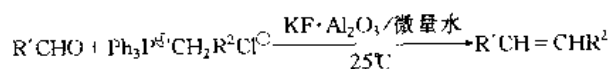


这类反应的制备情况见表 18.18。

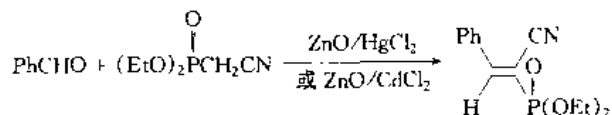
以后又发展应用冠醚的 PTC 体系, 如无水 K₂CO₃/18-C-6; *t*-BuOK/18-C-6 或 KF/二苯并-18-C-6 等, 来克服在碱性水溶液中季磷盐易水解等缺点。近几年来, 人们发现一些体系, 使 Witting 反应的条件更温和, 操作更简便。利用 K₂CO₃、Ba(OH)₂·0.8H₂O、KF·Al₂O₃、MgO、ZnO 为碱进行该反应:



X = COOEt, COR, CN

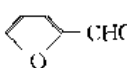
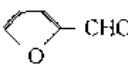


R² = COOEt, CN.



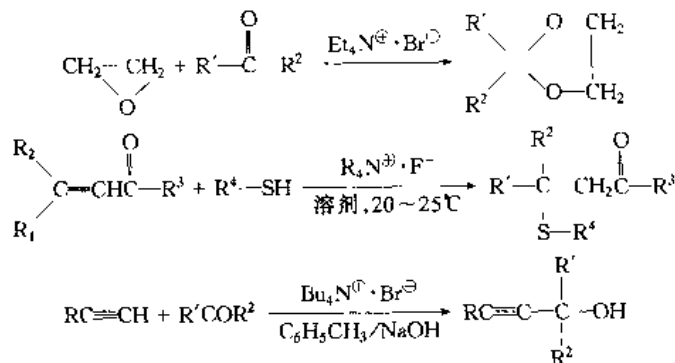
此外, PTC 也用于安息香缩合反应、醛与酮类化合物缩合等方面。

表 18.18 相转移的韦梯希反应

四价盐	醛	收率, %	四价盐	醛	收率, %
$(C_6H_5)_3P^+ - CH_3$	C_6H_5CHO	80	$(C_6H_5)_3P^+ - CH_2CH=CH_2$	C_6H_5-CHO	46
	$4-Cl-C_6H_4-CHO$	95		C_6H_5-CHO	93
	$4-CH_3-C_6H_4-CHO$	55		$C_6H_5-CH=CH-CHO$	51
	$4-CH_3O-C_6H_4-CHO$	38		C_6H_5-CHO	60
	$C_6H_5-CHO \rightleftharpoons CH-CHO$	68			15
		63		$C_6H_5-CH=CH-CHO$	30
	正-C ₇ H ₁₅ -CHO	73		正-C ₇ H ₁₅ -CHO	40
$(C_6H_5)_3P^+ - CH_2CH_3$	C_6H_5-CHO	20			

18.2.6.7 PTC 加成反应

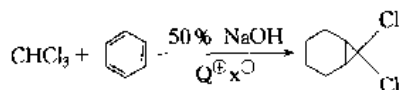
可进行环氧乙烷、烯烃和炔烃催化加成反应:



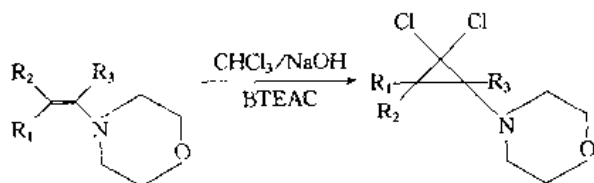
18.2.6.8 PTC 二氯卡宾反应

二氯卡宾: (CCl_2) 通过光解和热解法产生, 其反应均需在无水条件和强碱介质中进行。若采用 PTC, 则可在 NaOH 水溶液中进行。

① 烯烃环丙烷反应



② 烯胺环丙烷反应

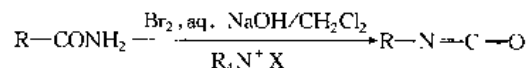


③ 二氯卡宾插入反应: CCl_2 可在 C—H 键上进行插入反应。金刚烷与 CCl_2 反应可得到产率为 91% 的 1-

二氯金刚烷。此外,它也可插入C—N、C—S键。

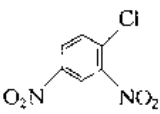
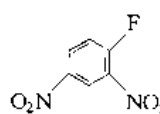
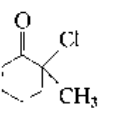
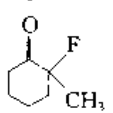
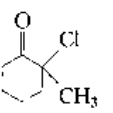
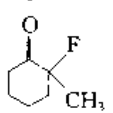
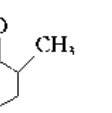
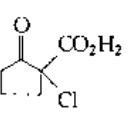
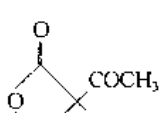

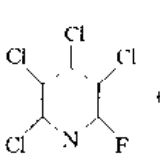
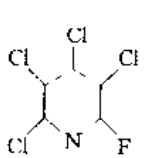
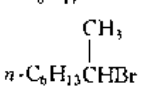
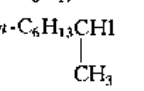
18.2.6.9 Hofmann 重排反应

寻找不用光气的合成异氰酸酯的方法现今仍很有意义,其中酰胺的 Hofmann 重排是可能的途径之一。1976 年 Lee 等报道在液-液相转移催化下酰胺与次氯酸盐作用发生 Hofmann 降解,生成的胺进而氧化为醛和腈^[2]。四年后 Sy 和 Raksis 用同一技术,改变了条件,由脂族一元酰胺得到 Hofmann 重排产物异氰酸酯:



18.2.6.10 卤素交换反应及卤化物合成(见表 18.19)

表 18.19 相转移卤素交换反应及卤化物合成

作用物	Y ⁻	试剂, 催化剂	温度, °C	反应时间, h	产物	产率, %
RSO ₂ Cl	F ⁻	KF/18-C-6/CH ₃ CN	室温	4	RSO ₂ F	84~100
CH ₃ COCOCl	F ⁻	KF/18-C-6	25	5.5 ^a	CH ₃ COF	100
	F ⁻	KF/18-C-6/CH ₃ CN	25	5 ^a		100
	F ⁻	KF/18-C-6/CH ₃ CN	83	0.12 ^a		100
	F ⁻	KF/18-C-6/CH ₃ CN	83	20 ^a	 + 	31/69
	F ⁻	KF/18-C-6/CH ₃ CN				26
	F ⁻	KF/[2.2.2]	室温	24	 + 	65/12
C ₆ H ₅ CH ₂ Br	F ⁻	KF/18-C-6	83	11.5 ^①	C ₆ H ₅ CH ₂ F	100
n-C ₈ H ₁₇ OSO ₂ CH ₃	F ⁻	KF/[2.2.2, C ₁₁]	120	4	n-C ₈ H ₁₇ F	85
n-C ₈ H ₁₇ OSO ₂ CH ₃	F ⁻	KF/DCH-18-C-6	115	42	n-C ₈ H ₁₇ F	65
n-C ₈ H ₁₇ OSO ₂ CH ₃	Cl ⁻	KCl/DCH-18-C-6	100	3	n-C ₈ H ₁₇ Cl	89
n-C ₈ H ₁₇ OSO ₂ CH ₃	Cl ⁻	NaCl/DCH-18-C-6	100	3	n-C ₈ H ₁₇ Cl	75
n-C ₈ H ₁₇ OSO ₂ CH ₃	Br ⁻	NaBr/DCH-18-C-6	100	0.5	n-C ₈ H ₁₇ Br	88
n-C ₈ H ₁₇ OSO ₂ CH ₃	Br ⁻	KBr/DCH-18-C-6	100	0.5	n-C ₈ H ₁₇ Br	96
n-C ₈ H ₁₇ I	Br ⁻	KBr/DCH-18-C-6	80	3	n-C ₈ H ₁₇ Br	40
C ₆ H ₁₃ CH(OSO ₂ CH ₃)CH ₃	Br ⁻	KBr/DCH-18-C-6	100	2.5		67
n-C ₈ H ₁₇ Cl	I ⁻	KI/[2.2.2, C ₁₄]	80	5	n-C ₈ H ₁₇ I	77
n-C ₈ H ₁₇ Cl	I ⁻	KI/[2.2.2, C ₁₁]	80	21	n-C ₈ H ₁₇ I	85
n-C ₈ H ₁₇ Br	I ⁻	NaI/DB-15-C-5	80		n-C ₈ H ₁₇ I	80
n-C ₈ H ₁₇ Br	I ⁻	KI/DB-18-C-6	80	40	n-C ₈ H ₁₇ I	80
n-C ₈ H ₁₇ Br	I ⁻	KI/DCH-18-C-6	80	3	n-C ₈ H ₁₇ I	100
n-C ₈ H ₁₇ Br	I ⁻	KI/[2.2.2, C ₁₄]	60	0.2	n-C ₈ H ₁₇ I	100
n-C ₈ H ₁₇ Br	I ⁻	KI/[2.2.2, C ₁₁]	60	0.5	n-C ₈ H ₁₇ I	92
n-C ₈ H ₁₇ Br	I ⁻	KI/[2.2.2]	60	14	n-C ₈ H ₁₇ I	90
n-C ₈ H ₁₇ OSO ₂ CH ₃	I ⁻	NaI/DCH-18-C-6	100	0.16	n-C ₈ H ₁₇ I	100
n-C ₈ H ₁₇ OSO ₂ CH ₃	I ⁻	KI/DCH-18-C-6	100	0.11	n-C ₈ H ₁₇ I	100
n-C ₆ H ₁₃ CH(Br)CH ₃	I ⁻	KI/[2.2.2, C ₁₁]	80	3		86

① 反应时间为 $t_{1/2}$ 。[2.2.2, C₁₁]及[2.2.2, C₁₄]指穴醚[2.2.2]由 R=C₁₁H₂₃及 C₁₄H₂₉取代。

18.2.6.11 酯的制备

新发展起来的 G-LPTC、G-SPTC 是把相转移催化剂与固体反应物或/及固体载体同置于反应床中, 加热下使另一种反应物以气相通过反应床, 在出口处得产物及未反应的原料气。此技术与 L-LPTC、L-SPTC 相比有以下优点: a. 不用溶剂; b. 温度高, 反应快, 可连续操作; c. 不用另外处理就可在反应床外直接收集产物; d. 催化剂易回收; e. 用小体积反应床就可生产大量产品; f. 不需要昂贵的冠醚及隐配化合物。

表 18.20 为 G-L PTC 条件下酯的合成, 由表可见转化率和产率十分高。

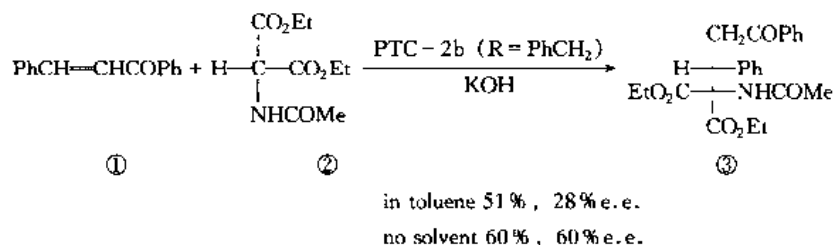
表 18.20 在 G-LPTC 条件下制备酯

反 应 物		产 物	转化率 %	产率 %
固 相	气 相			
AcONa	EtBr	AcOEt	98	97
AcONa	PhCH ₂ Cl	AcOCH ₂ Ph	100	95
AcONa	ClCH ₂ CH ₂ Cl	AcOCH ₂ CH ₂ OAc	67	58
AcONa	Me(CH ₂) ₅ Br	AcO(CH ₂) ₅ Me	86	84
PrCO ₂ Na	Me(CH ₂) ₇ Cl	PrCO ₂ (CH ₂) ₇ Me	100	90
PrCO ₂ Na	Me(CH ₂) ₇ Cl	PrCO ₂ (CH ₂) ₇ Me	61	61
PrCO ₂ Na	Me(CH ₂) ₇ Br	PrCO ₂ (CH ₂) ₇ Me	75	68
BzONa	CH ₂ =CHCH ₂ Br	BzOCH ₂ CH=CH ₂	100	90
BzONa	BuBr	BzOBu	94	82
2-ClC ₆ H ₄ CO ₂ Na	EtBr	2-ClC ₆ H ₄ CO ₂ Et	97	80
4-ClC ₆ H ₄ CO ₂ H	EtBr	4-ClC ₆ H ₄ CO ₂ Et	100	75
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CO ₂ H	EtBr	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CO ₂ Et	98	79

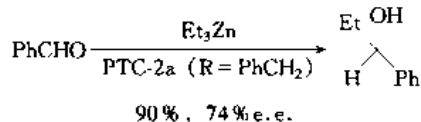
18.2.6.12 不对称催化反应

(1) 加成反应

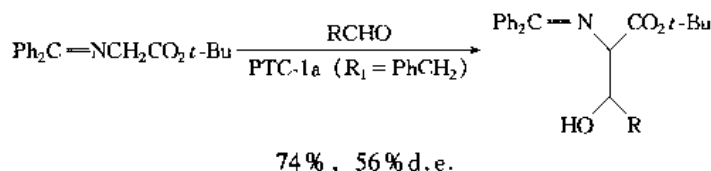
① 用手性 PTC 进行了 Michael 反应, 得到光学活性的氨基酸衍生物:



② 醛的亲电加成 苯甲醛与二乙锌基在 PTC-2a 催化下的合成反应:

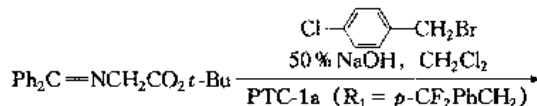


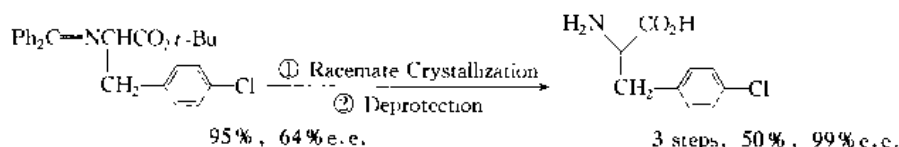
氨基酸衍生物在 PTC-1a 催化下与醛的 Aldon 反应:



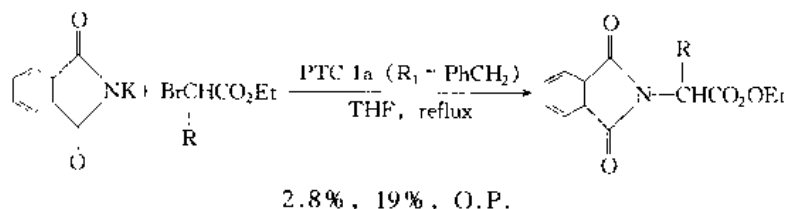
(2) 取代反应

① 形成 C—C 键 卤代物与甘氨酸的 Schiff 碱反应, 可得光学活性氨基酸:





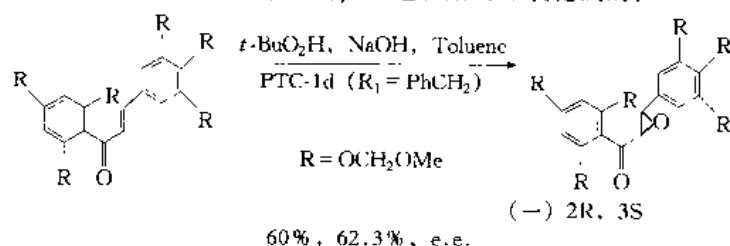
② 形成 C—N 键 α -卤代酸酯与邻苯二甲酰亚胺钾反应, 获得 α -氨基酸的不对称化合物:



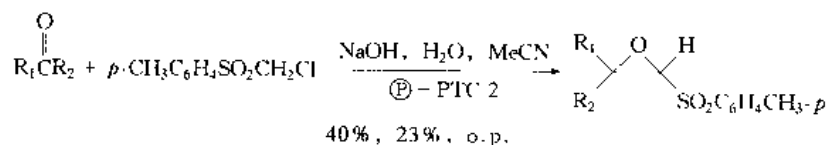
(3) 氧化反应

① 环氧化反应

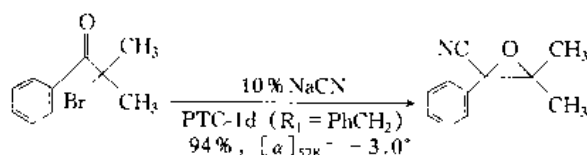
a. 次氯酸钠、过氧化氢及过氧叔丁醇可作为 α, β -不饱和酮的环氧化试剂:



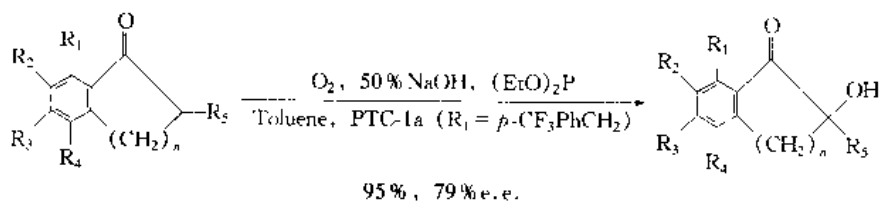
b. Darzens 反应:



c. 氰化物对 α -卤代酮的加成:

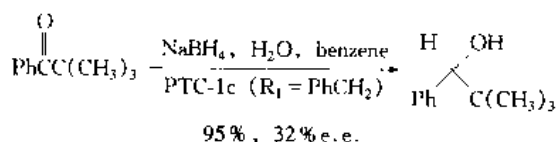


② 羟基化反应:



(4) 还原反应

NaBH_4 作还原剂时, 一般用极性溶剂, 应用 PTC-1C 时不仅可用在非极性溶剂中, 而且实现了不对称还原。



18.2.7 PTC 机理

18.2.7.1 中性条件下的 PTC

涉及简单取代反应的大量 PT 催化反应都是在中性条件下发生, 尽管这类 PTC 机理会有所不同。在一般情况下, PT 催化剂 (Q^+X^-) 的作用是作为一个转移金属盐 (M^+Y^-) 的阴离子 (Y^-) 的容器, 将 Y^- 从

水相转移到有机相, 在有机相中与有机反应物 RX 发生反应, 形成所需产物 RY , 同时再生 Q^+X^- , 它可继续 PTC 循环。

(1) 液-液 PTC

对于一个典型的 LLPTC 循环涉及一个在中性条件的亲核取代反应。图 18.7 (a) 显示这种情况的 PTC 循环, 此时 PTC 是在水相和有机相间分配。对一个亲核取代反应的 Starks 萃取机理认为, 为了从水相中获得亲核试剂, 并携带 Q^+Y^- 进入发生反应的有机相中, 镨盐必须溶于水相。这里, PTC 和亲核试剂间的离子交换步骤发生在水相中, 然后 PTC 反应性阴离子对转移入反应发生的有机相中, 然而根据另一个平行 (Parallel) 机理, Brandstorm - Monfanari 机理 (图 18.7 (b)), 镨盐不需溶于水相中。季铵盐亲油以至于不溶于水相, 故可作为一个好的 PT 催化剂。在这种情况下, PT 催化剂仅残留在有机相中, 阴离子交换发生在界面上或界面附近。仅仅从动力学上并不能区别这两种机理, 而需使用液膜或指示剂, 显示不溶于水相的 Q^+ 在界面的离子交换, 方可区别这两种机理。

(2) 固-液 PTC

尽管 SLPTC 在有机合成中有许多应用, 但关于 SLPTC 循环的机理和动力学研究只有很少的报道。在固-液体系中发生的取代反应, 镨盐 Q^+Y^- 接近固体表面, 与固体亲核盐在固体表面或附近 (有时在固体内部) 发生离子交换, 形成 Q^+Y^- , Q^+Y^- 再与有机物 RX 反应。有机反应仅在液相 (有机相) 中发生。根据离子交换的位置和机理以及有机相中固体的溶解性, 提出了 SLPTC 两个普遍机理: 均相和多相增溶作用机理^[27]。如图 18.8。最近提出的一种更复杂的三元配合吸附机理还需进一步研究。

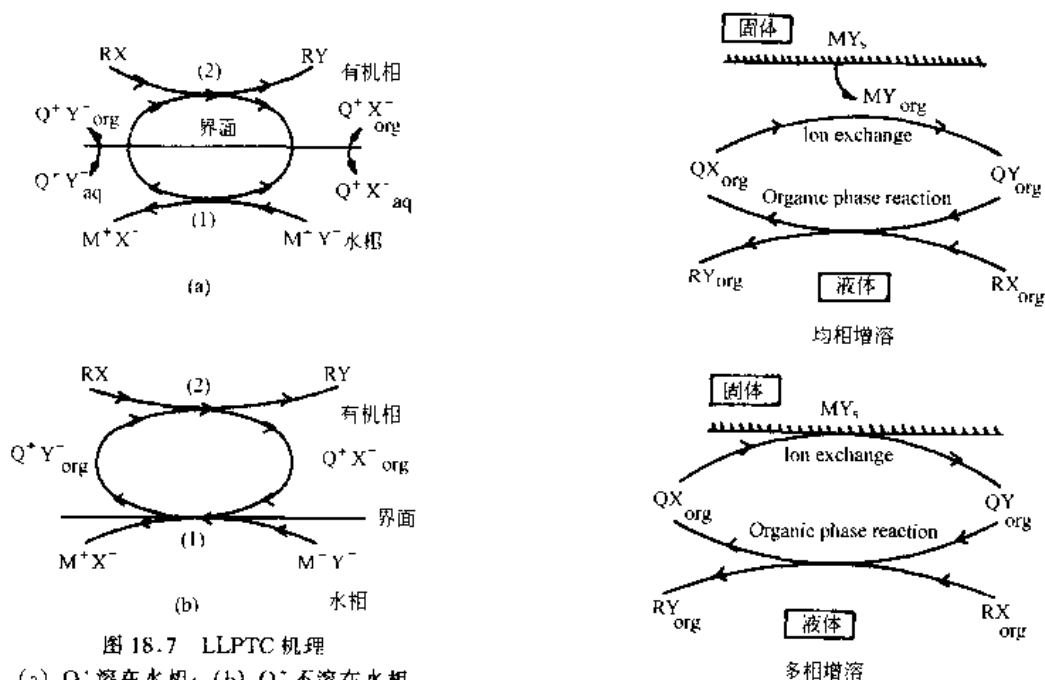


图 18.7 LLPTC 机理

(a) Q^+ 溶于水相; (b) Q^+ 不溶于水相

(1) 离子交换; (2) 有机相反应

图 18.8 SLPTC 机理

均相增溶作用要求亲核固体在有机相中有一定溶解度 (尽管很低), 并涉及无机盐在有机相中的溶解, 在水相中的镨盐和溶解了的 MY 进行离子交换。PT 催化剂并不直接与固体表面相互作用, 而是与有机相中的 M^+Y^- 交换阴离子, 然后以 Q^+Y^- 形式携带 Y^- 进入有机相。尽管这个机理不能单独解释催化量的 PT 剂存在下反应的大幅度增加, 但也不能完全否定它, 特别是在下面这些情形: 亲核盐在有机相中有一定溶解度, PT 催化剂不容易接近固体表面, 而与溶解了的 M^+Y^- 结合形成 Q^+Y^- 。通过 PT 催化剂, 亲核阴离子从固体晶格表面转移到有机相, 从而发生均相增溶作用。镨盐与固体在它表面 (有时在内部) 反应, 与亲核阴离子 Y^- 形成离子对, 以 Q^+Y^- 形式进入有机相, 并在有机相中与 RX 发生有机反应。

Esikova^[28,29]报道了 SLPTC 的一个新机理, 它是通过吸附配合物的形成, 这涉及在固体试剂 (KCl) 表面上一系列吸附步骤, 产生中间体吸附配合物, 如 $MY \cdot RX_{ads}$, $MY \cdot QX_{ads}$, $RX \cdot QX \cdot RX_{ads}$, 中间体通过六中心循环过渡状态可发生重排。根据改变试剂吸附、中间体寿命和吸附常数值的不同设计, 可得到大量复杂的动力学方程。因此, 根据这个理论, 中间体吸附配合物是 SLPTC 的关键。离子交换并不被认为是有机反应前的一个步骤, 因为在他们的反应体系分析中显示, 固体 KCl 不能和 QBr 发生离子交换。他们报道了自

由取代能和晶格能之间的关系。MY 中阳离子也影响反应速率,说明固体盐直接参与了速率决定步骤。文章中提出了一些以前忽视了的 SLPTC 中的关键问题,如反应过程中固体的重要性,盐产物对固体性质的影响,晶格能的重要性等。在高的固体试剂/有机反应物比率(正如通常情况),由于固相组成并没有太多的改变,故产物的影响将减小。然而,有些时候,考虑反应中固体组成的改变却是重要的。Esikova^[28]解释了产物的干扰,是由于络离子 Q^+X^- 和产物 M^+Y^- 键合导致非生产性键合(unproductive binding),另一方面, Q^+X^- 和 M^+X^- 的吸附配合物导致活性催化或生产性键合(Productive binding)。

固-液体系中另一重要方面是水的作用,以及水对 SLPTC 循环机理,动力学的影响。不同的理论已对 SLPTC 体系中水的作用作了解释,Zahalka^[30]曾报道,SLPTC 体系中随着水量增加,反应速率出现一最大值。另一方面,Zubrick^[31]报道水并没有影响,而 Yadav^[32]却在痕量水存在的转换中观察到反应的降低。 Ω -相理论中 Lotta^[33]认为,由于固体溶在固体表面周围的薄水膜(称作 Ω -相)中,因而微量的水能提高 PTC 循环速率。仅很少的 PT 催化剂出现在有机相中(<3%),大部分冠醚会移到无机亲核盐的表面。少量的水破坏了晶格结构,从而有利于冠醚和盐之间的相互作用,因此加快离子交换反应。在无水条件下,有机相中的冠醚和固体亲核盐的配合被认为是速率控制步骤。而当有水存在时,假一级动力学有机相反应则成为控制步骤。因此,无水时,反应是零级反应速率模式,有水时,为假一级反应速率模式。Arrad^[34]也提出了一个类似的薄水相界面层理论来解释水在 SLPTC 中的作用。然而,应注意到,加入过量的水,会增加阴离子水解,从而降低反应速率。

18.2.7.2 碱存在下的 PTC

工业上大量重要的反应涉及碱存在下的 PTC 的应用。常用的碱是 NaOH 水溶液或固体 K_2CO_3 。涉及的反应有 C-, N-, O-, S-烷基化、异构化、H/D 交换、加成、 β -和 α -消去、水解等反应。C-, O-和 N-烷基化广泛用于大量的医药和农业化学工业的有用反应中。浓 NaOH 水溶液(50%)和固体 K_2CO_3 存在下,像脂肪醇($pK_a \approx 18$)和非常弱的 CH-和 NH-酸($pK_a \approx 22 \sim 25$)这样的弱酸也能发生 PT 催化烷基化反应。碱存在下的两相体系中进行反应的一个优点是防止有机反应物的水解,因为 OH⁻ 在有机相中的溶解非常小,因而有机反应物并不需经历水相中的碱性条件。使用 PT 催化同样可避免像叠氮化钠和氢化钠这样昂贵又有腐蚀性的还原剂。

尽管碱存在下的 PTC 反应已大规模应用,但还不太清楚这些反应的机理。碱存在下的 PTC 体系借助于不同的机理而运作,然而一个公认的事实是并不涉及络盐以 Q^+OH^- 的配合物形式转移 OH⁻, 因为 Q^+OH^- 亲水性较大,仅有少量溶于有机相中。通过 Q^+OH^- 中间体的烷基化反应涉及 Q^+OH^- 与有机反应物在液-液界面的反应。Rabinovitz^[35]阐述了 PTC/OH⁻ 体系中阴离子、碱浓度和水的作用。

基于碱对反应物的去质子化作用的 Makosza 的界面机理^[33]是最广泛被接受的机理,它已在使用 PTC/OH⁻ 的烷基化反应中得到证实碳烯反应也遵循不同的机理^[36]。界面机理涉及在界面上 OH⁻ (存在于水相中)对有机反应物 ROH 的去质子化作用,在界面形成 Q^+OR^- 。本质上, Q^+OR^- 不溶于任何一相,它是固定在界面。PT 催化剂的作用是将有机阴离子以 Q^+OR^- 离子对形成带入有机相, Na^+X^- 进入水相,然后 Q^+OR^- 与有机物 R'Y 反应形成 R'-OR。

18.2.7.3 气-液 PTC

GLPTC 机理不同于传统的液-液和固-液体系的 PTC 机理。由于涉及不同类型的反应,故还没有一个 GLPTC 机理被提出。但是,清楚的是,气态反应物必须通过熔融的 PT 催化剂液膜扩散,并伴随扩散物质和催化剂间的反应。固体试剂转移入催化剂相以及与气态试剂反应的确切机理还不是很清楚,特别是当固体试剂是一种碱,如 K_2CO_3 气相中有有机试剂和亲核试剂时。例如,在 PEG 催化的烯丙基化反应中,Neumann^[37]认为形成 PEG- K_2CO_3 配合物,吸附有机反应物,然后在催化剂界面上发生反应。

当一个熔融的热稳定 PT 催化剂被固定在一惰性基体上时,固相的功能严格地讲是作为催化剂载体。这种情况,容易将催化剂从反应混合物中分离出来。由于孔穴的阻塞和界面积减小,反应是扩散控制,PT 大于一定量后,过量的催化剂并不影响转换。在固相与气态反应物有限的接触时间内,扩散的限制阻止试剂进入沸石孔穴内的与催化剂发生键合^[38]。

18.2.8 PTC 反应的模拟^[44]

18.2.8.1 PTC 模拟中的一般考虑

在模拟均相反应中,当反应和扩散的相对速率处于同一数量级时,扩散和化学反应的相互作用变得重要了。例如,已发现,对部分或全部在扩散膜中发生的反应,PTC 不仅能加速慢反应,也能使快反应更快。在快反应中,扩散和化学反应同时发生,反应也许部分或全部在有机相中发生,因此,通常模拟 PTC 体系时,有必要考虑组成 PTC 循环的每一步;相间质量转移、离子交换和主有机相反应。整个过程的速率取决

于每一步的相对速率。过去三十几年, 尽管有大量的文章报道了 PTC 的综合应用, 但其中仅少量报道复杂 PTC 循环的工程分析。Melville^[39] 通过定义重要的无量纲参数如 Demköhler 数 (Da) (表示扩散/反应的相对重要性) 和 Peclet 数 (Pe) (表示迁移/扩散的相对重要性), 强调了 PTC 体系中对流 (Convection)、扩散和反应的重要性。假定在界面本身无质量转移阻力, 物质通过界面从一混合较好的相到另一相的相间转移可借助定义总的质量转移系数而定量化, 总的质量转移系数是每一相中各个位置质量转移系数的和。界面每一侧的组成与平衡常数和分配系数有关, 而在大多数模拟研究中, 经常假设相组成是独立的。然而, 大多数动力学和模拟研究中, 经常忽略离子交换、镧盐分配平衡和相间质量转移步骤, 而假定有机反应为速率控制步骤, 从而有:

$$-r_{RX} = K_{obs} C_{RXorg} = k_2 C_{QYorg} C_{RXorg} \quad (18.1)$$

其中假一级常数 k_{obs} (s^{-1}) 是活性催化剂浓度 C_{QYorg} 的线性函数。应该指出, 本文的大多数模拟中, 速率是用物质浓度随时间变化的速率来表示的, 严格地说这仅在间歇式体系中有效。但是, 因为传统上大多数 PTC 体系是间歇式操作, 所以这个分析仍非常有帮助。如果将这些模型用于连续的体系, 类似的分析可用于设计方程式, 这时用 $-r_A$ 表示试剂 A 消耗速率。

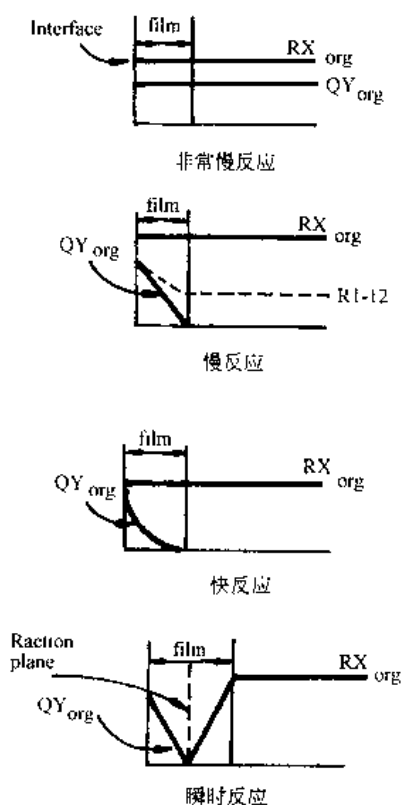


图 18.9 反应方式

在决定 PTC 循环速率时, 活性催化剂浓度 C_{QYorg} 是重要的, 因为它控制有机反应速率。在过量的亲核试剂和快速离子交换的假设下, 已经证实, 反应过程中, 有机相中 QY 的浓度是一常数。在许多液-液体系中, 离子交换也的确比有机反应快很多 (8~12 倍), 但离子交换并不总是处于平衡。另外, C_{QYorg} 不仅与离子交换反应动力学有关, 还与两相间质量转移速率和控制镧盐在两相间分配的平衡有关。因此, 通常情况下, QY 浓度是随时间而变化的。例如, Wu^[40] 认为, 对于 LLPTC, 甚至慢反应, 当假一级与实验数据相符时, QY 浓度不变的假设也是不正确的。对质量转移控制的反应, 反应中 QY 浓度在更大范围内波动, 这种情况, 假一级假设不成立。QY 浓度和时间的分布图上的实验数据证实了这些模型预测^[41]。Bhattacharya 曾提出^[42], 只有当亲核试剂转移到有机相中的速率与它在有机反应中的消耗几乎平衡时, 有机相中镧盐的准稳态 (quasi-stationary) 浓度才会增大。当消耗的速率大于镧盐传递速率, 镧盐在有机相中的浓度将降低。QY 也可能在有机相中积累, 这取决于相间质量转移和反应的相对速率, 以及镧盐的分配系数。Wang 提出了一个连续反应的 LLPTC 的综合模型。尽管他们的实验数据与一级反应速率一致, 但他们发现, 假一级速率常数与 PT 催化剂浓度并不成直线关系。根据离子交换和有机反应的速率常数, QY 和 QX 的分配系数, QY 的 Thiele 模数, QY 在水相中的溶解常数, 水相和有机相体积以及加入的镧盐量, 他们进一步推导了表观一级速率常数的一个复杂的数学表示式。类似地, Wang and Yang 获得了 2, 4, 6-三溴苯酚烯丙醚的合成反应中浓度和时间的实验数据, 他们的结果显示, 仅当亲核试剂/有机物和亲核试剂/加入的镧盐的摩尔比是一特别值时, QY 浓度才不随时间变化, 是一常数。通常随时间增加, QY 浓度缓慢增大, 然

后根据特别的体系参数和物质浓度而变化 (降低或增大) 或保持不变。类似地, 对于固-液体系, Naik^[43] 的研究显示, 如果离子交换、固体溶解或镧盐传递步骤 (而不是有机反应) 对反应速率贡献的话, QY 浓度将随时间而变化。

18.2.8.2 反应的方式

在模拟 PTC 体系时, 考虑相间质量转移的重要作用和对循环动力学的影响是很重要的。在考虑 PTC 反应详细模拟前, 将伴有化学反应的质量转移的理论, 用于 PTC 体系以分析质量转移对有机反应的影响。假设忽略水相一侧的阻力 (这一假设在许多液-液体系中是可行的), 并根据有机反应和质量转移的相对速率, 将反应分成四个主要方式。正如前面分析限于 QY 从界面传递到有机液相和 QY 与有机反应物 RX 的反应。进一步的修正包括离子交换动力学和水相/固相质量转移限制的影响 (也就是考虑 QY 从水相/固相到界面相传递阻力)。然而, 这里的目的只是说明反应方式的分类, 重点强调 PT 体系中质量转移的重要性。

四个主要反应方式归纳在表 18.21 或如图 18.9 所示。方式 1 对应于纯动力学控制, 质量转移步骤非常快, 反应速率由有机反应动力学决定。

表 18.21 PT 催化反应的方式

方 式	满足的条件	反应速率
非常慢的反应 (R_1)	有机反应控制 $* \gg, * * \sqrt{(M)} \gg 1$ $C_{QYorg} = C_{QYint}$	$k_{mn} C_{QYorg}^m C_{RXorg}^n$
慢反应 (R_2)	QY 质量传递控制 $* \ll, * * \sqrt{(M)} \ll 1$ $C_{QYorg} = 0$	$k_{lQY} a C_{QYint}$
方式 1 和 2 之间 (R_{1-2})	两者都不控制 $* \approx, * * \sqrt{(M)} \approx 1$ $C_{QYorg} \neq 0$ $* \ll * *$	$k_{lQY} a [C_{QYint} + C_{QYorg}]$
快反应 (R_3)	$\sqrt{(M)} \gg 1$	$k_{lQY} \sqrt{M} C_{QYint}$
瞬时反应 (R_4)	$\sqrt{M} \gg 1$ $\sqrt{(M)} \gg C_{RX} / (C_{QYint} \sqrt{D_{RX}/D_{QY}})$	$k_{lQY} C_{QYint} [1 + (C_{RX}/C_{QYint})(D_{RX}/D_{QY})]$

注: 1. $*$ = QY 从界面到有机相的质量转移速度 = $k_{lQY} a C_{QYorg}$

2. $* *$ = 有机反应速度 = $k_{mn} C_{QYorg}^m C_{RXorg}^n$

3. \sqrt{M} = 膜与本体中反应比 = $\sqrt{[(2/m+1)D_{QY}k_{mn}C_{QYint}^{m-1}C_{RX}]/k_{lQY}}$

因为质量转移步骤太快, 在膜两边无 QY 浓度梯度存在, 所有的反应都发生在有机相。方式 2 (慢反应) 中, 因为质量转移与体相中反应相比相对慢些, 故 Q^+Y^- 一到达体相即消耗掉。然而, 反应并不快到好像方式 2 和 3 之间或 3 或 4 之间那样, 反应在界面的有机液膜中发生。在方式 3 中, 反应很快, 以至于所有反应都发生在膜中, 而方式 2 和 3 之间的情况, 有些反应在膜中发生, 有些在有机体相中。方式 4 中, 反应太快, 以至于 QY 和 RX 并不能共存在而是在边界层内的一个反应面相遇, 并立即反应, 反应速率取决于 Q^+Y^- 从界面迁移到反应面的速率和 RX 从有机相迁移到反应面的速率。在 $Z = \xi$ 时, 反应物分子扩散率的相对值决定了这个反应面的位置,

$$\xi = \delta \left[1 + \frac{D_{RX} C_{RXorg}}{D_{QY} C_{QYorg}} \right]_{Z=0}^{-1} \quad (18.2)$$

对于典型的 PTC 应用, 因 RX 的浓度比镉盐浓度大很多, 反应面非常接近界面 ($Z=0$)。同样注意到, 由于体相中物质的积累和消耗, 边界上 ($Z=0$ 和 $Z=\xi$) 的浓度与时间有关。

通常, 有机反应可发生在界面上的有机膜内或有机体相中。大多数情况, 由于反应速率慢 (方式 1 和 2), 反应完全发生在有机相, 并且需要 PT 催化剂。然而, PT 催化剂甚至对于相当快的反应也是有效的。在这样的情形下, 反应速率比 Q^+Y^- 的质量传递速率大得多, 反应在邻近界面的扩散膜中就开始。在这些反应中 (方式 3 和 4), 扩散和反应在这个膜中同时发生。例如, PTC 条件下, 甲酸酯类的碱水解是一个扩散控制的快反应 (方式 3), 甚至无 PT 催化剂, 反应也能在扩散膜中完成。加入 PT 催化剂, 发现反应地点从水相移到了有机相, 而且反应速率比无 PT 催化剂时提高了 70~140 倍。

18.2.9 LLPTC 体系的模拟

18.2.9.1 LLPTC 模拟中的重要因素

近来, 一些作者^[40]已研究了 LLPTC 的质量转移反应的数学模型。这些模型的一些重要特征将在下部分归纳。然而, 考虑离子交换和主有机反应的特征动力学、物质的质量守恒、总的质量守恒、相间和相内质量转移、催化剂荷载和活性、催化剂平衡分配、反应地点 (有机相、水相或固相, 或界面), 以及每一相的流动方式的一个 PTC 综合的定量数学模型至今还在研究。

模拟 LLPTC 中需考虑的一些重要因素如下。

① 镉盐在有机相和水相中的分配系数。因为反应性阴离子 Y^- 在有机相中的浓度与 Q^+X^- 和 Q^+Y^- 在两相间的分配系数有关, 因而镉盐的分配系数是关键。它可定义为:

$$m_{QX} = \frac{C_{QXorg}}{C_{QXaq}}, \quad m_{QY} = \frac{C_{QYorg}}{C_{QYaq}} \quad (18.3)$$

虽然它被表示为水相离子强度的函数或与镉盐的水相浓度及温度有关, 但反应中经常假设分配系数是—

常数。

② 水相中的离解常数。通常，在任何溶剂中，都有自由离子和离子对平衡共存。但却经常假设镧盐在水相中完全电离成自由离子。然而，这个假设也许在所有情况均不成立。离解常数可定义为：

$$K_{QX} = \frac{C_{QX_{aq}}}{C_{Q^{+}} C_{X^{-}}} \quad (18.4)$$

在非质子有机溶剂中，可以从基于 Bjerrum 理论的基本原理^[5]推导出离子对的离解常数，它是溶剂介电常数、温度和离子对中离子间距的函数。然而，在大多数有机介质中，离子对的离解常数非常小 ($10^{-4} \sim 10^{-5}$ 数量级)，因此，自由离子浓度低到可以忽略。

③ QY 和 QX 的质量转移系数。PTC 循环包括伴随有反应的相内和相间质量传递步骤。Wang^[45]在已知水和有机溶剂量条件下，收集已混合的 QX (或 QY) 的浓度—时间数据，从而测定了 QX (或 QY) 的相间质量转移系数。QX 从水相到有机相 (或 QY 从有机相到水相) 的转移可以通过不同的方程定量化。解方程时，给出—简单的相关系数就可计算总的质量转移系数。

④ 离子交换反应的特征动力学。通常在无有机物存在下发生的 PTC 反应中可得知离子交换反应的特征动力学。独立计算了质量转移系数后，可以通过记录 QY 在有机相中浓度来计算 QY 发生离子交换的特征动力学。Wang 报道了无有机物存在的两相反应中，QY 在水相和有机相中的不同动力学方程。根据实验数据，利用相关的方程就能计算出离子交换反应的速率常数。

⑤ 有机反应的特征动力学。利用有机相中有机物和已知量的 QY (代替使用 MY) 的均相反应，可得到有机反应的特征速率常数。

根据上面的①~⑤，可描绘液-液体系中 PTC 循环的总动力学。由于 PTC 复杂的多步机理，有不同的 LLPTC 模拟研究。

18.2.9.2 LLPTC 模拟：中性条件的反应

现在讨论中性条件下反应的 LLPTC 模型的一些特征。Evans 是其中首先考虑了 PTC 中扩散和质量转移的研究人员之一。他们考虑两个均匀组成，被界面的均匀静止质量转移层隔开的已混合好的体相，进而考察了液-液体系中的 PTC，建立了体相物质平衡方程和膜中同时有扩散，反应时的质量守恒方程。对于两个特殊情况，在这些假设下，研究了扩散和反应间相互作用的动力学：(a) 在镧离子对中假一级反应；(b) 质量转移控制瞬时反应。注意到，(a) 表示与大多数 PTC 反应的正常的假一级反应速率不同，因为它假设一级是根据镧盐浓度而不是有机物浓度。这在短的反应时间，RX 过量太多，假一级反应速率常数与 RX 浓度有关的情况下是成立的。瞬时反应的结果给出了 PTC 反应速率的上限。分析显示，由于低阴离子选择率，催化剂中毒导致低的转换和慢的速率 (图 18.10)，同样，在高反应速率 $\{D_a = [(K_2 C_{RX_{org}} \delta^2) / D_{RY}] > 1\}$ ，膜厚度增加实际上增加了转换。

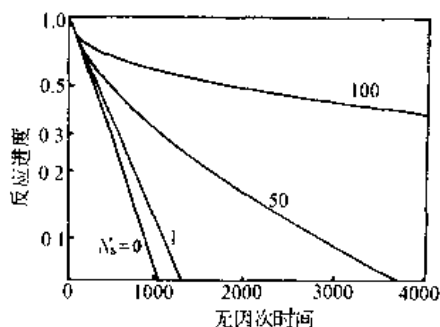


图 18.10 阴离子选择性比对 RX 转化的影响

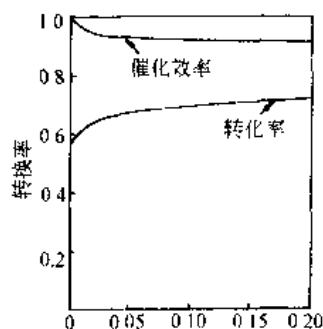


图 18.11 膜厚度对 RX 转化和催化效率的影响

然而，对于一个稳态连续流动膜反应器体系，在一个基于典型的静止膜模型的类似分析中，Stanley 报道，有机相质量转移阻力的益处并未真正得到证实，且当膜厚度增加时，催化效率降低。因此，尽管膜反应器中转换随膜厚度增加而增加（由于较厚的膜，有效体积较大），但由于膜增厚，质量转移阻力增加，效率降低 (图 18.11)。在这种情况下，使用的憎水膜被假定与任何扩散限制无关（相比扩散反应物尺寸有大的孔穴），对任何物质无选择性。因此，在这些条件下，膜仅使界面稳定，是有机液体的一个有效静止区域。作者精确分析了膜内扩散和反应，研究了 Damköhler 数、有机反应平衡速率常数，反应物进料速率比，有机相的流动速度和有机反应的反应率对转换的影响。假设在通道内活塞式流动，建立了简单的—因次对流/反应流动槽质量平衡和膜质量平衡。假定有机相/水相界面（在膜的水相一侧）的离子交换是平衡的。

各种其他说明 PTC 体系中质量转移规律的研究也有报道。例如, 根据双膜理论, Chen 推导出表示 QY 和 QX 界面流动的代数表示式。非线性微分方程描述了有机相中慢反应, 耦合代数方程描述了水相中离解平衡和物质质量平衡。利用两级优化参数估算法可以估计模型参数。Wu 利用双膜理论考察两液相间催化剂的质量转移, 并通过以下定义, 说明 Q^+X^- 从有机相到水相, Q^+Y^- 从水相到有机相的转移:

$$\psi_{QY} = \frac{C_{QYs} V_s}{C_{QY0} V_0} m_{QY}, \quad \psi_{QX} = \frac{C_{QY0} V_0}{C_{QYs} V_s m_{QX}} \quad (18.5)$$

如果两个相中 PTC 是处于萃取平衡且质量转移阻力可完全忽略, 那么, ψ_{QX} 和 ψ_{QY} 都等于 1。假设萃取平衡和 MY、MX 在水相中完全离解, Wu 推出了一系列平衡方程, 通过消去时间变量 (相平面模拟) 可解这些方程。相关的速率方程是:

$$\frac{-dC_{RX0}}{dt} = k_2 C_{RX0} C_{QY0} \quad (18.6)$$

$$\frac{-dC_{QX0}}{dt} = -k_2 C_{RX0} C_{QY0} + k_{1QX} a (C_{QX0} - m_{QX} C_{QXs}) \quad (18.7)$$

$$\frac{-dC_{QY0}}{dt} = k_2 C_{RX0} C_{QY0} - k_{1QY} a (m_{QY} C_{QX0} - C_{QYs}) \quad (18.8)$$

$$\frac{-dC_{QXs}}{dt} = k_1 C_{MYs} C_{QXs} - k_{-1} C_{MXs} C_{QYs} - k_{1QXs} (C_{QXs} - m_{QX} C_{QXs}) \quad (10.9)$$

$$\frac{-dC_{QYs}}{dt} = k_{1QXs} (m_{QY} C_{QYs} - C_{QYs}) - k_1 C_{MYs} C_{QXs} + k_{-1} C_{MXs} C_{QYs} \quad (18.10)$$

对于镧阳离子、Y 和 X⁻ 阴离子, 总的质量平衡方程可写成:

$$q_0 = V_0 (C_{QY0} + C_{QX0}) + V_s (C_{QXs} + C_{QYs}) \quad (18.11)$$

$$N_{MY}^0 = V_0 (C_{QY0} + C_{RX0} - C_{RX0}) + V_s (C_{Ys} + C_{QYs}) \quad (18.12)$$

$$N_{MX}^0 + V_0 C_{RX0} + q_0 = V_0 (C_{QX0} + C_{RX0}) + V_s (C_{Xs} + C_{QXs}) \quad (18.13)$$

已研究了慢质量转移反应 (假一级动力学) 和质量转移控制的瞬间反应。Wu 通过假定水相和有机相中催化剂物质 (QY 和 QX) 是假稳态而不是假一级动力学的假设, 对一个慢反应的结果进行了修正。推导出一个表示 RX 浓度的复杂方程式, 推导时假设 PT 催化剂浓度比反应物浓度小得多。Wu 也推导出一个表示催化剂效率的表示式 (18.14), 催化剂效率被定义为实际反应速率与全部催化剂存在如 QY 时的速率之比, 并借助了七个有物理意义的无量纲参数, 包括 Damköhler 数 (体现有机反应和镧盐质量转移的相对速率), QY 和 QX 的分配系数, 正向和逆向离子交换反应速率常数的比率以及有机反应速率常数和正向离子交换反应速率常数的比值:

$$\eta_c = \left[\frac{V_0/V_s m_{QY} + 1}{V_0/V_s m_{QY}} + \left(\frac{D_{sQY}}{V_0/V_s m_{QY}} + D_{sQX} \right) + (1 + V_0/V_s m_{QY}) \left(\frac{D_{sQY} + 1}{V_0/V_s m_{QY}} \frac{1}{K} + \frac{k_2}{k_1} V_0/V_s \right) \right] \quad (18.14)$$

Asai 提出了一个有 PT 催化剂存在下次氯酸根氧化苯甲醇的反应模型。根据膜理论, 推导出表示 QY 经过界面的质量转移速率和 QY 的界面浓度的表示式。最近, Bhattachaya^[42] 也提出一个简单、通用的模拟液-液体系 PTC 反应的模式, 这个处理的特别之处是它能模拟水相和有机相中复杂的多步反应, 因而也能模拟正常和逆 PTC 反应, 模型没有通常所作的假稳态假设, 也没有萃取平衡的假设, 对于 PTC 和 IPTC 体系的大量文章中的实验数据也是有效的。

对于一些特殊的情况, 如涉及水相和有机相中都有反应的 PTC 体系, 涉及甚至无 PT 催化剂下碱反应的体系或其他复杂的平行并联反应流程, LLPTC 模型更复杂。例如, Wang 研究了一个使用 PTC 的连续反应的动力学和质量转移性质, 这个反应涉及一个复杂的反应流程: 有机相中 6 个连续的 SN_2 反应, 并伴随界面质量转移和水相离子交换。Wang 研究了 PEG 作 PT 催化剂, 苯酚盐和烯丙基氯化物的烯丙基化的动力学, 在这个反应中, 反应可能发生在水相和有机相, 甚至无 PEG 时也可能发生, 另外, PEG 对水相和有机相都有催化作用。类似地, *n*-丁基醋酸酯的碱水解反应中, 水解同时在水相和有机相中发生。

18.2.9.3 LLPTC 模拟: 碱存在下的反应

正如前面讨论的, 界面机理是碱存在下的 PTC 反应最广泛接受的机理。然而, 尽管工业上有大量的重要应用, 特别是在烷基化反应中, 但是, 有关这类反应的分析 and 模拟的文章却很少。除了一些文章证实在这些反应中的复杂机理和化学外, 动力学研究和数学模型很少见报道。一个结合 PTC/OH⁻ 反应循环中各步骤的详细模型至今还在研究。这里总结了 PTC/OH⁻ 体系中一些动力学和模型研究的结果。

Wang 分析了催化剂、溶剂、NaOH/有机物比、温度对有 NaOH 存在下, 2,2,2-三氟乙醇和六氯代环三磷的连续反应的影响, 反应速率受到特征动力学和质量转移作用的控制。Wang 利用二溴甲烷和两个已混合的醇在有 KOH 和 PT 催化剂下反应, 合成了由两个对称缩醛和一个不对称缩醛混合的混合物。在一个平衡模型基础上, 根据反应中各种物质的浓度和平衡参数, 推导出下面的表示式, 用来预测活性催化剂 QOR 的浓度。模型方程显示, 即使不考虑质量转移的影响, 由于碱存在下反应复杂的程序, 一个简单的平衡模型也可能非常复杂。例如, Asai 推出了关于 *n*-丁基醋酸酯的水相和有机相水解的复杂反应-扩散模型, 这个反应不仅考虑了在水相和有机相中的反应(被 PT 催化剂催化或未被催化), 而且还考虑了镧盐的界面质量转移的影响。镧盐复杂的离解平衡、丁基醋酸酯和各种镧盐的相分配、溶解度、离解常数和反应速率与离子强度的关系, 所有这些都包含在这个复杂模型中。在总的循环中, Q^+OH^- 的质量转移是一个重要步骤, 总的速率正比于界面 Q^+OH^- 浓度(以有机相中 Q^+Cl^- 浓度表示)、水相 NaOH 浓度和水相中离子强度。

18.2.10 SLPTC 体系的模拟

尽管关于各种重要的精细化学品合成中使用 SLPTC 的报道有很多, 但 SLPTC 动力学研究, 模拟和数学分析则少见报道。至今, 大多数动力学研究假设有机相反应是控制步骤, 且简单的假一级反应速率适合观察到的数据。然而, 像 LLPTC 体系, SLPTC 循环也能分成很多步骤, 也许其中一个或几个对整个循环的速率有贡献。例如, 利用 SLPTC, 在氯醇和固体硬脂酸钠反应合成脂肪酸的单甘酯的反应中, 动力学分析显示, 假一级反应速率并不与实验数据一致。小于 40 kJ/mol 的活化能数值表示固-液质量转移是重要的, 硬脂酸盐阴离子转移入水相是速率控制步骤。Liotta 观察到无水存在下的零级反应速率, 说明质量转移是速率控制步骤, 而有微量水存在时, 却观察到假一级反应速率。

Melville 是其中首先认识到 SLPTC 涉及反应加快传递和质量转移限制反应的作用的综合作用。他们根据膜理论推出一个 SLPTC 模型, 也根据在固体试剂的一个旋转圆盘的周围的 Karman 流动区域中的层强制对流, 得到一个相对精确的模型。利用假稳态假设, 对不同物质和边界条件的质量平衡方程进行适当的修正后, Melville and Goddard (1985) 推导出了关于 QY 浓度与常数 A_1 和 A_2 的方程, RX 浓度与 QY 浓度成线性关系, A_1 和 A_2 可以从边界条件确定:

$$\frac{\partial^2 C_{QY0}}{\partial x^2} = D_a \left[C_{QY0}(C_{RY0}^0 - C_{RY0}) - \frac{1}{K}(q_0 - C_{QY0})C_{RY0} \right] \quad (18.15)$$

$$C_{RY0} = A_1 z + A_2 - \frac{D_1}{D_{RY}} C_{QY0} \quad (18.16)$$

根据不同限制条件, 可解上述方程。PTC 循环中, 质量转移步骤可用表面和体相 Damköhler 数和膜模型效率因子来描述。表面 Damköhler 数被定义来描述与扩散速率有关的表面反应速率, 而效率因子 η 给出有和无质量转移限制下固体表面反应速率的比。分析和计算结果显示, 效率因子随表面(离子交换)反应增大而减少, 随体相(有机)反应速率增加而增大。膜模型中并未观察到显著的实际错误, 其结果与更严格的旋转圆盘(Levich)模型几乎一致(图 18.12)。

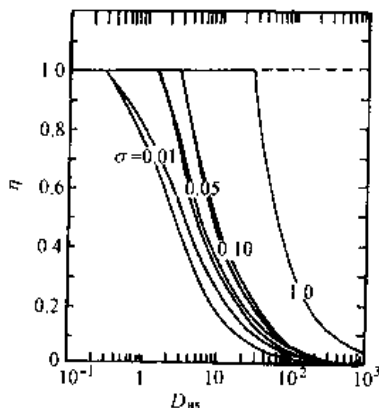


图 18.12 对快速不可逆反应的旋转圆盘的有效性
(最上和最下曲线分别为膜和 Levich 模型, $\sigma = D_{RX}/D_{QY}$)

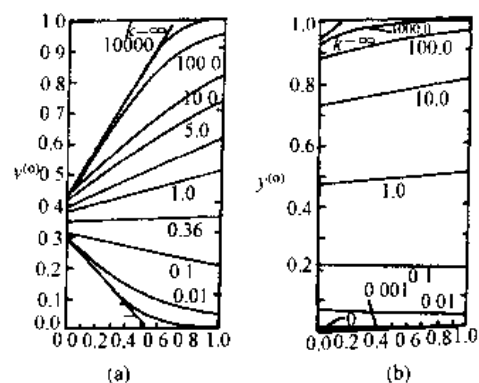


图 18.13 在膜内对 k 值的 QX 浓度分布
(a) $D_{as} = 10$; (b) $D_{as} = 0.5$

Melville and Yortos 根据静止膜模型, 考虑了 SLPTC 有快速均相反应的情形。绘制了在高、低表面 Damköhler 数, 不同平衡常数下, 固体反应物表面边界层内镧盐的浓度分布图(图 18.13)。在大的表面

Damköhler 数和不可逆反应中, 催化剂效率最大。由于反应区域的厚度与体相和表面 Damköhler 数有关, 因此, 利用表面 Damköhler 数可以扩大薄的反应区域。在均相增溶中, 固体试剂的增溶同样被认为是一个重要的速率控制步骤。

Naik and Doraiswamy 在 SLPTC 的均相和多相机理的基础上, 提出了 SLPTC 的一个模拟方案。当无 PTC 存在下, 反应发生在有机相的 SLPTC 体系进行模拟时, 必须对这些模型进行修正。这个模型对痕量存在时的反应也需作适当修正。一系列均相增溶反应的模型被研究, 不同的控制步骤被考虑, 直至最后一个模型(模型 D)被得到, 这个模型结合了所有可能的阻力来源: 固体溶解、离子交换和镨盐质量转移及有机反应。图 18.14 列出了不同的可能的模型, 表 18.22 总结了它们的特征。借助 Thiele 参数、质量转移的 Biot 数, 无量纲时间和距离, 这些模型方程都可无量纲化。不同模型的 X 转换和镨盐浓度的比较显示在图 18.15。从模型 A→D, 由于更多的速率限制步骤被考虑, 可以看到反应速率进一步降低, 因而转换也降低。所以, 假设恒定 QY 和假一级反应速率, 就可大体上估计预期的转换。图 18.15(b) 显示, 镨盐浓度不是常数(正如通常假设的那样), 而是随着时间增加, 从 0 逐渐增大到 1。

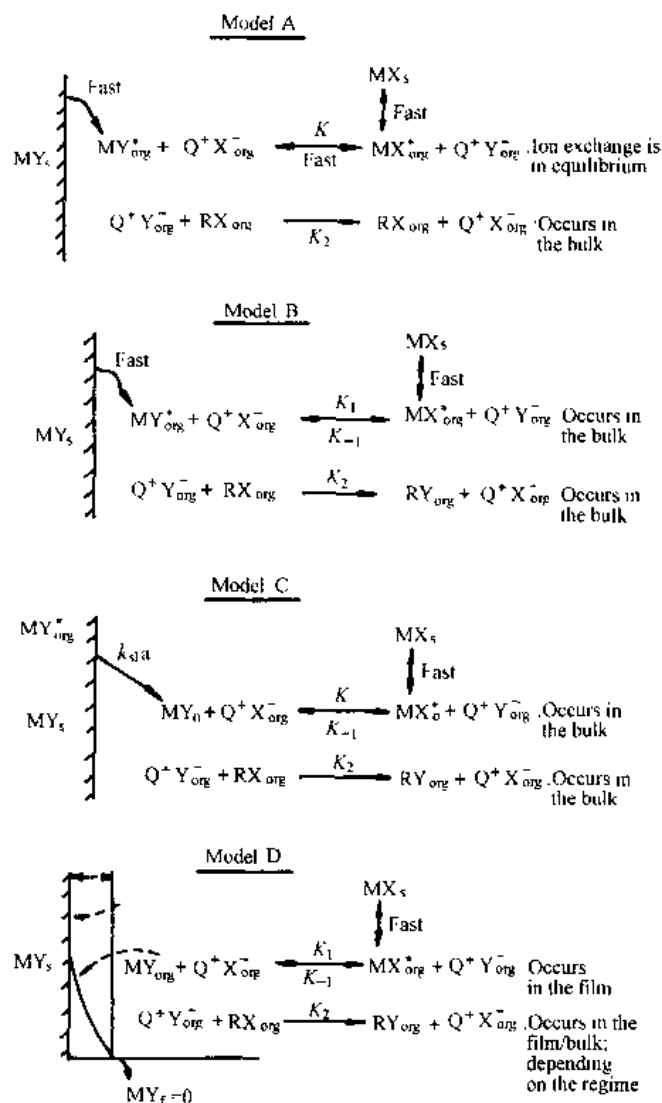


图 18.14 增相增溶模型

表 18.22 均相增溶模型总结

模型	总反应速率控制步骤	模型特征	离子交换方式	有机反应方式
A	有机相反应	$[Q^+Y^-]$ 不变, 假一级速率	(4, 平衡)	1
B	有机相反应和离子交换	$[Q^+Y^-]$ 变化	1	1
C	有机相反应, 离子交换, 固体溶解	固体溶解速率在低 k_{da} 值时重要	2 与 1 之间	1
D	有机相反应, 离子交换, 固体溶解和传质步骤	质量转移限制降低反应速率		1, 2 或 3

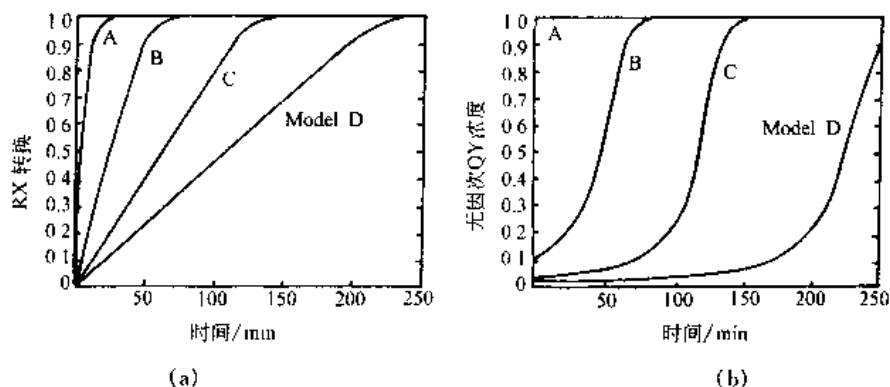


图 18.15 均相增溶模型比较

Naik and Doraiswamy 提出一个关于均相增溶的综合模型,该模型考虑了固相中的离子交换、镧盐的相间转移和有机模型。在这种情况下,发生在固相中的离子交换是速率控制步骤之一,这是因为晶体结构和产物 MX 沉积的机械阻力,阻碍了与固体中阴离子的接近。对于一反应性固体,固体内不稳定条件经常有,因而控制方式随时间不断变化。固体内结构随反应的变化也影响每一步的速率。通常,控制步骤要么是液相传递步骤(外部质量转移)、扩散步骤、吸附-脱附步骤(如果有的话)和表面交换步骤(离子交换),要么是液相有机反应。根据固体的多孔性和其他因素,对离子交换步骤可选用不同的模型。类似于气-固反应中提出的,考虑一个体积反应模型,则推出了下面的 PTC 循环方程:

$$\frac{\partial C_{QX}^s}{\partial t} = \frac{D_c}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_{QX}^s}{\partial r} \right] - k_s \left(C_{QX}^s - \frac{C_{QY}^s}{K} \right) \quad (18.17)$$

$$\frac{\partial C_{QY}^s}{\partial t} = \frac{D_c}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_{QY}^s}{\partial r} \right] + k_s \left(C_{QX}^s - \frac{C_{QY}^s}{K} \right) \quad (18.18)$$

$$\frac{dC_{QXB}}{dt} = k_2 C_{RXb} C_{QYb} - k_1 a [C_{QXB} - C_{QXA}] \quad (18.19)$$

$$\frac{dC_{RXb}}{dt} = -k_2 C_{RXb} C_{QYb} \quad (18.20)$$

C_{QYb} 可从镧盐平衡计算,如下:

$$C_{QYb} = q_0 - C_{QXB} - C_{QXA} - C_{QYb} \quad (18.21)$$

其中, C_{QXB} 和 C_{QYb} 分别是 QX 和 QY 在固体中的平均体积浓度。初始条件(IC):

$$t = 0, C_{RXb} = C_{RX}^0, C_{QX}^s = 0, C_{QY}^s = 0, C_{QXB} = q_0, C_{QYb} = 0 \quad (18.22)$$

边界条件(BC)

$$r = 0, \frac{dC_{QX}^s}{dr} = \frac{dC_{QY}^s}{dr} = 0 \quad (18.23)$$

$$r = R, D_q \frac{dC_{QX}^s}{dr} = k_q [C_{QXB} - C_{QXR}] \quad (18.24)$$

$$r = R, D_q \frac{dC_{QY}^s}{dr} = k_q [C_{QYb} - C_{QYR}] \quad (18.25)$$

D_q 和 K_q 是 QX 和 QY 的扩散系数和固-液质量转移系数。利用 Thiele 参数 φ^2 、质量转移的 Biot 数 Bim 、无量纲时间和距离,模型方程可无量纲化。从模型模拟的结果分析可得到一个重要结论:固相对有机相中有有机物的转换的重要性。图 18.16 显示了他们的模拟结果。从图可知,在低 φ^2 (相应有低的扩散限制),总的有机试剂转换比高 φ^2 时低。这个结果与传统的均相催化中扩散影响的分析结果完全相反。这是因为传统的固-液反应考虑了固相扩散对发生在固相内的反应的影响,而对均相增溶的分析涉及固相扩散和反应对发生在液相周围的反应的影响。因此, φ^2 值越高(表示越高的扩散限制),总 QY 转换也越高,因为此时离子交换比扩散效果快得多,大量的 QY 在固体界面上产生。另一方面, φ^2 值低,固体的内离子交换太慢,不能迁移足够的镧盐 QY 进入有机相。同样,在较高的 φ^2 值,膜转移限制变得重要,这时,与固体内和其附近(即在同一液界面上的液膜)扩散作用相比,离子交换速率快些。

值得注意的是,通常,在一个SLPTC体系中,会同时发生均相增溶和多相增溶,由于对各个模型的每一个的分析是那样的复杂,因此,难以推导出一个通用的总模型。尽管当固体在有机溶剂中有一定溶解度的反应情况下,不能忽视均相增溶的贡献,但可以预测,大多数情况下,多数增溶模型将对整个反应速率有更大的贡献。

18.2.11 不溶性 PTC

从对 PT 催化剂有较大溶解性的有机相中分离和回收 PT 催化剂是一个非常昂贵和困难的过程,特别是要求有机相中有特殊化学作用的产品纯度非常高时。如果能将 PT 催化剂限制在第三不溶相中(液体或固体),那么分离过程就容易得多。然而,一个第三相的引入会带来新的扩散和相间转移限制。例如,大量研究中已报道了将 PT 催化剂固定在固体载体上(三相催化),但是,高费用、低稳定性、由于扩散限制引起的低反应率(与相应的可溶态相比),使三相催化至今无法应用在大规模的工业生产上。最近,一个富液相催化剂使用被报道,将在下面讨论之。

18.2.11.1 第三液相

近来,有大量关于在 PTC 体系中使用一个富第三液相的催化剂研究被报道。例如 Wang (1988, 1995), Edo (1995) 和 Mason (1991) 报道了液-液体系中,适当条件下形成的富第三相催化剂的使用的详细研究。有时,反应速率比用不溶性固体催化剂时还要高,甚至比用可溶催化剂时也高。

由于镧盐在有机相中(如 TBAB 在甲苯中)有限的溶解度,即使有 PT 催化剂存在,反应也经常是非常缓慢的。然而,如果镧盐浓度增加,在一临界浓度,反应速率会急剧上升,相应的临界点即是有第三相形成,可以利用界面的液滴形成来证实。在更高浓度,可观察到一个明显的连续的第三液相,对这个第三相的分析显示,它含有大量 PT 催化剂,少量有机溶剂和亲核试剂以及微量的水。因此,在第三液相中 PT 催化剂被浓缩,与有机相和水相明显不同,使催化剂更易回收和再循环。理想的是可能得到快的反应,富第三相催化剂易与水相和有机相分离。富第三相催化剂是可以重复使用的,正如催化剂在反应中不分解或不失活一样。

Wang (1988) 认为,有机和无机试剂都可转移到富第三相催化剂中,在那里发生离子交换和有机反应。Wang (1995) 对于下面有三种可能的反应情形,提出了更详细的机理:在有机相中的反应,在有机和水相界面的反应,在富第三相催化剂中的反应。Neumann 研究了烯丙基苯甲醚异构成茴香脑的反应,该反应发生在一个由一有机溶剂相、一碱性水相和一富 PEG 的 PEG-KOH 配合物相组成的反应混合物中,在催化循环中,重要步骤包括物质从水相到发生异构化的配合物相的扩散以及产物的反向扩散,OH⁻必须从水相转移到催化剂配合物相,反应还要求水相中 KOH 饱和或过饱和,因此,反应的机理与典型 PTC 循环稍有区别,典型 PTC 循环涉及界面相或水相离子交换和有机相中主反应。Mason (1991) 提出了第三液相 PTC 体系的一个物理模型,该模型设想被富液体催化剂厚液层包覆的相(NaOH 水溶液)的分散液滴悬浮在连续液相中(甲苯)。

对于第三液相 PT 催化剂的利用的进一步研究是需要了解它的机理和动力学、发掘它的优点。值得注意的是第三液相并不总是存在,因此限制了这个方法在 PTC 技术中的应用。

18.2.11.2 被固定的相转移催化剂

如果镧盐被固定在固体载体上,仅通过过滤就可分离和回收催化剂,那么过程就大大地简化了。的确,早在 1975 年,已对使用固定在固体载体上的 PT 催化剂进行了各种尝试。镧盐、冠醚、穴醚和 PEG 都被固定在各种载体上,如聚合物(最常用的是用二乙烯基交联的聚苯乙烯)、氧化铝、硅胶、粘土、甚至沸石。然而固定式催化剂有活性低(主要是因为扩散限制)和高价格的缺点,因此,固定式 PT 催化剂(或三相催化剂、TPC)在工业上的应用几乎还不存在。令人遗憾地,三相催化剂的工业大规模化技术的缺乏是因为缺乏对这样一个体系中三相间的复杂相互作用的了解,在三相催化中,除了载体的宏观结构,微观环境也很关键,因为它决定了水相和有机相与固定在载体表面的 PT 催化剂之间的相互作用。事实上,载体除了起到便于催化剂回收的大处理器(macroscopic handle)的作用外,由于它与含有反应试剂的两相间特殊的相互作用,它还能引起一些令人感兴趣的选择性特征。三相催化的另一优点是它易于连续过程。

(1) 载体的选择

通常,最常用的有机载体是微孔的(1%~2%交联)聚苯乙烯(用 DVB 交联),尽管也有使用其大孔和

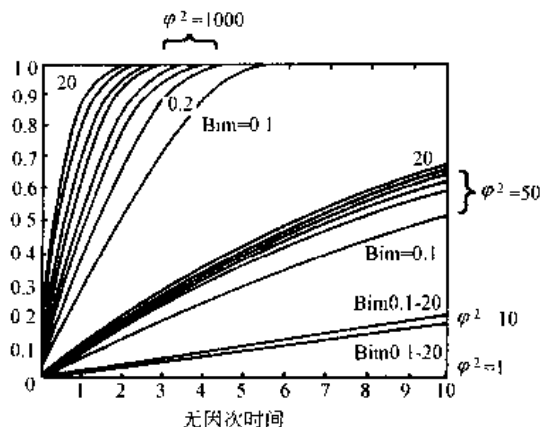


图 18.16 在多相增溶中固相质量传递限制的影响

端聚形式。各种其他的聚合物也有使用,如聚乙烯吡啶树脂、商业离子交换树脂、改性葡萄糖阴离子交换物和大孔的环氧丙基异丁烯酸酯-乙烯二异丁烯酸酯树脂。无机固体如氧化铝、硅胶、二氧化硅、粘土也被用来负载季铵盐。用镧盐浸渍无机载体如氧化硅、硅胶、氧化铝和沸石,并用于气相卤素交换反应中。PEG同样可固定在金属氧化物表面,并有效用在置换和氧化反应中。

聚合物作载体的 PTC 中,各种重要因素的详细分析请参阅有关综述(Ford and Tomoi,1984)。无机物作为 PTC 反应中的载体有很大潜力,因此这里对其作一定的讨论,并与聚合物载体比较其优越之处。无机固体作 PT 催化剂载体会导致令人感兴趣的催化剂、载体与试剂间的相互作用,这些相互作用也许会改变过程和选择性。例如,在甲酮和硼氢化钠的还原反应及从伯醇合成伯烷基氯化物的反应中,载有镧盐的硅胶比相应的可溶催化剂有更大的活性。它的高活性也许是由于有机反应物吸附在硅胶上,增大它在载体上的浓度所致。

通常,PT 催化剂是物理吸附在无机载体上,或者是与长链间隔基(spacer)基团进行化学键合以产生亲有机环境,化学吸附的催化剂其活性维持更久。不像在聚合物作载体的催化剂中,Tundo (1977)发现,在两个不同的取代反应和一个硼氢化物还原反应中使用硅胶作载体,短的间隔基链比长间隔基链有更大的活性,这是由于短间隔基链的催化剂不会影响载体的吸附性或载体吸附反应物的有效性。憎水配基链会降低载体极性,因而减小它的吸附容量。在碱性时,氧化铝比硅胶稳定,在一些反应中显示高的活性和选择性,这可能是因为氧化铝本身就能催化各种均相反应。氧化铝提供较高极性环境,改变反应地点的微环境,给取代反应提供更有利的条件。

粘土和沸石同样也可作为有效、价廉、稳定和再循环的催化剂载体。粘土由于价廉,其商业应用似乎更可行;粘土如蒙脱石的负电荷面可作为镧阳离子有效的平衡离子。粘土及沸石,由于已确定的化学和形态学的特征,可用在高立体定向性和手性产品的合成中。有强静电相互作用的带电荷的硅铝结构,能物理或化学吸附镧盐。Lin (1991)曾报道,当镧盐吸附在粘土(锂蒙脱石)上时,在 O/W 体系的液-液界面形成一个像片晶的聚集体的薄膜。粘土表面被带烷基链的镧盐覆盖,长烷基链向外伸展,且可渗入水相和有机相反应物中。然而,通过偶合剂,将反应性分子接在粘土表面的羟基上的这种表面改性方法会导致(粘土)负载容量的降低,为了尽可能有较高的负载,维持粘土作为载体的优点,Akelah (1994)将镧盐分子的一部分支撑在一个聚合物-粘土复合材料上,该复合材料利用阳离子交换,将含有 2% 铵盐的苯乙烯-氯甲基苯乙烯共聚物接在蒙脱土层间而得。

(2) 三相催化机理

尽管一个负载催化剂的活性通常比相应的可溶催化剂的低,但相转移催化循环的机理是一样的。然而,多相催化的一些典型特征使负载 PTC 不同于可溶 PTC。例如,在一个三相催化体系中,并不像传统的两相体系那样要考虑平面相界面,代替地,必须考虑结合催化剂活性点和两液相的体积单元。水相和有机相在固体载体中的扩散是重要的。三相催化的各种机理已被研究,这里讨论其中一些。但应看到,没有一个机理被完全证实,也许真正的机理涉及至今提出的各种机理的综合。

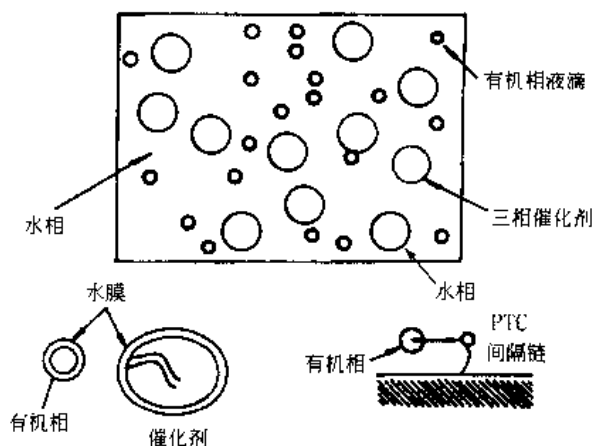


图 18.17 液-液-固三相催化中的可能机理

例如,Tundo (1981)报道了一个使用硅胶作载体的 PTC 反应的机理,研究中作者考虑了吸附试剂对硅胶活性的作用。

通常,关于三相催化的任何一个机理都必须考虑两个不互溶相与一个固体交联催化剂间的相互作用。Telford (1986)提出了一个替代式壳模型(alternating shell model),该模型需要定期地替换填充在催化剂孔

像在传统的多相催化中,负载 PTC 的动力学受到三个基本过程的影响:

- ① 反应物从液相到催化剂粒子表面的质量传递;
- ② 反应物分子从催化剂粒子表面到多孔粒子内活性点的扩散;
- ③ 在活性点的特征反应性。

三相催化比传统的多相被载催化更复杂,因为它不只涉及单一气相或液相扩散入固体载体中,而是要求水相(为了发生离子交换)和有机相(为了发生有机反应)都要扩散到固体表面或内部(图 18.17)。水相和有机相与不同固体载体间的不同相互作用,使三相催化更为复杂。在典型的三相体系中,因为催化剂载体通常是亲油性的,所以有机相充满催化剂孔穴,形成连续相,分散的水相液滴经过它扩散到达固定在固体表面的镧盐。载体的选择有时也会改变反应机理。

穴中的液相。Chall (1986) 利用一个新颖的环形浆料反应器 (cyclic slurry reactor) 证实这个模型, 该反应器可允许有机相和水相在控制的连续步骤中与催化剂点接触, 结果显示, 仅在粒子表面附近一个薄层中的催化剂才是有效的。Hardil (1988) 提出了一个更实际的机理, 机理涉及有机 (或水) 相液滴的碰撞, 固体催化剂粒子分散在连续的水 (或有机) 相中。载体的亲水 (或亲油) 性质决定了哪一相填充催化剂孔穴而作为连续相。关于有机试剂从体相经过迁移到催化剂粒子的 Svec 模型, 借助于乳化聚合而被研究 (Svec, 1988) (图 18.18)。由于阳离子是固体载体的一部分, 故离子对不可能在两相间迁移, 所以, 被固定的 PT 催化剂必须正好在两相的边界或在两相间波动。假设水相和有机相都存在于载体的孔穴中, 那么, 间隔基链的存在被认为有助于催化剂在两相间的波动。

各种其他的机理也被提出, 以解释催化剂和两液相间复杂的相互作用以及固体载体内化合物的迁移。Hardil (1987) 证实, 催化剂粒子内反应物在两相间的转移是由引起固定阳离子在两相间波动的聚合链 (同时存在于聚合物载体中) 的结构变化带动的。三相催化体系中, 认为速度控制步骤与固体载体内反应活性点的振动频率有关。由于载体内物质在孔穴中的扩散和反应基团在两相间波动的严重阻碍, 所以, 发现载于大孔聚合物或高交联度 (在溶液中不膨胀) 的颗粒的 PT 催化是低效的催化剂。带阳离子的链的流动性决定了被固定 PT 催化剂的有效性, 同时, 载体的亲水-亲油平衡决定了两相在固体载体孔穴中的分布。聚合物载体中的催化功能基团决定了载体结构的微环境, 相应也影响整个反应率。

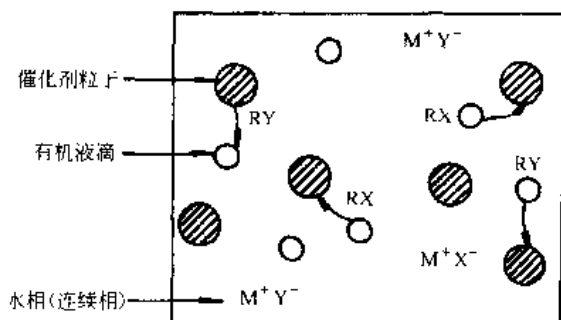


图 18.18 基于乳液聚合的三相催化机理

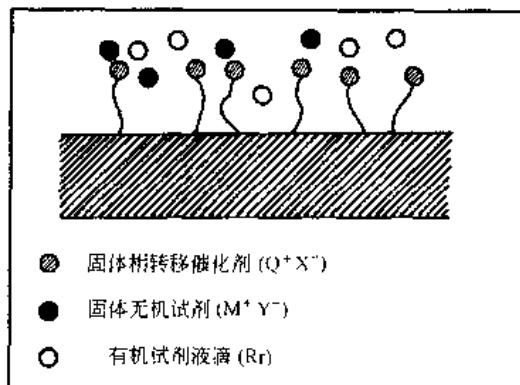


图 18.19 液-固-固三相催化的可能机理

液-固-固体系的情况甚至更复杂, 因为固体亲核试剂必须与固体催化剂粒子接触进行离子交换 (可能涉及固-固反应), 然后固体催化剂粒子再与液相接触发生主要的有机反应 (图 18.19)。对液-固-固反应进行了详细机理研究, 结果认为亲核试剂转移到催化剂表面是由于两相不互溶固体间直接接触而产生的, 加入微量水可加快反应速率, 正如在 SLPTC 体系中增加无机试剂迁移到催化剂的速率也可能增加反应速率一样。也有假设认为在液-固-固体系中的反应可能是由于固体亲核试剂溶在有机试剂中 (类似于在 SLPTC 中的均相均溶), 然后, 溶于有机液体中的物质迁移到固体中。Kondo (1994) 也认为, 直接的固-固相互作用, 导致固体亲核试剂和固体聚合物载体形成一配合物, 认为该配合物是通过聚合物中的活性点与试剂中碱金属离子协同配位面形成的。另一方面, Arrad (1991) 提出了一个类似于传统 PTC 的简单的萃取机理, 该机理认为反应速率是受无机试剂的质量转移或有机相化学反应限制。而亲核试剂借助溶于微量水中 (总是存在于该体系中, 并形成第四饱和相) 迁移到固体催化剂孔穴, 发生离子交换。尽管微量水存在有助于亲核试剂的质量转移, 但无水存在时, 亲核试剂和催化剂表面间的直接相互作用也会导致少量反应。Arrad (1990) 也报道了发生在用镧盐浸渍过的硅载体表面上的离子交换反应, 所以, 还不清楚液-固-固体系中的反应机理, 仍需进一步探索。Nishikubo (1983) 在研究不互溶的聚苯乙烯和一固体亲核试剂中间体通过一个含有 PT 催化剂的有机溶剂进行的反应中, 报道了一个有趣的液-固-固 PTC 描述。这是一个例子, 说明通过加入第三相, 固-固反应是可能的, 因而, 溶在有机相中少量的亲核试剂可被有机相中的季铵盐 (PT 催化剂) 捕获, 并转移到相应的极性固体聚合物相中进行置换反应。

(3) 三相催化动力学和模拟

至今, 仅定性地讨论了影响三相催化的一些因素。由于对三相体系的机理还没有很好了解, 故模拟体系中复杂的扩散和反应是困难的。另外, 还没能定量掌握影响三相催化剂性能的大量变量的作用, 所以, 不奇怪, 仅有少量文章报道 TPC 的动力学和模拟研究, 而且这些文章都只涉及液-液-固体系, 至今未见液-固-固体系模拟研究的报道。

Marconi (1983) 是首先模拟三相催化的研究者, 他们在研究中利用多孔催化剂。在多相催化中, 提出

一些标准方程。他们推导出一个描述被载催化剂粒子内外质量转移作用的有效因子的表示式。这个模型考虑了有机物从有机相到催化剂表面的质量转移,然后扩散进入催化剂孔穴,接着在催化剂内发生主有机反应。有了这些假设,从传统的多相催化中推导的方程,在稳态下也能适用于 PTC。

$$r_{RX} = \left[\frac{R_c V_o}{3 V_{cat} k_{RX}} + \frac{V_o}{k \lambda M_c \eta_c} \right]^{-1} C_{RX_o} - k_{obs} C_{RX_o} \quad (18.26)$$

球形小粒催化剂的催化效率 η_c 是 Thiele 模数 φ 的函数,如下:

$$\eta_c = \frac{3\varphi \coth(3\varphi) - 1}{3\varphi^2} \quad (18.27)$$

$$\varphi = \frac{R_c}{3} \sqrt{\frac{k_2 M_c \lambda_c}{V_{cat} D_c}} \quad (18.28)$$

因此,表现速率常数 k_{obs} 的倒数是两个阻力之和,前者是由于膜扩散引起,后者是由于特征反应率和粒子扩散所致。总的效率因子可定义为模扩散阻力加上粒子间扩散阻力的结合:

$$\eta_o = \frac{\eta_c}{1 + \varphi^2 / Bi_m} \quad (18.29)$$

然而,这个模型作了许多不适合典型三相催化问题的简化假设。仅有机相被清楚考虑,而忽略了离子交换反应动力学和水相试剂从水相迁移到固体催化剂表面和内部的阻力。正如上一部分讨论的,三相催化涉及两个不互溶液相在固相内的扩散和反应,故三相催化的任何模型都必须考虑有机相和水相从它们各自体相到催化剂表面的质量转移,水相和有机相通过固体催化剂孔穴的扩散、在被固定的催化剂点的特征反应动力学以及产品从催化剂表面扩散回到体相溶液。假设有机相是连续相,水相液滴分散于其中,对于水相反应物,质量转移阻力包括在水-有机相界面的水相膜阻力和在有机液体-固体粒子界面的有机相膜阻力。对于有机相反应物膜,扩散限制是在有机液体-固体粒子界面。除了膜阻力,还需考虑固体催化剂孔穴内的内扩散限制。因此,传统的多相固定催化剂体系并不能简单延伸到三相催化中。

对于一个在间歇式反应器中的三相催化, Wang 曾提出一个更实际的模型,他们考虑了在水相和有机相中反应物的质量转移、固体催化剂粒子内反应物的扩散以及在固体催化剂内活性点的离子交换和有机反应的特征反应。应用拟稳态假设到催化剂内的质量平衡方程,可以获得这种情况下的催化剂的总表现有效因子,如下:

$$\eta_o = \frac{3}{\varphi_{app}^2} \left[\frac{\varphi_{app} (\coth \varphi_{app} - 1)}{1 + (\varphi_{app} (\coth \varphi_{app} - 1) / Bi_m)} \right] \quad (18.30)$$

其中 φ_{app} 是表现 Thiele 模数, Bi_m 是表示外部质量转移阻力的 Biot 数。

$$\varphi_{app} = \left[\frac{R_c (k_2 \rho_c q_o / D_{RX})^{0.5}}{\left(1 + \left(\frac{D_{QY} k_2}{D_{RX} k_1} \right) \right)} \right]^{1/2} \quad (18.31)$$

Wang(1992)提出了一个更通用的动力学模型,并由 Desikan (1995)考虑了离子交换反应可逆性的影响后对其进行了进一步的校正。相关的方程有:

催化剂内镉盐的质量平衡

$$\frac{\partial C_{QX}}{\partial t} = -k_1 C_Y C_{QX} + k_{-1} C_X C_{QY} + k_2 C_{RX} C_{QY} \quad (18.32)$$

催化剂内有机反应物的质量平衡

$$\varepsilon_{cat} \frac{\partial C_{RX}}{\partial t} = \frac{D_{Yc}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_{RX}}{\partial r} \right] - \rho_c k_2 C_{RX} C_{QY} \quad (18.33)$$

催化剂内无机物的质量平衡

$$\varepsilon_{aq} \frac{\partial C_Y}{\partial t} = \frac{D_{Yc}}{r^2} \left[r^2 \frac{\partial C_Y}{\partial r} \right] - \rho_c k_1 \left(C_Y C_{QX} - \frac{1}{k_{eq}} C_{QY} C_X \right) \quad (18.34)$$

由水相中的离子平衡可得 $C_X = C_Y^0 - C_Y$, 由镉盐平衡得 $C_{QY} = q_0 - C_{QX}$, 体相浓度与催化剂内条件和边界条件有关,体相质量平衡则与体相有机试剂和水溶液试剂的浓度有关。

$$-\frac{dC_{Rxb}}{dt} = k_{RX} a (V_{cat}/V_o) (C_{RX_i} - C_{RX_s}) \quad (18.35)$$

$$-\frac{dC_{Yb}}{dt} = k_Y a (V_{cat}/V_o) (C_{Y_b} - C_{Y_s}) \quad (11.36)$$

借助于物理相关参数,如 Thiele 模数和质量转移的 Biot 数,这些方程可无量纲化,并可推导出总有效因子的表示式。有机反应的表现速率常数被推导如下,它是内部和外部质量转移阻力的函数:

$$k_{app} = \frac{V_{cat}}{V_o} \left[\frac{1}{k_{RX}} + \frac{1}{\eta_o \rho_c k_2 (q_o - C_{QX})} \right] \quad (18.37)$$

图 18.20 显示了不同的 Thiele 模数下粒子内有效因子与无量纲时间的典型曲线。可以看到,水相离子交换反应的可逆性导致有效因子比类似的不可逆反应的低。

(4) 负载催化剂的活性和选择性

通常,由于扩散限制,负载催化剂比相应的可溶状态的活性低。然而,在三相催化中,由于固相和两个液相间复杂的相互作用,有时负载催化剂比对应的可溶状态显示更高的反应性。例如,平衡浓度时,负载 PEG 比对应的可溶状态显示低的活性,而单二甘醇衍生物则在它们的固定形式显示更高活性。Mckenzie 发现在烷基溴化物和苯酚钾的反应中,负载 PEG 催化剂的活性等于或接近其可溶态。Hradil 观察到在 *n*-丁基溴化物和苯酚钠的反应中,固定在大孔甲基丙烯酸缩水甘油酯的 PEG 的活性比其可溶态的高。类似地,由于载体和试剂如无机试剂铝或硅胶的相互作用,在三相催化体系中有时可获得高反应性和高选择性。

然而,可较大程度分配入水相的亲水性催化剂(像四甲基氯化铵)或镧盐(像 TBAB)在聚合物载体的亲油微环境中常有较好的表现,聚合物载体的亲油性克服了镧盐的亲水性,故增加了反应速率。在三相催化体系的反应中,被固定的催化剂有效浓度比可溶状态 PTC 下有机相反应中镧盐有效浓度高,这个事实可解释负载催化剂的高活性。对三相催化与可溶 PTC 比较的高活性这样一个不平常的结论必须正确看待,因为三相催化仍然受通常的扩散限制,且仅是在可溶态 PTC 催化剂大部分分配进入水相时。在有机相中,催化剂浓度的绝对值在两种情况下是不同的,这样的比较就是不算错,也会带来误解。从这样的例子可以知道,对可溶 PTC 是最好的催化剂也许对 TPC 并不一定是好的,反之亦然,因为聚合物的微环境能改变 PTC 催化剂的反应性。关于 TPC 方面的进一步研究仍在进行中。

Ohtani (1981) 曾报道了在 β -萘和溴苄的烷基化反应中,载体微环境对反应选择性的影响。仅通过改变 1% DVB 交联聚苯乙烯载体的环形取代度(%RS),就可控制选择性。用一个有 17% RS 的催化剂, O-烷基化占优势(94%),而有 52% RS 的催化剂,将产生 81% 的 C-烷基化产物。可用催化剂载体微环境的不同来解释这个有趣的观察。在这个反应中,偶极非质子环境有利于 O-烷基化,而水有利于 C-烷基化。前一催化剂在水中有较大的溶解性,在有机溶剂中(甲苯)较低,而前一催化剂被甲苯适当溶胀,但不被水溶胀。作者假设了一个类似于反胶束行为的机理。

(5) 胶囊膜 PTC (Capsule Membrane PTC)

在三相催化的另外形式中,憎水镧盐或聚氧乙烯被迁移到多孔的超薄尼龙胶囊膜表面。典型的二维胶囊膜直径 25mm,厚 5 μ m,含有机反应物的有机溶剂和存在于水相外部的亲核试剂集于胶囊中,反应后,胶囊破裂,故产物回收容易。催化剂留在聚合物表面。不像使用聚合物载体那样需要诱导时间(induction time)。比较胶囊膜体系和在搅拌容器中可溶 PTC 的反应性表明,胶囊膜有较高的反应性。这可能是由于镧盐的自由移动接触到超薄(低扩散限制)胶囊膜界面上的长接枝聚合物链。可推测,这些间隔基链甚至能形成胶束,其结构像在有机/水界面上的胶束。然而动力学分析和实验结果与 PTC 机理一致,明显排除了在界面上形成胶束或似乳状液微环境的可能性。

胶囊膜 PTC 体系的机理分析比典型的三相催化体系容易些。三相体系中,水相和有机相在催化点的相互作用机理复杂且还不被了解。Yadav, (1993, 1995) 研究了胶囊膜 PTC 的机理,机理涉及 PTC、IPTC 的质量转移和表面反应,“锚合”(anchored)季铵盐-亲核试剂配合物作为活性位,设想了 Langmuir-Hinshelwood 型模型,给出反应总速率:

$$-\frac{dC_{RX_{so}}}{dt} = Sk_2 \frac{k_{eq} C_{RX_{so}}}{1 + K_{eq} C_{RX_{so}}} \frac{\frac{V_s}{V_o} K q_o C_{MY_{so}}}{1 + \frac{V_s}{V_o} K C_{MY_{so}}} \quad (18.38)$$

其中 $C_{RX_{so}}$ 是 RX 在膜内侧表面的浓度, $C_{MY_{so}}$ 是 MY 在膜外侧表面的浓度。

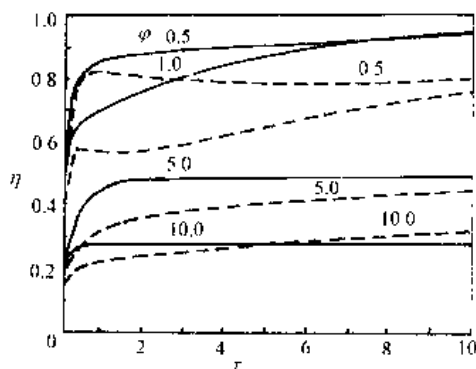


图 18.20 对不同的 Thiele 模数值,粒子内部有效因子对无量纲时间因子关系
实线为不可逆反应($k \rightarrow \infty$);虚线为 $k = 0.1$

由于胶囊使用不方便,因而胶囊膜 PTC 不适宜大规模工业应用,但其原理可用于 PT 催化剂固定在膜表面的膜反应器中。这不仅易于反应后水相和有机相的回收,不存在乳化问题,而且确保 PT 催化剂不污染有机相中的产物。使用膜反应器,由于每单位体积有高的界面积,因而有高的质量转移速率,更重要的是它将开创连续操作的可能性。

18.2.12 PTC 的非典型应用

18.2.12.1 逆向 PTC

Mathias (1986) 报道了一类与 PTC 体系类似的多相反应,他们称其为逆向相转移催化 (IPTC)。在 IPTC 中,相转移剂将物质从有机相转移到水相,主反应发生在水相。自此,涉及 IPTC 的反应体系被大量报道。通常被用作逆 PT 催化剂的有 4-二氨基吡啶类化合物、吡啶、吡啶-N-氧化物和不同的环糊精衍生物。吡啶类化合物实质上是通过一反应中间体起作用。环糊精是具有亲油的内部和亲水的外部低聚物,它是以“主体-客体”配合物的形成增溶有机物在其结构内部。因此吡啶鎓盐类化合物的作用类似于鎓盐在正常 PTC 中的作用,而环糊精化合物行为则像主体分子(如冠醚和穴醚一样),并传递整个分子进入另一相。

除了吡啶鎓盐类催化剂和环糊精衍生物,还有一些在特殊反应中作为有用的逆向 PT 催化剂的特殊化合物被报道。四甲基铵盐由于其较高的水溶性,不是有效的 PT 催化剂,但在一些体系中却是有效的逆 PT 催化剂。一些金属化合物如铂盐、钨盐和铑盐能与水溶性配合体如三苯膦三磷酸的钠盐强烈配合,作为一个有效的逆 PT 催化剂。这些配合物仅能溶在水相,因此易回收和再循环,有机产物则在反应后被萃回有机相。

18.2.12.2 电子转移和自由基过程

大多数 PTC 反应遵循离子机理,然而 Goldberg (1992) 阐述了涉及有机合成中电子经过界面转移的大量 PTC 应用。例如,在一些过渡金属配合物催化 PTC 反应,涉及重氮盐的 PTC 反应,利用过氧化钾的氧化反应、烃的环氧化和氯化,自由基聚合以及苯酚的氧化偶合中,都可能形成自由基中间体。一类重要的反应是利用 Viologens (油溶性吡啶类鎓盐) 帮助相间电子转移,Viologens 是有效的电子接受体和载体。为了得到最好的结果,可在这些反应中尝试 PTC 和超声波的结合,因为它们涉及单电子转移或自由基中间体。

18.2.12.3 在亲电子取代反应中的 PTC

关于 PTC 在取代反应中应用的大量文献主要是有阴离子试剂的亲核取代反应。然而,近年来,PTC 在亲电子反应中的应用,像重氮化和偶氮偶合、C-和 N-硝基化、C-烷基化、酯的酸水解、氯甲基化、腈硝化等已有报道。烷基苯磺酸盐和亲油的四[3,5-二(三氟甲基)]硼酸苯酯是典型的亲电子 PT 催化剂。甜菜碱型的亲油偶极分子和两性离子化合物作为亲核以及亲电子反应的 PT 催化剂同样起到好的作用。

18.2.12.4 超临界液体中的 PTC (SCF-PTC)

Dillow (1996) 报道了发生在超临界液体 (SCF) 中的 PT 催化反应,反应中的两相是超临界 CO_2 和一个固体相,使用对环保有益的超临界 CO_2 有利于溶剂的去除,因为通过减压就可从反应产物中分离出来。像液体一样的密度、像气体一样的扩散性和粘度确保了快速的质量转移。对质量转移控制的反应,SCF-PTC 具有很大的吸引力。这类 PTC 循环机理类似于传统的 PTC 机理,它涉及季铵盐或大环多齿配合物如冠醚将反应离子从固相转移到超临界液体中。这种情况,催化剂的选择受到它在 SCF 相中溶解性的限制。需要一个极性或非极性的助溶剂(如丙酮)来增大催化剂在 SCF 相中的溶解性。少量的丙酮就能大大增加催化剂的溶解度。与通常需要大量溶剂的传统 PTC 相比,SCF-PTC 需要的溶剂较少。进一步的研究须完全掌握 SCF-PTC 体系中各种控制因素,以至于能充分发掘 PTC 技术中这个重要进步的潜力。

18.2.13 工业中的 PTC

PTC 广泛用于精细化学品(农业化学、医药、染料、造纸等)工业中中间体的合成。下面总结了工业上一些典型的、有代表性的重要反应,列于表 18.23 中。

表 18.23 PTC 在工业上的重要反应应用实例

应 用	反 应
1. 光学活性 PT 催化剂所衍生的 Cinchonidium 用于有机合成	
(1) 利尿剂布达立酮的合成	利用金鸡纳生物碱, 2,3-二氢-1-茚酮衍生物和羟吡啶的 C-烷基化
(2) 手性 α -氨基酸的合成	亚胺、甘氨酸衍生物和 Schiff 碱衍生物的烷基化
2. 聚合反应	
(1) 缩合反应	聚碳酸酯、聚酯、聚磺酸酯和聚醚的合成
(2) 自由基聚合	用过硫酸盐作引发剂的丙烯酸酯的聚合
(3) 阴离子聚合	冠醚存在下的二烯类聚合

续表

应 用	反 应
(4) 高聚物化学改性	氯甲基取代聚苯乙烯和聚氧乙烯卤代物的改性
3. 农用化学品	
(1) 除草剂解毒药的合成	六亚甲基四胺和氯甲基的 <i>N</i> -烷基化
(2) 除草剂和杀虫剂的合成	吡啶盐的选择性 <i>O</i> -烷基化和 <i>O</i> -磷酸化
(3) 杀虫性拟除虫菊酯和昆虫信息素合成	50% NaOH 或固体 K_2CO_3 存在下, 脂肪醛类和链烯基醇的 Wittig 反应
(4) 有杀虫活性的墙草碱的合成	(<i>E</i>)-1-碘-1-庚烯和醋酸乙烯酯的 PTC 乙烯基化
(5) 杀虫剂合成	取代苄基 <i>N</i> -羟基脲和二甲基硫酸酯的 <i>N</i> -烷基化
(6) 拟除虫菊中间体的合成	50% NaOH 和 PTC 存在下, 反 萜醇乙酯的 Wittig 反应
4. 香料工业	
(1) 香料香味增强	苯乙酮与烯丙基氯化物的烷基化
(2) 糠醛合成香精中间体	2-氯甲基咪唑对内醛和丁醛的 <i>C</i> -烷基化
(3) 苯酚的合成	在 Pd 催化下, 苄氯的烷基化
5. 生物活性物质	
(1) 羧基酰胺和肽的一锅合成法	在 KOH/ K_2CO_3 和苯基膦酸盐偶合剂存在下, 游离酸或羧酸酯与胺反应
(2) 核酸化学中间体合成	碳水化合物和核苷的 <i>p</i> -甲苯磺酰衍生物的区域选择性合成
(3) 苯并咪唑衍生物的一锅合成	<i>O</i> -氯硝基苯和叠氮化钠的反应
6. 医药	
(1) 二环宁、苯丙苯脲酯、盐酸哌醋甲酯合成	NaOH 代替昂贵的乙醇钠苯乙腈的烷基化
(2) (R)-苄基氧乙酸的合成	用 Txitonx 和辛可尼定类的 PT 加快烷基化
(3) 氯霉素合成	NaOH 和 PT 催化剂下 三羟基丁醇缩合反应
(4) 青霉素类化合物 (AstraAB) 的合成	用 α -氯乙烷碳酸酯使苄基青霉素选择性酯化
(5) 氯丙嗪和丙咪嗪的合成	用烷基氯化物和 NaOH 水溶液或 K_2CO_3 使缩二氨基脲、吩噻嗪和咪唑 <i>N</i> -烷基化
(6) 麦角酸类药和其他咪唑骨架分子的合成	用 PTC 代替 <i>K</i> -叠氮化合物, 使咪唑氮快速而选择性进行单烷基化
7. 其他化学品	
(1) 阻燃聚合物烯丙基三溴苯酚的合成	用烯丙基溴与三溴苯酚的醚化
(2) 氯丁二烯合成	3,4-二氯丁烯的脱卤化氢反应
(3) 木质素预聚物合成	羟烷基改性木质素和表氯醇固体 NaOH 的反应
(4) 二烷基硫化物合成	Na_2S 与苄氯反应
(5) β -内酰胺合成	氨基酸和甲磺酰氯反应
(6) 乙氧乙烯吡啶合成	固-液体系中, 吡啶的二氯乙烯化
(7) 大环内酯合成	从 ω -溴基羧酸的共轭碱合成内酯

18.2.14 PTC 反应的工艺发展

18.2.14.1 在工艺设计和大规模生产中的考虑

原材料的有效利用 (高产率)、选择性增加、温和的反应条件, 以及高反应速率都是 PTC 的工业应用可行性的某些特征。然而, 尽管有许多关于 PTC 应用在有机合成中的文献, 但这些反应商业化和大规模化的信息却很少, PTC 在工业过程中的应用并未在公开的文献中描述, 大多数工艺设计仍是处于专利和保密状态。作为精细化学品合成工艺中的一部分, 这些反应的工艺步骤和技术仍需进一步分析。因为 PTC 体系中可能的反应类型太广泛, 所以还没有建立特别的方法来指导催化剂的选择、操作的模式、助催化剂或其他提高技术与 PT 催化剂的结合。现有的文献中讨论了一些通用的经验性方法来指导催化剂选择、反应条件和反应试剂 (阴离子) 等。

至今, 更多的研究是寻找新的合成路线、新产品和独特的选择性合成, 以及对影响产率和选择性的重要因素的分析。然而, 必须处理与工业规模合成品的工艺发展有关的其他实际制约。例如, 新的观点是要求研制有成本优势、稳定和选择性的 PT 催化剂 (特别是有有效的被固定三相催化剂)。其他相关的因素包括 PT 催化剂的回收和再循环、催化剂分解、环境问题 (例如催化剂毒性), 以及易回收产品。铜盐催化剂价格不太高, 相对而言, 冠醚和穴醚则昂贵些。大多数情形下, 总工艺过程还是有成本优势的, 因为 PTC 中可使用便宜的替代性原料, 避免使用昂贵的偶极溶剂, 比一些替代方法需要的能量少些 (由于低温), 减缓特殊条件的需要, 对环境安全、平和, 有时比其他方法的产率和选择性高。因为相转移催化的是所希望的反应, 而其他副反应如果有, 也不被催化, 故 PTC 过程的副产物通常较低。因而产品高纯度 (在医药和特殊化学品工业中是很关键的) 也是 PTC 体系的一个优点。溶剂选择的灵活性是 PT 催化反应的一个关键优势, 因为它避免使用昂贵、有毒和难以回收的偶极非质子溶剂如 DMF 或 DMSO。有时可以完全不用有机溶剂, 消除了

溶剂处理、回收和相关的环境问题,对于一定的容器体积,可获得更大的配料空间,减小能量消耗(无溶剂回收和强化步骤),由于“灵巧”的基质而加速了反应。特别在固-液体系中,经常会考虑选择 PTC。

从反应混合物中分离可溶 PT 催化剂通常是一个繁琐的过程,然而,由于催化剂的成本以及废水中镉盐和冠醚带来的环境问题,所以,PT 催化剂的回收和再利用在 PTC 技术的发展中变得越来越关键。由于三相催化(负载 PT 催化剂易分离和再循环)在工业中的应用还很少,所以,必须寻找从反应混合物中分离可溶 PT 催化剂的方法。尽管在公开的文献中还未讨论过这些,不过 Stark (1994)总结了 PT 催化剂分离的三个主要技术。

① 对于能溶于水中的 PT 催化剂,通常使用将 PT 催化剂萃取入水中的技术。尽管在某些情况下已证实生物氧化槽中的氧化用于 PTC 过程,但燃烧被萃取的 PT 催化剂仍是首选方法。因为镉盐和冠醚对海洋生物的毒害性,废水处理是很重要的。

② 产物从塔顶蒸馏,PT 催化剂留在残渣中,这对不溶于水的 PT 催化剂的分离是一个可行的技术。冠状 PEG 通过蒸馏易分离,但镉盐有可能分解成相应的胺或链烯。

③ 对于产物不能蒸馏,PT 催化剂又溶于水的情况,可尝试将镉盐吸附在硅或离子交换树脂上,再选择适当的极性溶剂洗提催化剂。

18.2.14.2 反应器选择

一个 PT 催化体系工艺的设计不仅涉及到选择合适的试剂、反应条件和反应后回收阶段,而且还涉及好的反应器的设计和反应动力学的结合和优化。工业上,大多数 PTC 反应是以混合器-分离器排列的间歇式模式。然而,有时也可以连续地操作。例如,Regaini (1990)报道了一个固定床反应器的使用,该反应器带有一个三相催化剂床,利用超声波混合器和涡轮搅拌器来混合。Tundo (1989)也使用了一个带反应性固体床的反应器在气-固 PTC 中。Stanley (1987)曾报道一个连续模式操作膜反应器的使用。最近,Do (1994)也报道了在一带有连续搅拌槽的电化学反应器中,苯醇电化学氧化成苯甲醛的详细模拟和动力学研究。

Mills (1992)在一篇综述中讨论了精细化学品合成中可能选择的反应器,定性描述了怎样选择正确的反应器。这些指引稍作修改就可用于 PTC 反应的工艺设计和发展。在分析和修正这些指引以适应特殊的 PTC 反应时,需要正确掌握所涉及的反应的机理和动力学。例如,高的界面积、少的相乳化和相的易分离对 PTC 反应中液-液混合器是必要的条件。传统上,LLPTC 反应发生在简单的混合器-分离器排列中。对于液-液体系中的三相反应(这里,催化剂是一固相),可使用被包覆的床或浆料反应器。精细化学品合成中,合成总吨位数通常是低的,故反应器每单位体积的效率不是关键因素,所以液-液-固和气-液-固体体系中浆料反应器有非常好的功能。

膜反应器比传统的混合器-分离器有许多的优点,如无乳化、相易分离,单位体积具有高的表面积等,然而,至今,只有 Stanley and Quinn (1987)报道了膜反应器在 PTC 体系中的使用。但他也未能确知膜可作为选择性分离介质,认为膜仅是固定水/有机界面,避免分离过程中发生相乳化。研究针对作为一个混合器和分离器单元的膜组件(module)的使用,膜不仅使 PTC 反应发生,而且也能选择性回收有机产物。最近,有关使用空心纤维膜作混合器、利用季铵盐从废水中萃取重金属和有机溶质(如酚类)的各种报道被公开。尽管这些并不能明显地归为 PTC 反应,但其过程涉及中间载体传递溶质经过膜进入膜的另一侧的有机溶液。这些原理的一个独特的扩展是使用固定有季铵盐的憎水性膜,发挥膜反应器的优点,即确保少的或没有催化剂回收、分离和产物污染问题。因为在膜反应器中单位体积有较高的界面积,所以,保证了快速的质量转移,膜组件可作为高值、中等至低体积特殊化学品合成的有效反应器。但是,膜反应器用于 PTC 反应中的可行性研究还需做更多细致的工作。

18.2.14.3 结论

近年来,大量的研究是开发提高反应速率的新技术,通常,这些技术更多是集中化学方面,传统的化学工程则相对少些。Doraiswamy 提出了这样的观点,为了更好地开发任何工艺和被认为是“不能开发”的工艺,化学和化学工程间应有更好的平衡。本节综述提供了一个实例,说明这样的研究在工业有机合成中的潜力。

在以上的阐述中,强调了 PTC 的各个方面。明显地,95%以上的文献是关于化学方面的,仅是前几年,化学工程才开始渗入这个领域。本节综述因此集中在模拟 PTC 反应的方法,并利用了催化剂可溶和固定形式。PTC 和其他各种速率提高技术结合的概述同样清楚地强调了这些结合需要工程分析。

对环境的考虑和催化剂对产品的污染,可溶 PTC 的分离是工业上备受关注的课题。进一步的研究将着重开发新型的催化剂分离技术和反应器-混合器“结合”装置,正如上面提到的,PT 催化剂固定在膜表面的膜反应器似乎是一种新的、可行的候选,来完成 PTC 反应的工业规模化。PTC 急需考虑的另一方面是对固

定式 PTC 工程技术的开发, 这需研制低扩散阻力、恰当的亲水-亲油平衡的载体, 以确保水相和含有负载催化剂的有机相的适当混合。

Sinjeev D. Naik 等对相转移催化化学与工程进行了系统的评述。

可以相信, PTC 将在有机中间体和精细化学品中的应用前景十分广阔。

参 考 文 献

- 1 Reuben B, Sjöberg K. *Chemtech*. 1981, 315
- 2 Jarrouse M J, CR. *Acad Sci Ser*. 1951, 232: 1424
- 3 Makosza M. *Pure Appl Chem*. 1975, 43: 439
- 4 Starks C M. *J Amer Chem Soc*. 1971, 93: 195
- 5 Brandstorm A. *Adv Phys Org Chem*. 1977, 15: 267
- 6 Starks C M, et al. *Phase-Transfer Catalysis: Fundamentals Applications, and Industrial Perspectives*. New York: Chapman and Hall. 1994
- 7 Halpern M, et al. *J Org Chem*. 1985, 50: 5088
- 8 Arzoumanian H. *Tetrahedron Lett*. 1986, 27: 5979
- 9 Tundo P. *J Amer Chem Soc*. 1979, 101: 6606
- 10 Tundo P. *Chemtech*. 1995, 25 (5): 31
- 11 Trotta F P. *J Org Chem*. 1987, 52: 1300
- 12 刘增勋. 相转移催化剂在有机合成和农药合成中的应用. 北京: 科学出版社, 1987
- 13 范如霖, 徐传宁. 有机合成中的相转移催化剂的作用. 上海: 上海科学技术出版社, 1982
- 14 李汉东, 徐汉生. *化学通报*. 1988, 7: 18
- 15 徐文英. 高技术有机高分子材料进展. 北京: 化学工业出版社, 1994
- 16 Fuentes A. *Tetrahedron Lett*. 1987, 28: 2951
- 17 Bhattacharya V A. *Angew Chem Int Ed Engl*. 1986, 25: 476
- 18 Lavelle P. *Spec Chem*. 1986, 6
- 19 Bhattacharya A. *Ind. Eng. Chem Res*. 1996, 35: 645
- 20 Brunelle D J. *Stable Catalysis for Phase Transfer at Elevated Temperature*, in *PTC: New Chemistry, Catalysis, and Application*, C. M. Starks, Ed, Amer. Chem. Soc, Symp., Ser. 1987, 38: 326
- 21 Balakrishnan T. *J Chem Soc Perkin Trans*. 1995, 2: 2081
- 22 Shaffer T D. *Makromol Chem*. 1990, 191: 3157
- 23 Starks C M. *Phase Transfer Catalysis: Principle and Techniques*. New York: Academic Press, 1978
- 24 Dehmlow E V. *Russ Chem Bull*. 1995, 44: 1998
- 25 Bar R, et al. *J Chem Soc Perkin Trans*. 1984, 2: 1875
- 26 邱生鲁. 现代精细化工. 北京: 科学技术文献出版社, 1997
- 27 Melville J B. *Ind, Engng Chem Res*. 1988, 27: 551
- 28 Esikova I A. *J Phys Org Chem*. 1991, 4: 149
- 29 Esikova I A. *ibid*. 1991, 4: 336
- 30 Zahalka H A. *Can J Chem*. 1989, 67: 245
- 31 Zabrick S W. *Tetrahedron Lett*. 1975, 71
- 32 Yadav G D. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*. 1981, 20: 355
- 33 Liotta C L. *Amer Chem Soc Symp Ser*. 1987, 326: 15
- 34 Arrad O. *J Amer Chem Soc*. 1988, 110: 185
- 35 Rabinovitz M. *Angew Chem, Int Ed Engl*. 1986, 25: 960
- 36 Balakrishnan T. *J Poly Sci; Part A: Poly Chem*. 1993, 31: 317
- 37 Neumann R. *J Mol Catal*. 1985, 33: 201
- 38 Angeletti E. *British Polym J*. 1984, 16: 219
- 39 Melville J B. *Handbook of Heat and Mass Transfer: 4. Advances in Reactor Design and Combustion Science*, N. Chermisnoff ed. Houston: Gulf Pub, 1990, 345
- 40 Wu H S. *Ind Eng Chem Res*. 1993, 32: 1323
- 41 Wang M L. *Chem Eng Sci*. 1991, 46: 619
- 42 Bhattacharya A. *Ind Eng Chem Res*. 1996, 35: 645
- 43 Naik S D. *Chem Eng Sci*. 1997, 52: 4533
- 44 Sanjeev D N, Doraiswamy L K. *AIChE Journal*. 1998, 44 (3): 612
- 45 Wang M L. *Chem Eng Sci*. 1991, 46: 619

18.3 超细粉末

18.3.1 概述

通常所说的粉末或细颗粒,是指大小为 1mm 以下的固体物质。其中 100nm (0.1 μ m) 到 1×10^4 nm (10 μ m) 的细颗粒称为亚超细颗粒。空气中漂浮的尘埃,多数属于这个范围,它已对人体有实际作用;而 100nm 以下的,则叫超细颗粒又称超微粒了,它在电镜下才能看见。超细颗粒又分为三档:通常应用的超细颗粒,其大小在 10nm 到 100nm 之间,称大超细颗粒;2nm 到 10nm 称中超细颗粒;2nm 以下的原子团称小超细颗粒。中、小超细颗粒制取较为困难。

20 世纪 80 年代,超细粉末研究逐渐发展起来。随着物质的超细化,其表面电子结构和晶体结构发生变化,产生了块状材料所不具有的表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应,从而使超细粉末与常规颗粒材料相比具有一系列优异的物理和化学性质。这些新特性使它在宇航、电子、冶金、化工、生物和医学等领域中展示广阔的应用前景。在精细化工和新材料领域中以粉末为原料的产品约占 50%,粉末原料成本占产品总成本的 30%~60%。据统计,美国 Du pont 公司 1985 年和 1990 年 3000 多种产品中,62% 的是粉末或以粉末为基础的产品,其化学工业 40% 增值源于超细粉末技术的进步。超细粉末生产技术已成为改造油漆、涂料、洗涤剂、化妆品等传统化工产业,促使信息记录介质、精细陶瓷、电子技术等新兴产业发展的基础。仅精细陶瓷一项,每年增长速度为 22%,1995 年销售额达 245 亿美元。因此,发展超细粉末技术对于发展化工科技,增加新的经济增长点,创造社会财富无疑地是一项战略性的任务。

18.3.2 特殊效应与物化性质^[1~4]

由于粉末是由数量很少的原子或分子组成的原子团或分子群,在同一粒子内部常出现各种缺陷(如层错、位错、孪晶)甚至还存在不同的亚稳相、非晶态。由于粒子表面层所占比重较大,而表面层原子既无长程有序,又无短程有序的非晶态,粒子表面层状态更接近气态,而粒子内存在结晶完全好的结构,只不过结构与本体样品略有不同。如金块中 Au—Au 键长为 0.2878nm,而 55 个金原子聚合成的团簇 Au—Au 键长为 $0.2803\text{nm} \pm 0.0001\text{nm}$,晶格常数收缩,这种变化是由于体积小,表面曲率大,内部产生了很高的 Gibbs 压力所引起的。超细粉末的特殊结构必然导致以下方面的特殊效应。

18.3.2.1 体积效应

当颗粒尺寸与传导电子的德布罗意波长相当时,周期性的边界条件将被破坏,磁性、内压、光吸收、热阻、化学活性、催化活性及熔点均与普通粒子不同,这就是超微粒的体积效应。

18.3.2.2 表面效应

表面效应是指超微粒粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大。表面原子的晶体场和结合能与内部原子不同,具有很大的化学活性,晶体场的微粒化伴有这种活性表面原子的增多,其表面能大大增加,这主要是由于表面原子的周围缺少相邻的原子,有许多悬空键,具有不饱和性质,易与其他原子相结合而稳定下来。

表 18.24 列出铜粒子表面积、表面能、结合能随粒径的变化情况,当直径为 1.0nm,表面能与体积能的比值为 0.0275,这个值在一些化学过程中已经可以起较重要的作用。

表 18.24 铜粒子粒径、表面能和结合能

粒径 A, nm	表面积, $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	表面能, J	表面结合能, J	结合能/体积能, %
1	4.3×10^8	6.7×10^4	8.4×10^{-1}	27.5
10	4.3×10^7	6.7×10^3	8.4×10^{-2}	2.75
100	4.3×10^6	6.7×10^2	8.4×10^{-3}	0.275
1000	4.3×10^5	6.7×10^1	8.4×10^{-4}	0.0275
10000	4.3×10^4	6.7	8.4×10^{-5}	0.00275

图 18.21 给出了表面原子数占全部原子数的比例和粒径的关系。从图中可以看出,粒径如在 10nm 以下将迅速增加表面原子的比例。当粒径降到 1nm 时,只有 30 个原子,几乎全部集中于超微粒粒子的表面。因此超微粒粒子的表面效应将是一种主要影响化学特性的因素。

18.3.2.3 量子尺寸效应

Kubo 采用一电子模型求得金属超粒子的能级间距 δ 为:

$$\delta = 4E_F/3N$$

其中 E_F 为费米势能, N 为微粒中原子数。对宏观物体, δ 趋于零;而对纳米粒子, N 值较小,能级间距 δ

发生分裂。这种分立结构的能级出现表现在光学吸收光谱的变化,处于分立能级中的电子的波动性给纳米粒子带来了光学非线性、光催化等性质。

18.3.2.4 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观量,如微粒的磁化强度、量子相干器中的磁通量以及电荷等亦有隧道效应,这种穿越宏观系统势垒而产生变化称为宏观量子隧道效应(MQT)。目前已证实纳米粒子在低温下确实存在MQT, MQT与量子尺寸效应一起,确定了微电子器件中进一步微型化的极限。

超细粉末表现出以下物化性质。

(1) 熔点比大块金属低得多

以金粒为例,当粒子粒径为2nm时,熔点降至520℃左右。

熔点降低为粉末冶金提供了新工艺条件。

(2) 对电磁波(如光波、微波、红外线)有异常的吸收

可制造吸波材料,用于隐形飞机。

(3) 磁性能与粒度有关

超细颗粒的量子尺寸效应表现于:超细颗粒的电子数是不容轻易改变的。道理很简单,要增加或减少一个电子所需的功约为 e^2/r (r 为颗粒半径; e 为原电荷),当 $r \approx 10\text{nm}$ (100\AA)时,相当于0.1eV,它比室温时 kT 要大。这一点可解释超细颗粒的某些物性明显地与其电子数是奇数还是偶数有关。例如,电子数若为偶数,将具有抗磁性;若为奇数,则具有遵循居里定律的顺磁性。至于铁磁性,对于超细颗粒,由于磁化能小于 kT ,铁磁性将消失,代之以超顺磁性。又如超细颗粒的电离能也呈现奇偶效应。

(4) 键合能、功函数也与粒度有关

已证实,钠超细颗粒的钠原子键合能随粒径降低;钠原子的功函数与镜像力之差随粒径变小而降低。

(5) 催化活性高

随着粒度减小,低配位数增加,大量原子暴露于表面,并且局域态密度和电荷密度也发生变化,自然都将影响到催化效应。而超细颗粒的几何形状和电子结构,也与大块物质不同,如表面呈三角突出,这将对碳氢异构化反应的选择性起重要影响。

金属超微粒子在适当地条件下可以催化断裂H—H、C—H、C—C和C—O键,超微粒子表现出大的表面活性,在表面的活性中心数增多而使反应速度增大。这种微粒没有孔隙,可避免由于反应物向内孔的扩散缓慢,引起某些副反应。影响这些催化反应条件的还有:①金属的形态;②金属的种类;③吸附结构。这些都和活性位置有关,是一种结构敏感反应。

在催化剂的研究中,尤其是在负载型催化剂的研究中,已经涉及到超微粒子这一概念,因为从溶液中沉积在氧化物表面的原始颗粒直径均为几个nm。如果在焙烧过程中,处理适当,可以得到小颗粒的活性组分,其熔点低,易烧结,导致催化剂的稳定性不好。为了改进其稳定性,需要加入助剂,如低压甲醇合成的铜催化剂中加入锌就是为防止超微铜粒子的烧结。

超微粒子催化剂的研究方向之一是发展大孔体积高比表面载体,开发出一些具有高活性和选择性的催化剂,这方面的例子有Ni/Al₂O₃、NiO/Al₂O₃、Cu/Al₂O₃、Pd/Al₂O₃、Fe₂O₃/SiO₂和Fe₂O₃/Al₂O₃等。

(6) 团聚性和热稳定性

超细颗粒的尺寸微小,因此其比表面巨大,也即在整个粒子表面原子所占的百分数极大,如表18.25所示。

表 18.25 超细颗粒的表面原子比例和比表面积的计算值

粒径, nm	原子数	表面原子比例, %	比表面积 m ² ·g ⁻¹	粒径, nm	原子数	表面原子比例, %	比表面积 m ² ·g ⁻¹
10	30000	20	90	2	250	80	450
5	4000	40	180	1	30	99	—

正因为比表面积巨大,超细颗粒有其突出的表面效应,即颗粒易团聚和热稳定性差。超细颗粒的团聚性和热稳定性也与颗粒本性、制造方法有关。

超细颗粒的易团聚性,使其分散极为困难。

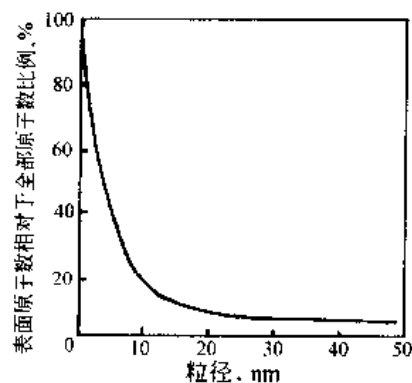


图 18.21 表面原子数与粒径的关系

粉末氧化速率是和其比表面积成比例的。就 10nm 大小颗粒和 1×10^4 nm 大小颗粒相比, 其比表面积几乎增加 1000 倍。此外, 10nm 大小颗粒只要表面氧化一层, 则就占整个颗粒中原子数的 20%。超细颗粒的这种不良的热稳定性, 即易氧化、着火, 给贮存和使用带来极大的困难。

(7) 化学反应性

超微粒子随粒径的减小反应性显著增加, 新制备的金属超微粒子一旦接触空气, 能进行剧烈氧化反应或发光燃烧(贵金属除外)。因此, 金属超微粒子在接触空气之前, 需预先对超微粒子表面进行处理, 使其表面形成稳定的氧化膜。一般是将超微粒置于含微量氧的惰性气体中, 使表面形成氧化膜。金属超微粒子容易被氧化, 甚至连氮化物这种耐腐蚀陶瓷材料, 超微粒子化后也变为不稳定。例如 TiN 超微粒子(平均粒径 45nm) 在大气中加热即燃烧成为白色的 TiO_2 超微粒子。

(8) 光催化性质

超微粒子作为光催化剂, 有着许多优点。首先是粒径小, 光催化效率高, 光催化效率是与激发态电子空穴到达表面的时间有关, 从扩散方程知: $\tau = r_0^2 / \pi^2 D$ (式中 τ 为时间, D 为电子、空穴扩散系数, r_0 为粒径, π 为常数)。对于粒径为 10nm 的 TiO_2 超微粒子, 到达表面的时间为 1ps, 粒径为 $1\mu\text{m}$ 时则为 100ns。另一方面, 生成电子、空穴的寿命与受主浓度有关系, 超微粒子的受主浓度小(如为 $10^{17}/\text{cm}^3$), 则寿命为 100ns; 这样, 对于超微粒子, 生成的电子、空穴到达表面之前, 大部分不会重新结合; 电子、空穴能够到达表面的数量多则反应活性高。当粒径大于 $0.2\mu\text{m}$ 时, 已证明反应活性大大降低。其次超微粒分散在介质中, 往往具有透明性, 容易运用光学手段和方法来观察界面间的电荷转移, 为了解固液间的电子转移、质子转移、半导体能级结构与表面态密度的影响, 担载金属与金属氧化物的作用, 光生载流子的移动和再结合的规律, 多电子反应活化等提供了直接研究的实验方法, 运用这种方法和精确的产物平衡了解到金属氧化物表面发生水的氧化机理。

光催化反应的两大类型: 一是上坡反应(即自由能上升的反应), 可把光能转化成化学能, 这类反应典型例子是水的光解, 由于转化率太低, 离实际应用的距离太远; 另一类是下坡反应(即自由能降低的反应), 这类反应是处理废水、改善环境的一种行之有效的办法。

用醇盐法合成 TiO_2 及掺杂 Fe_2O_3 光催化剂, 可将其应用到含 SO_3^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 废水的处理。这些光催化反应有着下列共同特点。

① 活性高。超微粒子作光催化剂比普通粉末样品的光催化活性高得多, 研究出掺杂铁系超微粒子催化剂, 其光催化 $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ 的活性在 2min 内能达到 98% 的转化率, 这种铁系催化剂具有磁性, 可以通过磁场固定, 具有很强的废水处理的应用背景。对于 TiO_2 光催化处理 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 或 SO_3^{2-} 水的结果列于表 18.26。

表 18.26 光催化剂、时间、转化率(%)的关系

反应时间, h	2	3	4
光催化剂	转化率, %		
TiO_2 超微粉(还原)	96.0	99.8	99.8
TiO_2 超微粉(氧化)	82.3	99.6	99.8
普通 TiO_2 粉(还原)	29.0	62.3	99.8
普通 TiO_2 粉(氧化)	7.1	15.0	21.0

注: TiO_2 超微粉在空气中经 200℃ 焙烧活化后, 再在 200℃ 下通氧或氧 2h。

TiO_2 超微粒子光催化活性比普通粉末(约为 $10\mu\text{m}$) 高得多。

② 受表面处理影响小, 其结果如表所示。这是因为超细粒子表面活性中心数多, 易于形成表面态, 故受氧化、还原处理影响不大。

③ 有着最佳焙烧温度。 TiO_2 最佳处理温度是 300℃, 掺杂铁系催化剂 400℃。温度升高, 超微粒子逐步失去其特性。这是因为未经焙烧的氧化物表面有大量的 $-\text{OH}$ 存在, 能够形成表面络合物, 阻止光生电子、空穴传递到反应液中。当焙烧温度太高时, 表面 $-\text{OH}$ 太少, 不易吸附而产生表面态, 使得空穴的传递效率降低。温度继续升高, 表面 $-\text{OH}$ 数减少至与普通样品差不多, 以及超微粒子的烧结, 使其逐步失去超微粒子的光催化特性。

18.3.3 超细粉末制备技术^[5~13]

目前世界上研究和应用的制备方法, 其整体思路大致可分为两种: 一种是粉碎式, 其思路是将材料由大化小, 即从大块固体出发, 将块状物粉碎而获得超微粉; 另一种是构筑式, 其思路是由小到大合成超微粉,

即由小极限的原子、离子或分子通过成核和长大两个阶段合成超微粉。根据制作超微粉的系统状态来分,粉碎式包括固相法一种,而构筑法包括气相法和液相法两种方法。

18.3.3.1 气相法

气相法是直接利用气体,或者通过各种手段将物质变成气体,使之在气体状态下发生物理变化或者化学反应,最后在冷却过程中凝聚长大形成超微粉的方法。气相法又可分为5种。

(1) 气体中蒸发法

气体中蒸发法就是将原料放在蒸发器中,充入0.013~400kPa的惰性气体(N_2 、He、Ar、Ne等)。采用电弧、等离子体、电子束、激光、高频感应等加热源,把原料加热到沸点以上温度进行蒸发,后经冷凝,收集等工序获得超细粉末。

利用气体中蒸发可以获得超细金属及合成粉末。例如铁粉、镍粉、铁-镍合金粉末、铁-钴-镍合金粉末。还可以制造氧化物、碳化物、氮化物等,例如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiC 、 TiN 等。气体中蒸发法所获得的超细粉末粒度一般为5~100nm之间。一些具体方法见表18.27。

表 18.27 气体蒸发法制取超细粉末

名 称	加 热 方 式	气 氛
电阻加热法	以电阻元件为发热体,把原料放在加热器上加热蒸发	惰性气体或还原性气体
高频感应加热法	把金属或合金放入坩埚中(氧化镁、氧化锆),在高频感应中加热蒸发	惰性气体
等离子体法	用等离子火焰加热原料,使原料蒸发	惰性气体
电子束法	用电子束加热原料,使原料蒸发	惰性气体,反应性气体
激光法	用激光照射原料,使原料蒸发	惰性气体
离子溅射法	加直流电压,两极间产生等离子弧	15% H_2 + He 混合气体

① 电阻加热法 此法是将蒸发原料置于电阻加热器上加热蒸发。设备简单易行,但一次运转的产量只有几毫克。一般用来制备Al、Cu、Au等低熔点金属的超微粉。

② 高频感应加热法 此法是将耐火坩埚内蒸发原料进行高频感应加热蒸发。可用于制备中低熔点的超微粉金属。该方法优点是:由于电磁波对熔融金属的感应搅拌作用使得产生的超微粉粒径十分均匀。另外还可以进行大功率长时间运转。缺点是W、Mo、Ta等高熔点低蒸气压物质的超微粒粉制备非常困难,另外,制备速度慢,产量不大。

③ 等离子体加热法 等离子体按产生方式可分为两种:直流电弧等离子体和高频等离子体。由此派生出的制取超微粉的方式有4种:a.直流电弧等离子体;b.直流等离子体射流法;c.双射频等离子体法;d.混合等离子体法。下面重点介绍目前使用得最广泛的直流电弧等离子体法。

直流电弧等离子体法的原理是,在惰性气氛或反应性气氛下通过直流放电使气体电离产生高温等离子体,使原料熔化、蒸发。蒸气遇到周围的气体就会被冷却或发生反应形成超微粉。在惰性气氛下,由于等离子体温度高,几乎可以制取任何金属的超微粉;在 N_2 、 NH_3 等气氛下可以制取金属氮化物如 AlN 、 TiN 等;在氧化气氛下可以制取金属氧化物超微粒粉如 WO_3 、 MoO_3 、 NiO 等;在原料中混入C或在 CH_4 、 C_2H_4 气氛下可以制取金属碳化物的超微粉,如 WC 、 ZrC 等。此种方法的优点是:产率大,一次运转可制出几克至几十克的超微粉。缺点是:生成超微粉的粒径分布较宽,而且难以制得纯氮化物、碳化物等陶瓷微粉。

等离子体技术是50、60年代发展起来的一门新兴边缘科学技术。等离子体是一种特殊的高温热源,具有气氛可变、温度易控的优异特点,在科学技术领域中具有极其广泛的应用前景。目前,世界各国非常重视把等离子体技术应用于无机材料的制备和提取冶金的研究。美、日、英、德和法国都在大力开展这方面的工作,并取得了很大的进展。中国科学院化工冶金研究所在等离子体制粉技术实现工业化方面做出了重要的贡献,目前该所开展的主要工作有利用直流、高频、微波等离子体制备各种碳、氮、氧化物无机材料,以及金属粉、复合粉体等功能材料。

等离子体技术制备高纯、超细粉体材料主要有以下优点:a.能获得比化学燃烧高5倍以上的温度,而加热速度比化学燃烧高10倍以上,这就意味着接触时间短,减少了热损失;b.在这样的高温下,使很多物质变得更加容易反应与分解,有时可把几小时的反应时间缩短到几分之一秒;c.物料离开等离子体时,表现出特别高的冷却速度,这样的特殊环境把物体冻结成一种特殊状态,而这种状态物质的理化性质是在一般冷却的速度下所不能获得的。

利用等离子体技术制备超细氧化粉体材料的工艺,如图18.22所示,主要由3个阶段组成。第一阶段根

据产品的要求使用不同的气体以形成氧化、还原或中性气氛。施加电磁场使气体电离形成等离子体并产生高温。

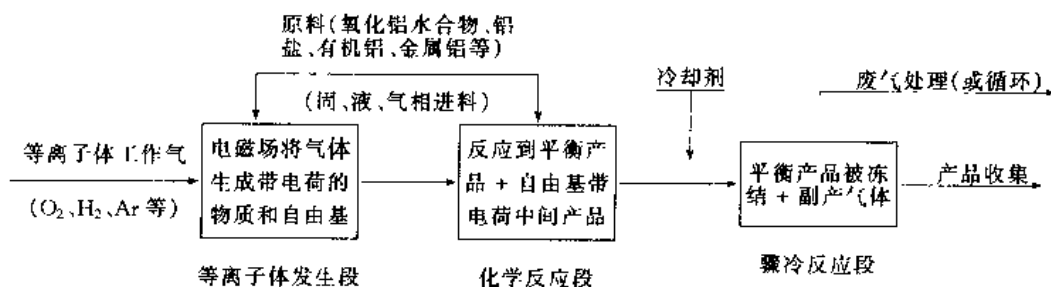


图 18.22 等离子体制粉技术的三段过程

第二阶段为物料与等离子体混合反应阶段。把激发出的高能离子应用于化学反应，使高能离子与物料充分碰撞，可大大缩短反应时间。

根据原料状态、性质及对产品的要求，物料进入反应系统采用固相、气相、液相的进料方式，根据原料的特性，对固体铝盐、氧化铝水合物可采用专门设计的喷枪喷入弧区，也可随工作气体同时送入等离子体发生器，这样可充分利用热能、节约能源。对金属铝、氯化铝可采用气相进料，这需要设计专门的进料装置使物料气与等离子气能充分混合，液相原料在加入到反应器前，首先要进行雾化，通常采用超声雾化的方法，原料为配制好的硝酸铝液或其他铝盐溶液。液相物料加到等离子炬中首先是溶液的蒸发，铝盐分解成组分原子或分子。当物料进入到等离子炬后，首先是核化反应，然后是晶体长大。

第三阶段是对生成的产物进行快速淬冷，使得晶体生长冻结，获得足够细的产品，同时对反应过程中的副产品（一般为气体）进行回收处理或循环利用。

利用等离子体技术制备特种氧化铝的热解过程与传统的马弗炉、倒焰窑或隧道热解相比其生产过程连续，能力大并节省能源，无污染，产品颗粒粒径和形状可控，一套装置可生产多种牌号的产品，以满足各行业对氧化铝产品的要求。同时还可以生产复合的氧化铝粉体材料。

④ 电子束加热法 使用电子束加热不需要坩埚就可使原料熔融和蒸发，从而防止了由于与坩埚反应而引起的杂质的混入。此种方法适合于制备 W、Mo、Ta、Nb 等高熔点金属以及 Zr、Ti 等活性大的金属的超微粉。采用反应性气体可制备氮化物、氧化物、碳化物等高熔点陶瓷超微粉。

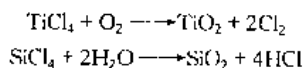
⑤ 激光加热法 利用激光对在惰性气氛中的原料进行照射蒸发可制备出许多金属、化合物的超微粉，对活泼性气氛中的金属进行照射蒸发可制备氧化物、氮化物等陶瓷超微粉。该方法优点：a. 不论什么物质都可用它进行熔融和蒸发；b. 纯度高，粒径小，粒度分布集中，球形性好；c. 加热源不受蒸发物质污染。缺点是：消耗能量大，超微粒回收率低，价格昂贵。

(2) 气相反应法

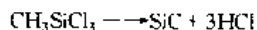
① 化学气相反应法 该方法是让一种或数种气体在高温下发生热分解或其他种化学反应，从气相中析出超微粉，也叫化学气相沉积法。

气相反应法是利用可挥发金属化合物的蒸气进行热分解或与其他气体之间的化学反应生成超细粉末。

例如，挥发性金属化合物的氧化及加水反应：



金属化合物的蒸气热分解：



两种化合物蒸气之间的化学反应，如金属氯化物、碘化物与 NH_3 、 CH_4 在一定温度下进行的化学反应可以获得超细氮化物或碳化物粉末（ Si_3N_4 、 TiN 、 ZrN ）。

气相反应法的特点是化合物通过挥发，容易精制。生成的超细粉末凝聚少、通过控制反应条件可以获得粒度分布很窄的超细粉末；气氛容易控制。当用其他方法难以直接合成金属氮化物、碳化物、硼化物时，采用此方法可以容易获得。通过气相反应法所制取的超细粉末粒度一般为 $10 \sim 1000\text{nm}$ 。

② 羰基法 羰基法是 C. Langer 和 L. Mond 在 1890 年发现羰基镍化合物所建立的一种方法。羰基金属化合物具有在低温下易挥发、易分解的特点。当羰基金属化合物的蒸气进入热分解器时，羰基金属化合物受热分解为金属和一氧化碳气体。

例如：





刚刚分解出来的金属原子通过气相结晶形成金属或合金粉末。通过控制热分解温度、稀释比、炉膛压力等,可以获得不同粒度的羰基金属粉末。国际上已把羰基金属粉末系列化、标准化。中国研究超细羰基金属粉末的制取及其应用已有30多年的历史。已制定出超细羰基铁粉末、羰基镍粉末的国家标准。其中,采用氮气预热法能够制取平均粒度为25~100nm的超细羰基铁粉、羰基镍粉;利用激光分解羰基铁、羰基镍可以获得平均粒度为3~10nm的超细羰基铁、羰基镍粉末;利用油热解法可以获得平均粒度为7nm的超细羰基铁粉末。羰基法可以获得很多种类金属或合金粉末,其特点是纯度高、合金成分准确、粒度大小容易控制。像英国、加拿大、原联邦德国、前苏联、美国等都具有工业规模的羰基法精炼工厂。常用的超细羰基粉末的物理、化学性质列在表18.28中。

表 18.28 超细羰基镍粉末的物理及化学性质(中国国标)

牌 号	平均粒度 nm	比表面积 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	表观密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	化 学 成 分, %						
				C	O ₂	Fe	S	P	Ni	其他
FNHT-I	100±5	6.5~8.5	0.2~0.4	≤0.2	≤2.5	≤0.01	≤0.003	≤0.005	余量	≤0.005
FNHT-II	63±4	16~20	0.15~0.2	≤0.2	≤4.0	≤0.3	≤0.003	≤0.005	余量	≤0.005
FNHT-III	47+8	27~35	0.16~0.26	≤0.2	≤6.0	≤0.3	≤0.003	≤0.005	余量	≤0.005

③ 气体还原法 气体还原法是利用金属氧化物、金属氯化物以及金属的氢氧化物,在熔点以下和H₂、CO、天然气等进行还原反应来制取超细粉末。

利用气体还原法可以制取各种金属及合金粉末。例如:Fe粉、Ni粉、Fe-Ni合金粉末等。此法所获得的粉末粒度一般为30~150nm。日本已用钢铁厂的废酸洗液回收金属,并制成超细金属磁性粉末。产品成本低、生产能力大、容易实现工业化等是本法的主要特点。

④ 溅射法 此方法的原理是在惰性气氛或活性气氛下在阳极板和阴极蒸发材料间加上几百伏的直流电压,使之产生辉光放电,放电中的离子撞击在阴极的蒸发材料靶上,靶材的原子就会由其表面蒸发出来,蒸发原子被惰性气体冷却而凝结或与活性气体反应而形成超微粉。

该方法可以制备高熔点金属超微粉,也可制备化合物超微粒,若将蒸发材料靶做成几种元素(金属或化合物)的组合,还可制备复合材料的超微粉。此方法最大优点是粒径分布很窄,粒度齐整。

⑤ 流动油面上真空沉积法 该方法的原理是在高真空中将原料用电子束加热蒸发,让蒸发物沉积到旋转圆盘的下表面的流动油面上,在油中蒸发原子结合形成超微粉。此方法可用来制备金属、化合物等多种材料的超微粉。其优点:a.平均粒径为3nm左右(想用气体中蒸发法制备出这么小的超微颗粒非常困难);b.粒度很齐整;c.超微颗粒一形成就在油中分散,处于孤立状态。

⑥ 金属蒸气合成法 将金属在高真空中加热,所蒸发金属原子和有机溶剂一起蒸镀在冷却到有机溶剂的凝固点以下的基板上,从而获得超微颗粒。

18.3.3.2 液相法

液相法是用可溶性金属盐溶液制备超微粉的方法。它的基本过程原理是:选择一种或多种合适的可溶性金属盐类,按所制备的材料组成计量配制成溶液,使各元素呈离子或分子态,再选择一种合适的沉淀剂或用蒸发、升华、水解等操作,将金属离子均匀沉淀或结晶出来,最后将沉淀或结晶物脱水或者加热分解而得超微粉末。

液相法的优点是:组分容易控制,设备简单,生产成本低。不足之处是:获得的超微粉种类少,主要以制取氧化物为主;另外,杂质多,难以获得高性能的超微粉,而且生成的超微粉易于形成凝聚体的假颗粒,难以再分散,液相法又可具体分为7种方法。

(1) 溶剂蒸发法

溶剂蒸发法是把金属盐的水溶液雾化成无数的小雾滴,然后把小雾滴迅速蒸发,使金属盐分解来获得超细粉末。根据雾化的气氛和温度,溶剂蒸发法又可分为冷冻干燥法和喷雾干燥法。

冷冻干燥法是把金属盐的水溶液喷雾到低温液体中去,使液滴瞬间冻结。然后在低温、低压下脱水,再进行热分解获得超细粉末。利用冷冻干燥法可以制取纯金属及合金超细粉末。例如Cu-Ni, Co-Ni, W-Re等。也可以制取氧化物的复合粉末。像Mg-Al₂O₃, NiZn-Fe₂O₃, Co-MgO, Ni-Al₂O₃等。粒度一般为10~50nm。该法的特点是可以制取成分复杂的氧化物粉末、产量较大。但粒度难以控制。

喷雾干燥法是把金属盐的水溶液雾化到热风中去,瞬间干燥后使溶液中溶剂的蒸发和金属盐的分解同时进行。粒度一般为10~50nm。此法适合制造氧化物粉末、产量较大。

(2) 水解法

有很多化合物可用水解生成沉淀, 其中有些还广泛用来合成超微粉。水解反应的产物一般是氢氧化物或水合物, 经过滤、干燥、焙烧等过程就可以得到氧化物超微粉。因为原料是水解反应的对象盐和水, 所以如果能高度精制金属盐就很容易得到高纯度的超微粉。早为人们熟知的这类化合物可分为无机盐和金属醇盐两大类, 因此可将水解法分成无机盐水解法和金属醇盐水解法两类。

① 水解溶胶法以 TiO_2 微粉合成为例 利用硫酸氧钛为原料水解:

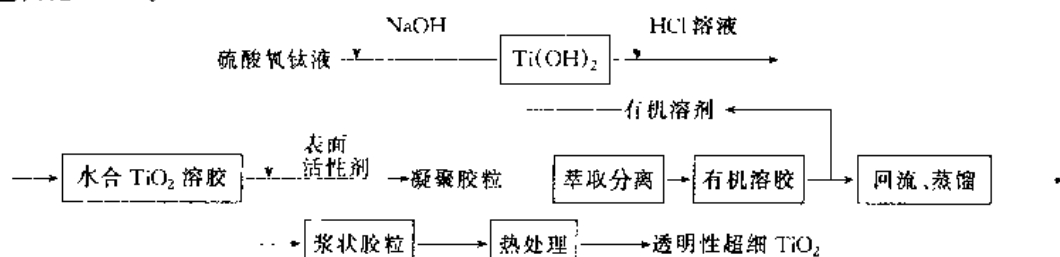
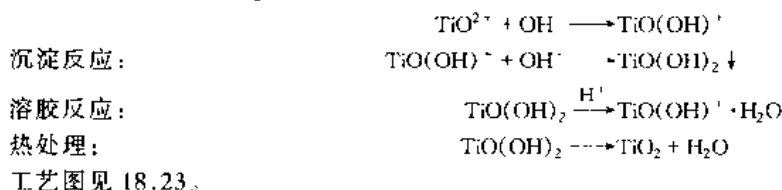


图 18.23 溶胶法制超细 TiO_2 工艺流程

该法成本较高。

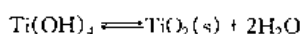
② 溶胶-凝胶法 (金属醇盐水解) 金属醇盐 M(OR)_n (M 为金属元素, R 为烷基) 一般可溶于乙醇, 遇水后很容易分解成醇和氧化物或其水合物。金属醇盐具有挥发性, 因而易于精制, 其水解时不需要添加其他阴离子和阳离子, 所以能获得高纯度的生成物。金属醇盐与水反应一般都很快, 根据不同的水解条件可以得到颗粒直径从几十埃到几百埃的化学组成均匀的单一或复合氧化物超微粉。

以 TiO_2 微粉合成为例, 将钛盐在有机介质中进行水解、缩合反应、经溶胶-凝胶过程, 得到凝胶, 把后者加热干燥则可得 TiO_2 微粉。

水解反应:



聚结:



工艺见图 18.24。



图 18.24 溶胶-凝胶法工艺流程

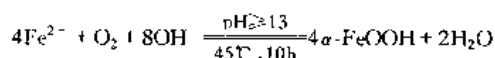
该法可制得纯度高、粒度细、粒径分布范围窄的纳米 TiO_2 。

(3) 氧化法

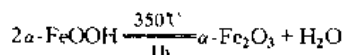
① 溶液中氧化法 将处于溶液中的颗粒进行氧化而合成氧化物超微粉称为溶液中氧化法。例如合成四氧化三铁, 锰铁氧体, 钴铁氧体等。在含有二价铁、锰、钴的溶液中, 使这些离子以二价氢氧化物微粒沉淀, 再将这种沉淀悬浮在溶液中氧化即得到氧化物超微粉。

往 Fe(OH)_2 胶体悬浮液中通空气氧化, 合成磁粉中间体针形 $\alpha\text{-FeOOH}$ 亚微粉, 然后生产 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉, 工艺条件如下:

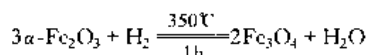
$\alpha\text{-FeOOH}$ 微晶生长



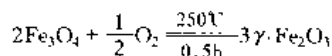
脱水



还原



氧化



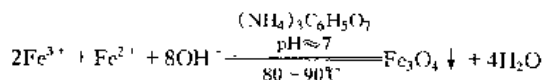
所得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉 (掺有 0.1 原子% Dy), 长轴 $0.2\sim 0.6\mu\text{m}$, 轴比 $8\sim 10$, 矫顽力 $H_c = 456\text{Oe}$, 剩余磁化强度 $B_r = 1130\text{Gs}$ ($1\text{Gs} = 10^{-4}\text{T}$), 矩形比 $K = 0.63$, B_r 的温度系数 $\alpha \leq 5 \times 10^{-5} \text{C}^{-1}$ 。

② 水热法 近年来, 在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁记录介质生产中, 开发了水热合成新工艺, 直接从三价铁溶液合成为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 它避免了经典工艺中铁黄脱水所造成的孔洞和烧结现象, 通过适当的热处理, 即可制备出无孔洞的超微粒磁粉。超微粒磁粉表面光滑, 其颗粒形状和大小, 可通过控制晶种的制备及其生长条件, 如加入磷酸盐、有机磷酸盐或羧酸盐等结晶助剂进行设计。形状可以从球形、椭球形到纺锤形, 尺寸可以从亚微粒到超微粒。这样, 超微粒磁粉的磁学性能比经典的针形磁粉有较大的改进; 它良好的分散性, 有利于磁浆制备和涂敷过程的颗粒堆积和定向。

在常温常压溶液中不易被氧化的物质, 可以通过将物系置于高温高压条件下来加速氧化反应的进行。例如金属铝在潮湿空气中的氧化非常慢, 但是在 100MPa 和 400°C 的水热条件下就能得到 $\gamma\text{-AlOOH}$, 再经 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 热处理就得到平均粒径为 $110\sim 200\text{nm}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 超微粒。

(4) 共沉淀法

共沉淀法合成超微粉过程中, 引入配合剂, 使体系处于沉淀析出与配合溶解的动态平衡, 可成功地合成具有超顺磁特性的 Fe_3O_4 超微粒子, 反应式如下:



配合剂对 Fe_3O_4 颗粒大小的影响, 详见表 18.29。

表 18.29 柠檬酸铵配合剂对 Fe_3O_4 颗粒的影响

实 验 条 件	比表面积 $S_b, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	颗粒直径 d, nm
共沉淀时加入配合剂	125	9.3
共沉淀时未加入配合剂	65	17.8

注: d 值取 Fe_3O_4 密度为 $5.18\text{g}/\text{cm}^3$, 形状为球形, 按式子 $d = 1.16 \times 10^3 \times S_b^{-1/2}$ 求出。

从表 18.29 中可见, 共沉淀体系中加入配合剂对于制纳米级超微粉是很有效的。

中国科学技术大学测定未加配合剂共沉淀合成的 Fe_3O_4 超微粉方法, 详见表 18.30。

表 18.30 Fe_3O_4 超微粉平均粒径

估 测 方 法	方 法 要 点	平均粒径 d, nm	估 测 方 法	方 法 要 点	平均粒径 d, nm
电泳测量法	照片计数测定	16.6	相吸附法 ^①	酸的吸附量	16
比表面测量法	BET 法	17.8	X 光粉末衍射 ^②	选取高度角峰量 出其半峰宽	
单分子层油酸液	热分析测定油	13			

① 采用 Kipling 提供的油酸分子吸附截面积 $2 \times 10^{-19}\text{m}^2$;

② 采用谢乐公式 $d = K\lambda / \beta \cos\theta$ 估算, 式中 d 为粉末粒径, $K = 0.94$, $\lambda = 0.15418\text{nm}$, β 为半峰宽 (弧度), θ 为衍射角。

(5) 水溶液还原法

水溶液还原法是利用金属盐的水溶液 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 在强还原剂 (NaBH_4 、 NaH_2PO_3) 的作用下还原金属来获得超细的金属或合金粉末。例如: Fe 粉, Ni 粉, Fe-Co-Ni 合金磁性粉末。水溶液还原法制取的粉末, 粒度一般为 $10\sim 80\text{nm}$ 。此方法的特点是纯度高, 粒度小, 但成本高。

(6) 冻结干燥法

冻结干燥法是首先制备含有金属离子的溶液, 再将制备好的溶液雾化成微小液滴的同时急速冻结, 使之固化。这样得到的冻结液滴经升华将水全部汽化, 成为溶质无水盐, 把这种盐在低温下煅烧就能合成氧化物超微粉。

(7) 电解法

此法包括水溶液电解和熔盐电解两种。用此法能制得很多用通常方法不能制备或难制备的金属超微粉,尤其是负电性很大的金属粉末。还可以制备氧化物超微粉。前苏联采用加有机溶液于电解液中的滚筒阴极电解,制备出超微粉。滚筒置于两液相交界面处,跨于两液相之中。当滚筒在水溶液中时,金属在其上面析出,而转动到有机相中时,金属析出停止,而且已析出之金属被有机相涂覆,当再转到水相中时,又有金属析出,但此次析出之金属与上次之金属间因有有机膜阻隔而不能联结一起,仅以超微粉体形式析出。这种方法得到的粉末纯度高,粒径细,而且成本低,适于工业生产。

(8) 反胶团法^[14]

反胶团法是近 10 年来发展起来制备微细粉末的新方法,它实验装置简单、操作容易,并有可能人为地控制合成颗粒的大小,因而该法具有独特的优点。

① 反胶团的结构、组成及特性参数 反胶团是指表面活性剂溶解在有机溶剂中,当其浓度超过 CMC (临界胶束浓度) 后,形成亲水极性头朝内,疏水链朝外的液体颗粒结构(图 18.25)。反胶团内核可增溶水分子,形成水核。颗粒直径小于 10nm 时,称为反胶团,颗粒直径介于 10.0~200.0nm 时称为 W/O 型微乳液(以下简称微乳液)。

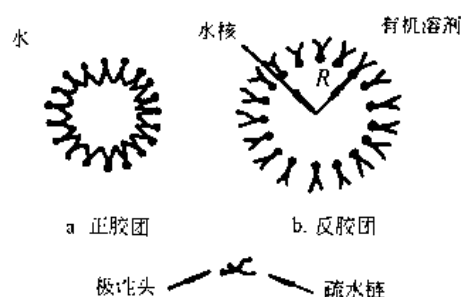


图 18.25 正胶团和反胶团的结构示意图

反胶团或微乳液有一个重要的参数:水核半径 R , R 与体系中 H_2O 和表面活性剂的浓度及表面活性剂的种类有关。令 $w = [H_2O]/[表面活性剂]$, 则在一定范围内, R 随 w 增大而增大。另外,水核半径也随表面活性剂种类不同而不同。有人以 $w = 10$ 作为反胶团和微乳液的分界线, $w < 10$ 是反胶团, $w > 10$ 是微乳液,其界限也不十分严格。

用于制备超细颗粒的反胶团或微乳液体系,一般由 4 个组分组成:表面活性剂,助表面活性剂,有机溶剂, H_2O 。最常用的表面活性剂是 AOT (二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠),它不需助表面活性剂存在即可形成反胶团或微乳液。阴离子表面活性剂如 SDS (十二烷基硫酸钠)、DBS (十二烷基苯磺酸钠),阳离子表面活性剂如 CTAB (十六烷基三甲基溴化铵),以及非离子表面活性剂如 Triton X 系列(聚氧乙烯醚类)等也可用来形成反胶团或微乳液,作为制备超细颗粒的反应介质。形成反胶团或微乳液常用非极性溶剂为烷烃或环烷烃。

② 反胶团中超细颗粒的形成机理 反胶团或微乳液是热力学稳定体系,其水核是一个“微型反应器”,这个“微型反应器”拥有很大的界面,在其中可以增溶各种不同的化合物,是非常好的化学反应介质。反胶团或微乳液的水核尺寸是由增溶水的量决定的,随增溶水量的增加而增大。因此,在水核内进行化学反应制备超细颗粒时,由于反应物被限制在水核内,最终得到的颗粒粒径将受水核大小的控制。

很多实验方法被用来研究水核内超细颗粒的形成机理,如 X 射线衍射法(XRD),紫外-可见分光光度法(UV-VIS),透射电子显微镜(TEM),动态激光光散射(DLS)等。水核内超细颗粒的形成机理大致可分为以下 4 种情况。

a. 在这种情况下,含有反应物 A、B 的两个反胶团或微乳液混合后,由于胶团颗粒的碰撞,发生了水核内物质的相互交换或物质传递,引起化学反应。化学反应就在水核内进行(成核和生长)。由于水核半径是固定的,不同水核内的晶核或粒子之间的物质交换受阻,在其中生成的粒子尺寸也就得到了控制。这样,水核的大小控制了超细颗粒的最终粒径。

b. 反应物的一种增溶在水核内,另一种以水溶液的形式与前者混合,水相反应物穿过微乳液界面膜进入水核内,与另一反应物作用,产生晶核并长大。产物粒子的最终粒径是由水核尺寸决定。超细颗粒形成后,体系分为两相,反胶团或微乳液相含有生成的粒子,进一步分离,可得到预期的超细颗粒。许多氧化物或氢氧化物胶体粒子制备是基于这种反应机理。用 NaOH 与 DBS/甲苯/ H_2O 微乳液中的 $FeCl_3$ 反应制备了 Fe_2O_3 超微粉末,得到了球形的、单分散的超细 Fe_2O_3 胶体粒子,其半径在 1.5nm 左右。

c. 一种反应物增溶在反胶团或微乳液的水核内,另一种反应物为气体。将气体通入液相中,充分混合,使两者发生反应,可以得到超细颗粒。Petit 等研究了氮气保护下, H_2S 气体与 Cd^{2+} 作用生成 CdS 细颗粒的机理,认为在这种体系中,反胶团起到一个“微型反应器”的作用,物质交换局限于胶团内,且生成的粒子粒径较大(相对于反胶团中 S^{2-} 与 Cd^{2+} 反应制备的 CdS 粒子而言)。Matson 等用超临界流体-反胶团法在 AOT/丙烷/ H_2O 体系中制备 $Al(OH)_3$ 胶体粒子时,采用快速注入于干燥氨气(NH_3)的方法得到球形、均分散的超细 $Al(OH)_3$ 粒子。

d. 还有一种超细颗粒的制备机理如下:一种反应物为固体,另一种反应物增溶于微乳液中,将两者混合,发生反应,也可制备出超细均分散颗粒。这种方法常用于制备金属或金属复合物的超细颗粒。Lufimpa-

dio 等用 NaBH_4 还原 Fe^{3+} 制备 Fe-B 复合物时,发现 Fe-B 微粒的粒径随反胶团中 H_2O 含量的增加而增大。可见该法中,超细颗粒的粒径也是由反胶团的水核控制的。

用反胶团或微乳液法已经制备的超细颗粒有以下几类: CdS、PbS、CuS 等半导体材料; Ni、Co、Fe 等与 B 的复合催化剂; Pt 族金属催化剂; SiO_2 、 Fe_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等超细粉末; Ag、Au 的氯化物胶体粒子以及碱土金属碳酸盐等。其粒径分布从几个埃到几百埃不等。

超细颗粒的形状多为球形,也有椭圆形或菱形的。

③ 影响反胶团制备超细颗粒的影响因素

a. 反胶团液相组成: 超细颗粒由反胶团的水核半径有关,而后者又由 $w = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{表面活性剂}]$ 决定。

b. 反应物浓度: Pileni 在 AOT/异辛烷/ H_2O 反胶团体系中制备 CdS 胶体粒子时,发现微细颗粒直径受 $r = [\text{Cd}^{2+}]/[\text{S}^{2-}]$ 的影响。

c. 反胶团界面膜: 选择表面活性剂成膜很重要,以防颗粒进一步聚集,便于控制颗粒直径。一旦微粒形成,表面活性剂就吸附在微粒表面上,起稳定与保护作用,防止它进一步生长。

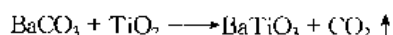
18.3.3.3 固相法

固相法是一种传统的粉化工艺,由于具有成本低、产量大、制备工艺简单易行的优点,加上近来的高能球磨和气流粉碎与分级联合方法的问世,因而在一些对粉体的纯度要求不高的地方仍然在使用。然而,因其固有的缺点,如能耗大,效率低,所得粉末不够细(一般很难获得 $1 < \mu\text{m}$ 的粉末),杂质易混入,粒子易于氧化或产生变形等,因此较少采用此方法。固相法包括机械粉碎法和固相反应法两大类。

① 机械粉碎法 机械粉碎法是用各种超微粉碎机将原料直接粉碎研磨成超微粉。此法制备超微粉目前工业化较多,下面介绍几类较为突出的超微粉碎机。

球磨机是目前广泛采用的超细磨设备,利用介质和物料之间的相互研磨和冲击使物料粉碎,经几百小时球磨,可使粒径的 $< 1\mu\text{m}$ 颗粒达 20%。采用涡轮式粉碎的高速旋转磨机可以比较简单地进行连续生产,其临界粒径为 $3\mu\text{m}$ 。振动球磨机是以球或棒为介质,介质在设备中振动,冲击物料使其粉碎,获得 $< 2\mu\text{m}$ 颗粒达 90%,甚至可获 $0.5\mu\text{m}$ 超微粉。行星磨是 20 世纪 70 年代起采用的超细磨方法,物料和介质在公转和自转两种转动方式中,相互摩擦、冲击,使物料粉碎,粒径可达几微米。塔式粉碎机是利用粉碎塔介质物料产生研磨作用使其粉碎,临界粒径接近 $1\mu\text{m}$ 。气流磨是利用压缩空气带动物料作高速流动,物料之间以及和壁而相互摩擦、冲击,使物料粉碎。

② 固相反应法 固相反应法是把金属盐或金属氧化物按配方充分混合,研磨后进行煅烧,发生固相反应后,直接得到超微粉或再进行研磨得到超微粉。例如现在最常用的 BaTiO_3 制备方法就是将 TiO_2 和 BaCO_3 等摩尔混合后在 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下煅烧,发生固相反应:



合成钛酸钡后再进行粉碎。固相反应法还可以利用金属化合物的热分解来制备超微粉 $[\text{A}(\text{固}) \rightarrow \text{B}(\text{固}) + \text{C}(\text{气})]$ 。如 $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 热分解成 Al_2O_3 和 NH_3 , SO_3 , H_2O , 制得 Al_2O_3 超微粉。还有众多的草酸盐、碳酸盐热分解都可制得氧化物超微粉。

③ 超声波粉碎法 超声波粉碎法就是把粒度为 $4 \times 10^4 \text{nm}$ ($40\mu\text{m}$) 以下的脆性粉料,装入盛有乙醇的不锈钢容器中,容器内保持 0.4MPa ,然后在 $19.4 \sim 20\text{kHz}$ 频率下进行粉碎,可以制取 $60 \times 10^3 \sim 4.7 \times 10^3 \text{nm}$ ($0.06 \sim 4.7\mu\text{m}$) 的超细粉末。此方法适合金属化合物、碳化物、硼化物等脆性材料 (TiC 、 ZrC 、 SiC 、 TiB_2 、 ZrB_2 、 MoSi_2 、W 等)。超声波粉碎法的缺点是产量低,粉末中容易混入杂质,不容易制取更细的粉末。

④ 爆炸法 爆炸法是把金属粉末或其他化合物粉末与火药混合在一起,利用火药爆炸的瞬间产生的高温及冲击作用形成超细粉末。此法特别适合脆性物质。但粉末难以收集、杂质多是该法的主要缺点。

⑤ 放电爆炸法 放电爆炸法通常是把直径为 1mm ,长度为 90mm 的金属丝或合金丝装在圆桶内。圆桶直径为 100mm 、长度为 200mm 。圆桶内充满惰性气体后,瞬间通过大电流,使金属在高温下爆炸获得超细粉末。利用放电爆炸法可以制取 W、Mo、Cu、Fe、Fe-Ni、Fe-Co 等球状金属粉末。粉末粒度一般为 $25 \sim 350\text{nm}$ 。此法的特点是产量低。粒度分布范围宽,粒径难以控制。

18.3.3.4 其他方法

(1) 物理化学法

物理化学法中,目前较常采用的是活化氢-熔融金属反应法,该法是利用等离子体活化氢与熔融金属的反应。由于双原子气体在弧区形成原子状态,这种原子态的气体在熔融金属表面层的溶解与放出进行得非常激烈,使得熔融金属表面强烈蒸发获得超细粉末。

本方法制得的粉末粒度一般在 $20 \sim 100\text{nm}$ 。它的主要特点是蒸发速度快、粉末纯度高。但粒度难以

控制。

(2) 无能源法

无能源法实际上是利用生物过程,特别是微生物制造超细粉末。物理学者开始对发酵工程或细胞工程感兴趣是因为生物体内含有超微磁性粉末。目前美国已建立了实验性细菌冶金工厂。

18.3.4 超细粉末的应用^[15-20]

由于超细粉末具有异常的物理化学特性,因而在化工、电子、材料等领域内有广泛的用途。

(1) 烧结材料

① 活化烧结 活化烧结是利用超细粉末具有很高的表面能,高的表面能产生的表面张力,使得每个粉末颗粒内部压力加大,从而使得超细粉末的熔点下降。例如:粒度为20nm的超细银粉、铜粉、镍粉。在温度为200~400℃就可烧结。当少量的超细金属粉末加入到烧结体中,不但能降低烧结温度,又可增加烧结速度。像钨粉在3000℃烧结时,热锻材料利用率低。当在钨粉中加入的超细镍粉后,在1200~1300℃下进行活化烧结,就能获得令人满意的结果。

② 微孔过滤材料 微孔过滤器材料是利用超细粉末度小的特点,制成孔隙度高、孔径小的超精细微孔过滤膜。如用粒度为20~50nm的超细镍粉或铝粉可以制成孔径为10nm左右的微孔过滤膜,它已被用在同位素气体、混合气体和高分子有机物分离和浓缩。而微孔过滤膜是核工业、电子工业、发酵及医疗中不可缺少的器件。

利用溶胶-凝胶法可制备微孔过滤器。

溶胶由金属烷氧化物水解产生,再经过缩合聚合反应形成三维网状结构的凝胶。溶胶-凝胶法为低温反应过程,允许掺杂大剂量的无机物和有机物,可以制备出许多高纯度的高均匀度的材料,并易于加工成型。溶胶-凝胶法的优势在于从过程的初始阶段就可在纳米尺度上控制材料的结构。

用溶胶-凝胶法制备的无机材料常含有很多的微细孔,通过控制适当的热处理条件,可以得到某一特定尺寸的微孔分布,这类材料可用作超细过滤器。采用传统的烧结方法最多只能制得孔径为微米级的微细过滤器,而用溶胶-凝胶法制成的无机超滤膜孔径已达纳米级。这类无机超细过滤膜化学稳定性好,可用于酸、碱性介质,而且能耐500℃以上的高温,承受10~100Pa压差,可用于溶液的过滤。Larbot等人通过控制适当的热处理条件,制得了孔径为4~100nm的各种 Al_2O_3 和 TiO_2 超细过滤膜,用于液体过滤。他们还制得孔径为5~20nm的 $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ 系列超细过滤膜,这种膜具有金属导电性,可用于电化学超细过滤。Vuren等人制出孔径为3nm、孔隙率为50%的 Al_2O_3 薄膜,他们正试图把该膜应用于气体(如氢气)的分离。

(2) 高熔点材料

高熔点材料一般是用WC、SiC、BN为原料,在高温条件下烧结而成。如果上述原料采用超细粉末,在不包含粘结剂的情况下,于低温烧结就能获得高密度的烧结体。

(3) 弥散强化材料

弥散强化材料是应用在航空、宇航、原子能工程中所必不可少的金属材料。这些材料的使用中特别强调的是材料的高温强度。将在高温下稳定的 Y_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 等超微细颗粒,均匀地分布合金的基体中,形成超细微粒强化合金。这种超细耐热合金已经引起人们的注意。作为弥散强化的超细颗粒的直径通常在10nm左右。

(4) 复合材料

复合材料在这里是指超细粉末混在纤维中,所制成的各种纤维复合材料。如把超细铁、镍粉末涂在纤维上,织成的布可以制成屏蔽材料。把100nm以下的超细镍粉、铜粉混入到纤维原液中去,喷出0.1nm的细丝,织成的织物可以做保温服,防带电作用的电器布。

(5) 硬质合金

硬质合金中由于使用超细颗粒WC,可以提高WC与Co的结合强度。研究表明:硬质合金的硬度和强度随WC的粒度及Co的含量而改变,即WC的粒度越细则硬度越高。在同一硬度下,超细颗粒硬质合金具有较高的抗弯强度。即使在高温条件下其硬度和抗弯强度也明显地高于普通硬质合金。如超细颗粒硬质合金(WC 2%、TaC 10%、Co)经冲击机械磨损试验后表现出良好的耐磨损性。在切削速度为10~50m/min时,切削寿命明显提高。

(6) 超低温热交换器壁材料

超低温热交换器壁材料是获得超低温不可缺少的材料。对液体He冷冻机来说,热交换器的效率是非常重要的。用蒸发冷凝法制得的Al、Ag超细粉末,涂在热交换器壁上。这种热交换器用在 $\text{He}^3 \rightarrow \text{He}^4$ 混合液的冷冻机上,可使温度降到 $3 \times 10^{-3}\text{K}$ 的低温。

(7) 电催化材料

超细粉末具有很大的比表面积和高比例的表面原子数,而电化学中电催化反应往往需要电极表面原子参与,所以,超细粉末比传统材料有更高的电催化活性。

在电解水、氯碱工业和电源中析氢反应十分重要。为降低析氢过电位可选择两种方法:一是选析氢反应交换电流密度高的材料(如Pt),但价格较高;另一种方法是增加电极比表面积来改善析氢反应的活性,采用超细粉末电极材料就是有效途径之一。已开发析氢过电位只有28~100mV Ni-Mo, Ni-Sn的电极材料。

超细粉末电极材料已在蓄电池、燃料电池获得广泛应用,不仅提高了效率,而且使电池体积小、质量轻。

(8) 催化材料

① 化工催化材料 化工催化剂中的超细粉末催化剂具有较高的催化效应。这种高效催化效应是利用物质表面晶格的杂散部分作为活化中心进行催化反应。由于超细粉末具有大的比表面、颗粒表面上的原子处于亚稳定状态,所以超细粉末作为高效催化剂是非常理想的,例如:用超细镍粉与超细铜粉混合制成的超细颗粒催化剂,在各种条件下反复进行试验,结果表明:超细颗粒催化剂的选择性和反应速率要比以前用在氢化反应中的雷尼镍催化剂都高。再如,利用超细镍粉与1,3-环辛二烯中的环辛烯优先反应时,它的选择性为现在使用的雷尼镍催化剂的5~10倍。催化剂的研究专家们认为:超细颗粒催化剂中每单位质量的活性要比目前所使用的雷尼镍催化剂的活性提高100倍。超细颗粒催化剂除了金、铂系列之外,还有铁、镍、银、钴等。它们不但用于有机合成和医药上,还用于废水处理和汽车废气的处理上。

② 燃烧催化材料 燃烧催化材料是在火箭发射时,需要短时间内助燃固体燃料推进剂。当在固体燃料中加入超细镍粉或铝粉时,不但可以提高燃料的燃烧值,也可减轻重量。作为燃烧催化剂的镍粉和铝粉的粒度一般在50~100nm之间。

(9) 光学材料

① 太阳能利用材料 太阳能利用材料中之所以要用超细粉末是由于它具有强烈的吸光作用。当超细粉末粒度小于某一数量级时,吸收光线能力极强,类似物理学中定义的黑体。研究表明:粒度为10~30nm的超细铬粉,吸收太阳光能力最强,它已被用在太阳能热水器上。

② 光导纤维材料 光导纤维材料是利用超细的SiO₂粉末烧结而成的。然后经过纺织、被覆、集合和包套等工艺制成的玻璃光导电缆。

③ 电致发光材料 电致发光材料是利用某些超细粉末的氧化物在外加电压的作用下,产生的着色和退色现象。如粒度为10nm的WO₃粒子着色要比液晶、电致光等着色优越得多。超细WO₃粉末在着色时电能消耗虽然大,但切断电源后能够长时间保持所显示的内容。具有无源元件的特征。不受外界光线的影响,并且非常容易看到显示的内容。

(10) 磁性材料

① 磁记录材料 磁记录材料中应用最多的是铁氧体粉末(γ -Fe₂O₃)或包钴、钕的磁性粉末。自近年来超细金属磁性粉末出现后,用超细金属磁性粉末制成的金属磁带其磁性能几乎是 γ -Fe₂O₃磁带性能的二倍。据日本报道,金属磁带已达到如下指标:矫顽力 $H_c=164\text{kA/m}$ (2060Oe),剩磁 $B_r=325\text{mT}$ (3250Gs),矩形比 $B_r/B_m\approx 0.86$ 。在日本和美国金属录音和录像带已商品化。但由于价格高销售量不大。

② 磁性液体 磁性液体是将亚畴尺寸的铁磁性或亚铁性的超细粉末悬浮在母液中,形成一种新的磁性材料,它的应用非常广。

a. 磁性液体在扬声器中的应用:由于磁性液体在缝隙中受磁场的作用仍然保持液体状态,并且具有一定的粘度。所以磁性液体既不流动又不冻结。尤其是提供的机械阻尼,使线圈在缝隙中保持固定的位置。在低频谐振时,有阻尼和抑制振动的作用。与一般扬声器相比,用磁性液体制成的扬声器功率高、体积小。

b. 磁性液体在密封中的应用:磁性密封就是把磁性液体填充在轴与静止元件之间。在磁场作用下,把间隙完全堵住以达到密封作用。这种密封结构既具有机械密封与动压密封的特性,又具有结构简单、功耗小、磨损小、表面精度要求低的特点。多级磁性液体密封压力可达 $2.03\times 10^6\text{Pa}$ 。在真空系统中的磁性液体允许真空度达 $1.33\times 10^{-7}\text{Pa}$ 。

c. 磁性液体在磁性墨水中的应用:在射流印刷中,磁性墨水多数是以水为母液的磁性液体。它可以涂在磁泡中取代坡莫合金,还可用于计算机的快速打字。现已研究成功可以反复使用的磁性定向纸。

d. 磁性液体在显示方面的应用:磁性液体可以制成“磁性流体泡”。在两片透明的玻璃之间封入磁性液体和透明基体,两者互不溶解。用特殊工艺在玻璃板上刻成图案,在玻璃板垂直方向加上磁场后,图案就显示出来。

另外,磁性液体作为润滑剂和使能量转变、消除水面油污等方面也获得广泛应用。

(11) 电子材料

① 电子电路材料 电子电路材料是利用超细金属粉末与玻璃粉末共同分散在有机溶剂中,制成导电胶。把这种导电胶作为电子电路元件之间的导体,通过印刷电路板,印在陶瓷的基片上。通常使用的导电超细粉末有 Au、Pt、Pd、Ag、Cu、Ni 等。有电介质超细粉末的有 BaTi、TiO₂ 等。目前正在研究开发廉价的超细金属粉末作为导电胶的材料。例如便宜的超细 Ni、Cu 粉末,在惰性气体中烧结而成。导电胶中使用的超细粉末粒度一般在几十纳米到几千纳米之间。

② 集成电路材料 集成电路材料中使用超细粉末是由于半导体集成电路线密度逐渐提高,以便适应大规模集成电路向超大规模集成电路的发展。因密度提高后,各半导体集成电路与外部电路的衔接平面配线涂料不能适应。因而,为了提高密度采用立体三元配线代替平面配线是必要的。所以采用多层印刷法。目前正在研究把 PbO 和 SiO₂ 添加到 Al₂O₃ 的超细粉末中,在 960~1100℃ 进行烧结。为了使印刷在高温陶瓷板上的导体耐高温烧结,采用 Mo、W、Mn 等高熔点超细粉末作为导电成分。现在已经获得具有较小电阻率的导体。

③ 电容器材料 电容器材料中所使用的超细粉末,是用粉末冶金工艺烧结成轻型海绵体。海绵体的内部颗粒表面被一层绝缘的氧化物所覆盖。海绵体作为一个电极,在海绵体的空隙里渗入其他导电金属作为另一电极。从而制成体积小,容量大的电容器。

④ 电子管材料 电子管材料中已使用超细的钨粉、钼粉涂到大功率电子管的阴极表面,它不但可提高电子管发射功率,也能起到保护电子管阴极的作用,以提高电子管使用寿命。

(12) 吸波材料

① 红外吸收材料 红外吸收材料是利用某些超细粉末能够吸收红外线的特点而制成的。特别是粒度为 5~15nm 的超细金粉吸收红外线的的能力最强,而且吸收率与热容的比值大。这一特性已被用在红外线检测器上。

② 微波吸收材料 微波吸收材料是利用超细粉末具有吸收电磁波的特性而制成的。由于超细粉末的种类和粒度不同其对电磁波的吸收也各不相同。研究表明:超细羰基铁粉末所制成的微波吸收材料具有吸收频带宽和质量轻的特点,所以在微波吸收材料中获得广泛的应用。微波吸收材料中所用的超细颗粒可以是氧化物,纯金属或合金粉末。美国 F-19 “隐形”喷气战斗机采用新型塑料和能吸收雷达波的新型复合材料制成。能够躲避雷达和红外线系统的探测。

(13) 敏感元件

应用超细粉末的薄膜技术,可以制成对压力和环境气氛敏感的各种敏感元件。例如:用超细的 Y₃Fe₅O₁₂、NiZn、BaTiO₃、Ba₂Ru₂O₇ 粉末以及铁氧体粉作为导电成分,并向其中再加入 5% 的超细 SiO₂ 粉末即可制成固化薄膜。当在压力作用下,薄膜的电阻发生变化,它是对压力变化具有高灵敏度的敏感元件。

同样,对气体、温度敏感的敏感元件也在开发之中。例如:用 SnO₂、ZnO₂、γ-Fe₂O₃ 等超细粉末制成了对气体(乙醇气,CO)的敏感元件。

(14) 在医学、生物工程方面的应用

20 世纪 60 年代末 Hench 用熔融法制出了 CaO-Na₂O-SiO₂-P₂O₅ 玻璃,并发现这类材料具有与骨骼键合的能力,从而掀开了生物玻璃研究的新篇章。现已用溶胶-凝胶法制备出生物活性玻璃陶瓷,其粒子大小、形状和微孔结构均可通过分子反应过程进行控制。美国已成功地开发了以纳米磁性材料为药物载体的靶向药物,称为“生物导弹”。即在磁性 Fe₃O₄ 纳米微粒包敷的蛋白质表面携带药物,注射进入人体血管,通过磁场导航输送到病变部位释放药物,可减少肝、脾、肾等所受由于药物产生的副作用。随着生物技术和仿生技术的发展,这方面的工作将会成为材料科学的一个前沿。

另外,同细胞一样大小的超细粉末,用到控制分裂、发酵、分离等工程技术也正在开发之中。

(15) 功能性涂层

TiO₂ 微粉已用于汽车装饰。它与闪光铝粉及透明颜料在金属面漆和底漆中用时,在照光区呈现黄亮色,而侧光区为蓝色,使汽车涂层产生丰富而神奇的效应。这种技术首先由美国 Inmonl 公司(现为 BASF 公司兼并)于 1985 年开发成功,1987 年用于汽车工业。1991 年世界已有 11 种纳米级 TiO₂ 的金属闪光轿车面漆被应用。

用微粉 TiO₂ 作成的油性或水性漆可保护木器家具不受紫外线损害,加入 TiO₂ 微粉到天然和人造纤维中起到紫外线屏蔽作用。

(16) 护肤用品

用微粉 TiO₂ 紫外线屏蔽作用,制成防晒霜类护肤用品,加入量为 0.5%~1.0%。

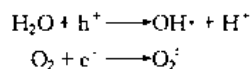
(17) 食品包装材料

紫外线会使肉食自动氧化变色,并破坏食品中的维生素和芳香化合物,从而降低食品营养价值,加0.1%~0.5%的TiO₂微粉的透明塑料包装材料,既可防紫外线,透明度又高。

(18) 环境保护

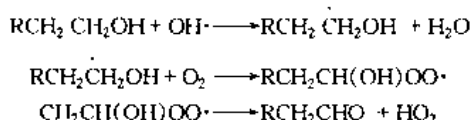
TiO₂为N型半导体材料,它的光催化反应可用于转换太阳能、水的分解、有机合成、贵金属的回收和有机污染物的分解。近来,日本东京大学桥本和仁等发现,在微弱光下即在太阳光(紫外光强度为1mW/cm²)或日光灯下(UV强度0.2mW/cm²),TiO₂吸收350nm波长后,表面被激发出较强的活化能力的基团,使空气中氧还原和水氧化,在TiO₂表面生成·O₂和·OH基团,这些活性基团上的光子能量相当于有3600K高温的热能发生。在此高温下足以使微生物、细菌和有机物分解为CO₂和H₂O,使表面灭菌、除臭、防污,起到自洁效果。

其基本原理是:在微弱光下,光催化剂的存在是诱发光化学反应的重要条件。桥本和仁等人在研究中,在100~10μW/cm²紫外线强度下,使TiO₂固体表面生成空穴(h⁺),同时也生成电子(e⁻)。空穴使H₂O氧化,(e⁻)使空气中的O₂还原,它们的反应式如下:



通过反应生成的活性基团OH·和O₂⁻·的寿命测定,遮断光源后,仍能保持一段时间。如照射光较强(15μW/cm²)时,活性氧基团的寿命较短,仅能保持3~4s,而OH·基团活性能保持50s左右。在弱光(1μW/cm²)照射下,发光被遮断后,活性基团的活性寿命基本上也是按指数关系衰减。

OH·基团的氧化能力较强,对有机物的氧化、分解,最终分解为二氧化碳和水。例如对醇(RCH₂CH₂OH)的氧化过程,由于OH·基团使醇生成RCH₂·CHOH,在氧存在下形成连锁反应,反应式如下:



在空气中的这种连锁反应过程中,量子效率超过100%。

目前,此光催化已用于以下几个方面:①利用涂层使医院手术室灭菌;②TiO₂涂层使浴缸灭菌,而且洁白;③隧道内照明灯罩上涂此涂层其玻璃保持洁白如新;④TiO₂涂层使屋顶和外墙保持洁白,使污垢分解;⑤用TiO₂和无机吸附剂的复合材料作为空气除臭机和分解NO₂的空气净化器。

18.3.5 超细粉末制备中的两个重要的研究领域

18.3.5.1 表面改性

表面改性即通过各种表面改性剂与颗粒表面化学反应和表面包覆处理,改变颗粒的表面状态,从而改善或改变粉体分散性;改善耐久性,提高表面活性,使表面产生新的物理、化学和机械性能和新的功能。适应不同的应用要求,从而大大提高材料的附加价值。

表面改性是超细粉末材料研究与开发中不可缺少的基础性研究课题,其研究的必要性体现在如下两个方面:

第一,超细粉末的特异性能是其应用的前提,这些特异性能大都与其具有高活性、大的比表面积有关。但是另一方面,正是由于其高活性的表面极易吸附气体或气体发生化学反应及发生自身的团聚等,使得其应有的性能难以发挥,因此必须以解决这些矛盾为目标,开展超细粉末的表面改性技术的基础研究与开发。

第二,超细粉末材料的特性能否得到充分发挥,取决于颗粒混入介质的技术及颗粒/媒体间的界面性质。决定这些性质的因素包括颗粒的润湿性、表面活性、分散性、增韧补强效果、电磁吸收、辐射能力、抗烧结程度、晶型控制手段等等。在同一本体上要完成如此众多的功能,须针对不同的使用环境在颗粒制备的不同阶段进行表面改性。

国外各大公司及研究机构均对超细粉末材料的表面改性技术予以足够的重视。同一本体颗粒针对不同用途,开发出一系列专门用途的颗粒产品。如日本丸钙株式会社超细碳酸钙产品就有近50个牌号,分别用于橡胶、涂料、油墨、塑料等不同行业。然而我国目前该类产品仅2~3个牌号,专门化程度低,适应面窄,材料性能不能得到充分体现,使得产品的附加值低,缺乏市场竞争能力。因此,表面改性是超细粉末材料获得有效应用的前提。

目前,超细粉末材料表面改性亟待解决的基础性研究课题包括:分散剂分子结构设计与低分子齐聚物树

脂合成工艺；分散剂在颗粒表面接枝的理论与技术；分散工艺、分散性能与分散稳定性理论的研究，高效分散装置的开发；表面改性过程中超细粉末表面成膜与均相成核的竞争机理与控制；表面改性反应器的开发。

对超细粉末表面改性决定包数均匀性的关键是使改性物在超细粉末表面非均相成核，形成均匀、连续、致密的晶膜，因而掌握成核与成膜的竞争机制并在工业生产中采取有利于成膜的工艺及工程手段，对于高质量超细粉末材料的制备具有重要的意义。

18.3.5.2 形态表征

超细粉末形态决定了其功能，是超细粉末制备过程最为主要的优化指标，因此超细粉末形态的表征十分重要，可以说超细粉末形态表征是工程研究和粉末制备过程优化的基础。

① 粒度 测量超细粉末粒度的方法见表 18.31。

表 18.31 超细颗粒的粒度测量方法

方 法	可测粒度范围, μm	备 注
圆盘离心粒度仪	0.01 ~ 100	液体中测量
电子显微镜	0.001 ~ 5	可同时观察形貌和成分分析
喷射撞击器 X 光小角散射法	0.02 ~ 50	
扩散法	0.005 ~ 1	测量气溶胶
静电分级器	0.003 ~ 1	测量气溶胶
颗粒色谱法	0.002 ~ 1	液体中测量
光相关谱法	0.003 ~ 3	液体中测量
穆斯堡尔谱法	0.002 ~ 0.05	仅适于铁磁性颗粒

上述方法各具有特殊性。最人的发展是光散射技术以及计算机图形技术的应用，它不仅可获得尺寸而且可描述粒子形态，从而获得表面积大小信息。

② 比表面积 利用气体吸附性，用二参数的 BET 方程可测出比表面积：

$$p/[V(p_0 - p)] = 1/V_m C + (C - 1)/V_m C \cdot p/p_0$$

③ 形貌描述 利用 Fourier 分析法和分数维方法进行形貌定量描述。用透射电镜法是最好形貌观测手段。

④ 团聚态表征 利用两种粒度测量法和分数维方法描述团聚态的特征。

18.3.6 超细粉末制备的单元过程的研究

超细粉末的制备涉及到很多单元过程，为化学工程带来新的挑战。表 18.32 为该领域的主要工程问题和今后的研究方向。

表 18.32 超细粉末技术涉及的单元操作过程和建议研究方向^[19]

类别	单元操作	产品领域	涉及问题	颗粒特性	建议研究方向
合成	物理合成 蒸发冷凝 喷射	金属粉末	热质传递 成核 生长	颗粒及分布	形态控制技术
	液相化学合成 结晶	化工产品 药物 食品 农业产品	热力学平衡 反应 成核 生长传质	溶解度 过饱和度 表面能 杂质 活化能	结晶动力学 微观混合 反应器设计原理 颗粒形态预测和控制
	沉淀	电子材料 催化剂 化工产品	团聚 破碎 沉淀 精制	固体扩散 粒度 密度	杂质/结晶/溶液间作用 混合理论 形态控制技术
	气相化学合成 热化学合成 等离子体 激光 燃烧	化工产品 陶瓷材料	反应、凝并 成核、烧结 团聚、雾化 裂解	表面能 活化能 固体扩散 粒度、密度、粘度 度	先进材料合成 颗粒在湍动中合成 聚集动力学 气溶胶形成过程表面化学
	分离 分级过滤 浮选			粒度 密度 流动性	新型分离技术开发

续表

类别	单元操作	产品领域	涉及问题	颗粒特性	建议研究方向
粉碎	气流粉碎 机械粉碎 研磨	矿石 陶瓷 化工产品	反应特性 流动性 输送性	断面粗糙度 硬度和耐磨性 弹性模量 结构和缺陷 软化和熔化	粉碎过程能耗效率提高、能量放大 相变、粒度分布、形态模拟、颗粒 破裂特性 高压转子磨 新材料机械力化学
表面处理	液相化学改性 气相化学改性 液相包敷	医药 化工产品 涂料 填料		分散性 抗烧结性 耐候性	新型超分散剂开发 成核成膜竞争机制控制 改性反应器开发
混合	十式混合	矿石 医药 催化剂	整体行为 无序性 随机性	粒度分布 形态 密度 表面能	连续混合装置 非理想混合过程 随机性、无序性和渗透模型 统计力学和分子动力学 非线性系统依次放大
	分散	医药 催化剂 化工产品		分散稳定性	粘度、形态与流动特性 悬浮体表面结构和状态与作用力 关系 L-B膜分子工程 分子构象与离子间作用力
材料 贮存					粉末流动性模拟 料仓结构符合动态、静态模拟 颗粒间作用力和静态特性 固体传递模型 加压效应
颗粒 表征					高浓度体系在线测量仪 声学测试仪 层析 X 衍射技术 再线图像分析 过程控制中仪器联用

参 考 文 献

- 1 Barbare S. Particle Characterization. 1993, 5 (10): 228
- 2 胡荣泽, 滕荣后. 化工百科全书 (第二卷). 陈冠荣主编. 北京: 化学工业出版社, 1992
- 3 周震. 化学通报. 1998, 4: 23
- 4 Klabunde KJ. J Phy Chem. 1996, 100: 12142
- 5 段波等. 材料工程. 1994, 6: 5
- 6 李星国. 材料导报. 1995, 5: 14
- 7 段波. 材料导报. 1995, 3: 21
- 8 Pileni MP. Advance in Colloid and Interface Science. 1993, 46: 139
- 9 宇田雅广. 新しい金属超微粒子の制造方法, 日本金属学会公报. 1983, 5: 22
- 10 张谷夫. 功能金属材料. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1988
- 11 周序科. 粉末冶金技术. 1983, 1(5): 40
- 12 严东生. 无机材料学报. 1995, 10(1): 1
- 13 孙志刚. 化工进展. 1997, 2: 21
- 14 成国泽. 化学通报. 1997, 3: 14
- 15 Yamashita H. J Electrochem Soc. 1993, 140 (8): 2238
- 16 Huot J Y. ibid. 1991, 138(5): 1316
- 17 和田伸彦. 工业材料. 1983, 31(1): 1
- 18 加藤照夫. ibid. 1983, 31(7): 18
- 19 胡黎明. 化工进展. 1996, 2: 1
- 20 Grant D W. J Pharm. 1986, 110: 161
- 21 邱生鲁. 现代精细化工. 北京: 科学技术文献出版社, 1997

18.4 可降解塑料

18.4.1 概述

世界塑料产量已达1亿吨,其中美国和欧洲各3000万吨,日本1200万吨,中国400万吨。其应用已渗透到国民经济各个部门以及人们生活的各个方面。它与钢铁、木材和水泥并列为材料领域的四大支柱。塑料给人类带来文明的同时,产生的废弃物与日俱增,每年总量高达5000万吨。塑料地膜、垃圾袋、购物袋、饭盒、餐具、各种包装材料等一次性废弃物,污染农田、旅游胜地、海洋港口等,已引起世界各国的极大关注。1992年联合国环境和发展大会已把它列为全球公害之一,开发可降解塑料是唯一可行的途径。

本节介绍可降解塑料的种类、制备方法、降解机理与时控性以及它的应用。

18.4.2 光降解塑料^[1]

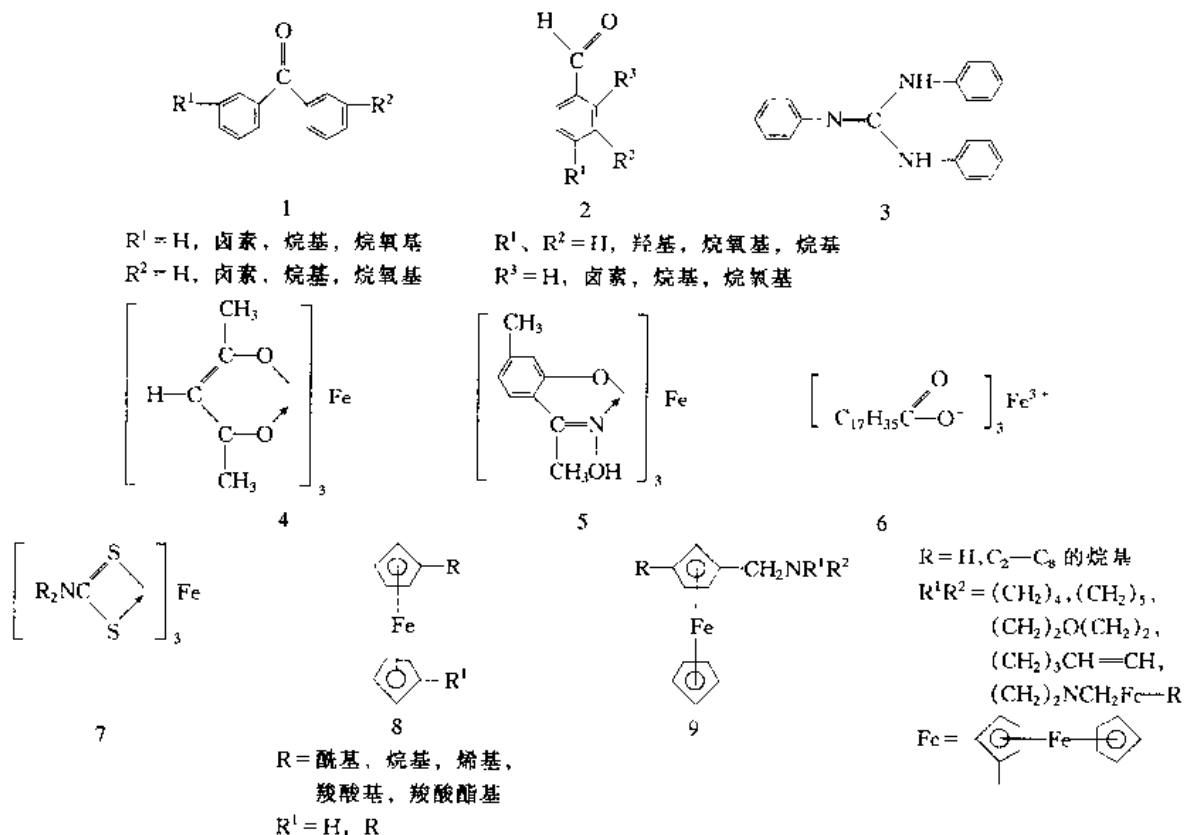
18.4.2.1 共聚型光降解塑料

由聚乙烯(PE)与CO或乙烯基酮共聚,使PE带有羰基等“发色团”或弱键,提高PE的光降解性。前者由Dupont公司发明,称E-CO共聚物;后者叫Guillet共聚物。含5%羰基的Guillet共聚物的商品名为EColyte,调整PE中羰基含量可使这类塑料在60~600天内光降解。

后来,又开发聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚对苯二甲酸1,2-亚乙基酯(PET)和聚酰胺(PA)等含羰基共聚物。PE已作为地膜、食品袋和垃圾袋用,而PP光降解塑料用于食品袋、纸烟过滤嘴等。

18.4.2.2 添加型光降解塑料

为使塑料加速降解常在塑料中添加光敏剂和其他助剂。典型的有芳香酮1,2芳胺3、乙酰丙酮铁4,2-羟基-4-甲基苯乙酮肟铁5、硬脂酸铁6、二烷基二硫化氨基甲酸铁7、二茂铁衍生物等。它们均可用于PE、PP、PVC、PS塑料。英国Scott教授发明7种迟缓型光敏剂,并与以色列Gilead博士开发成一种双组分系统应用技术,实现光降解过程光敏控制,商品名为Plastigong。

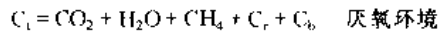
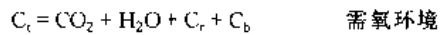


我国中国科学院上海有机化学研究所研制了长链烷基二茂铁衍生物8、胺烷基二茂铁9两个系列光敏剂^[2,3],并用于地膜等材料中,取得预期效果。

18.4.3 生物降解塑料

生物降解塑料是指在一定条件下,能被生物体侵蚀或代谢而降解的材料。Graham设想了需氧和厌氧两

种降解环境^[4];



生物降解性可用上式中的参数来表达, CO_2 是塑料降解产物, C_r 是塑料存在留在环境中的未被降解的含碳残留物, C_b 是同化入生物代谢过程中的碳。 $C_r = 0$ 时是完全生物降解; $0 < C_r < C_t$ 时是不完全生物降解; $C_r = C_t$ 时是完全不能生物降解。故这类塑料可分为完全生物降解和生物崩坏性塑料两大类。

18.4.3.1 生物崩坏性塑料^[5]

生物崩坏性塑料是在塑料中加入具有生物降解的物质, 它又分为以下三种。

(1) 通用塑料与淀粉共混^[6]

加拿大 St. Lawrence 淀粉公司用疏水性淀粉与 PE 或 PP 共混, 制造出牌号为 Ecostar 塑料的母料, 然后用于 PE 和 PP 塑料中。当淀粉量 15% 时, 降解期为 6 个月; 含量为 6% 时, 降解期为 3~5 年。

(2) 塑料与脂肪聚酯共混^[7]

将 PE、PP、PS、PVC 与脂肪族聚酯共混。这些塑料以很细的纤维状均匀分散到具有生物降解性的聚酯中, 使塑料具有生物降解性。如影响 LDPE 与 PCL 共混物的酶分解性因素不仅有配方中 PCL 的比例, 而且 LDPE 和 PCL 的融熔粘度比 ($\eta_{\text{LDPE}}/\eta_{\text{PCL}}$) 也很重要。

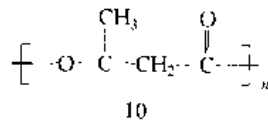
(3) 塑料与天然矿物共混^[8]

用 CaCO_3 填充改性聚烯烃早已用于建筑模板、汽车灯具、电表面壳、电视机后壳和玩具等。若加大填充物数量, 不仅减少塑料用量, 节约资源和能源, 而且易于降解。这类材料仅作一次性使用的包装材料。

18.4.3.2 完全生物降解塑料

(1) 生物发酵技术合成^[9,10]

许多微生物, 如 *Pseudomonas* 能以某些有机物 ($\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ 的烷烃及直链有机酸) 为碳源, 通过代谢分泌出聚酯或聚糖类高分子。英国 ICI 化学公司使用 *Alealegenes Entropils* 菌发酵, 合成了聚 β -羟基丁酸 (PHB) 10, 纯度为 95%, 并已工业化:



PHB 广泛存在自然界许多原核生物中, 作为一种生长不平衡时的胞内贮藏物质参与细胞代谢。它不仅具有普通高分子材料的力学性能和加工性能, 还具有生物可降解性、生物相容性、压电性、光学活性等性质, 在医学、农业和食品工业等领域具有极其广阔的应用前景。

PHB 是在控制氮、氧和矿物高离子等条件下微生物的积累物, 不同的发酵条件会引起 PHB 产量以及产品性质的差异。主要影响因素有如下。

① 碳源的影响 真养产碱菌 *H₁₆* 可利用果糖、水糖、延胡索酸、衣康酸、丙酸、乳酸作为碳源生产 PHB, 但用果糖时效果最好。此外碳源浓度也是一个重要影响因素。

② 氮源的影响 Suzuki 证实生产 PHB 时最适的氮浓度为 $0.2\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4^+$, NH_4^+ 浓度大于 $1.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 细胞生长被抑制, 氮源缺乏有利于 PHB 积累。对大多数细菌, 低的 C/N 比有利于细胞生长, 高的 C/N 比有利于 PHB 积累。

③ 矿物离子的影响 已发现, 限制 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 有利于 PHB 积累, 最合适的 PO_4^{3-} 浓度为 $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 $0.1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 18.33 为不同微生物的培养条件的产率。

表 18.33 不同微生物采用不同补料分批发酵技术生产 PHB

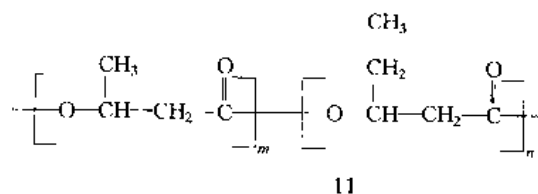
微 生 物	培 养 技 术	发酵时间 h	细胞浓度 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	PHB 浓度 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	PHB 含量 %	产率 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
<i>P. extorquens</i> sp. k	甲醇浓度在线补料控制系统	170	233	149	64	0.876
<i>E. coli</i> XL1-Blue	pH 控制补料系统	42	116.6	88.8	76.2	2.11
<i>E. coli</i> XL1-Blue, pSYL104	pH 控制补料系统	39	101.4	81.2	80.1	2.08
<i>A. eutrophus</i> NCIB11599	CER 控制补料系统	49	124	92	74	1.87
<i>A. eutrophus</i> NCIB11599	葡萄糖在线补料控制系统	50	164	121	76	2.42

为了掌握 PHB 生产规律, 人们对细胞生长和 PHB 积累进行了研究, 提出了几种 PHB 发酵动力学模型 (见表 18.34)。

表 18.34 PHB 生物合成的几类模型

作 者	模 型
Heinze-Lafferty	$\frac{dR}{dt} = (\mu_1 + \mu_2)R = \left[\mu_{m,1} \frac{S}{K_{s,1} + S} + \mu_{m,2} \frac{(S/K_{s,2})^n}{1 + (S/K_{s,2})^n} \right] R$ $\frac{dP}{dt} = r_{p,1} + r_{p,2} = Y_{p,R} \frac{dR}{dt} + \frac{K_1}{K_1 + S} (-k_1 P + k_2 R)$ <p>特点: 半经验结构化模型, PHB 积累分为生长相关和非生长相关项 菌株: <i>A. eutrophus</i> H16 转化基质: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{O}_2$</p>
Asenjo-Suk	$\frac{dR}{dt} = \mu_m \frac{N}{K_s + N} R$ $\frac{dP}{dt} = b \left[1 - \left(\frac{P}{P_m} \right)^n \right] \frac{N}{K_s + N} R$ <p>特点: 非结构化模型, PHB 积累完全是非生长相关的 菌株: <i>Methylocystis parvus</i> OBBP 转化基质: $\text{CH}_4 + \text{O}_2$</p>
Mulchandani	$\frac{dR}{dt} = \mu_m \frac{S}{K_s + S} \left[1 - \left(\frac{S}{S_m} \right)^n \right] R \quad \frac{dP}{dt} = k_1 \frac{dR}{dt} + k_2 R$ $-\frac{dS_q}{dt} = k_3 \frac{dP}{dt} \quad -\frac{dS_F}{dt} = k_4 \frac{dR}{dt} + k_5 R$ <p>特点: 非结构化模型, PHB 积累分为生长相关和非生长相关项 菌株: <i>A. eutrophus</i> H16 转化基质: 果糖</p>

1980 年 ICI 合成了 PHBV11:



制成易于吹塑或注塑成型加工高聚物, 可用于外科手术缝针、缝线、盘子、尿布、医药包装等, 市场潜力极大, 目前年产量为 600t。

该法在产物的分离上有一定的困难, 仍产生一些副产品。

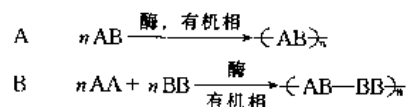
(2) 酶法合成^[11]

酶法合成可降解塑料得益于非水酶学的研究。在有机介质中酶表现了与水溶液中不同的性质, 并有催化一些化学反应的能力。酶对底物高度的专一性, 使聚合过程无副产物生成; 产物容易分离, 酶可回收再利用, 从而降低了成本; 催化反应条件温和, 并能合成传统化学法难以合成的产品, 如具有光学活性的可生物降解塑料等。

酶促合成法已生产出以下几种完全生物降解塑料。

① 聚酯类

a. 利用线性单体的缩合反应: 主要模式为:



A 和 B 各代表一种具有反应性功能基团, 如羟基和羧基、羧基和酰氯等。

Klibanov 利用 *A. niger* 脂肪酶在甲苯中以 1,6-己二醇和 2,5-二溴代丁二酸-(2-氯代乙醇) 酯为单体, 聚合成 (+) 聚己二醇-2,5-二溴代丁二酸酯, 得到生物相容性好的高分子。1988 年 Morrow 利用 Porcine Pancreatic 脂肪酶为催化剂, 乙醚为溶剂, 从消旋性单体得到了反式构象的聚合物 (见图 18.26) 分子量为 700, 光学纯度 95% 以上。

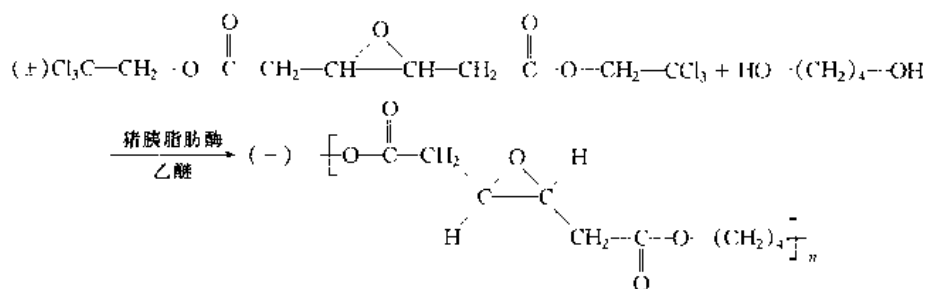


图 18.26 脂肪酶催化合成 (-) poly (butanediol-3,4-epoxy adipate)

Gilboa 则利用反丁烯二酸酯与 1,4-丁二醇为底物, 以 *Candida cylindracea* 酶等 10 种脂肪酶为催化剂, 在四氢呋喃和乙腈中合成全反式构象的聚酯, 具有生物可降解性。Gaonker 用一种新的二酯——双(2,3-丁烷二酮单酯)脂肪酸二酯, 反应活性高, 在酶催化下与一级二醇缩合 (见图 18.27), 得到分子量为 9200 有好的生物相容性的产品。

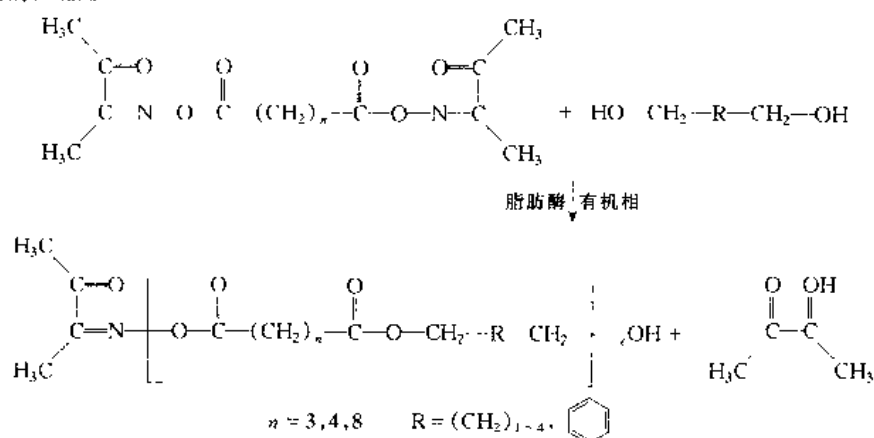
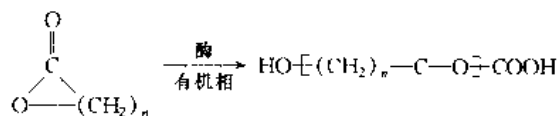


图 18.27 脂肪酶催化双(2,3-丁烷二酮单酯)脂肪酸二酯与一级二醇缩合

b. 用内酯开环聚合反应合成

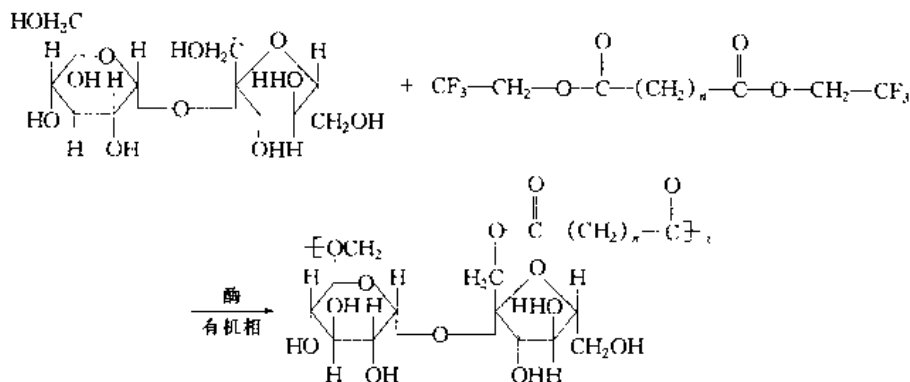


1993 年 Gutman 利用 ϵ -己内酯加上少量甲醇, 以正己烷为溶剂, 在猪胰脂肪酶催化下, 合成了聚己内酯, 聚合度为 10。日本 Kobayashi 用脂肪酶催化 ϵ -己内酯开环聚合, 制得分子量 7000 的高聚物。董桓等利用脂肪酶在 60℃ 下催化 ϵ -己内酯、 β -丁内酯、 ϵ -壬内酯, 合成了分子量达 25000 的聚酯。

总之, 酶促合成聚酯法原料易得, 聚合物有良好的生物降解性, 该法已引起广泛注意。

② 聚糖酯类 糖类衍生物也是天然的可降解产物, 但难达到实用要求。酶法就是在聚酯链上引入糖基, 以增加聚合物可生物降解性能。

主要合成模式如下:



式中糖作为二醇的单位, 如用化学合成聚合, 则需将某些羟基保护起来, 聚合完成, 再去保护, 反应复

杂, 还有异构体生成。用酶法则不需基团保护, 酶优先催化 6 位羟基酯化, 反应条件温和。

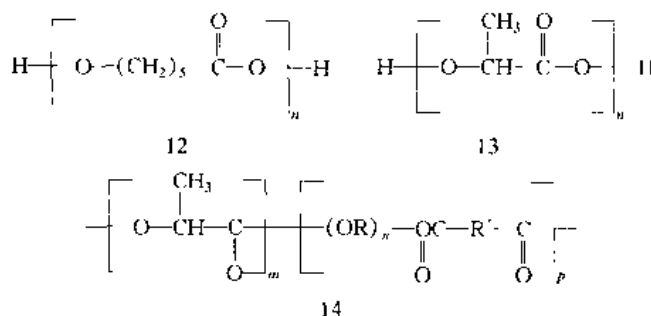
用蛋白酶催化, 以蔗糖为供羟基体, 2,2,2-三氯代乙醇丁二酸酯为酰基供体, 在吡啶中聚合成聚糖酯, 产物聚合度为 30, 水溶性。

(3) 化学合成法

在化学合成材料中, 聚乙烯醇 (PVA) 和聚乙二醇易为生物降解。为此, 人们对脂肪族聚酯进行了研究。脂肪族聚酯可被水解酶分解为小分子, 虽易降解, 但耐热性差, 机械性能下降, 应用受限制。其中聚己内酯 12 (PCL) 应用较广。 ϵ -己内酯经开环聚合, 生成聚己内酯。它是一种热塑性结晶型聚酯, 熔点 80°C , 250°C 开始分解。美国 UCC 公司生产牌号为 Tene 的产品, 已用于外科用品、粘结剂、脱模剂、颜料分散剂和育苗等产品。PCL 中加入 CaCO_3 等填料使其弹性提高, 价格便宜。它与 PHB 共混, 也可制备生物降解塑料。

为提高脂肪族聚酯耐热性差机械性能不佳问题, 可将脂肪族聚酯与芳香族聚酯进行交替共聚。

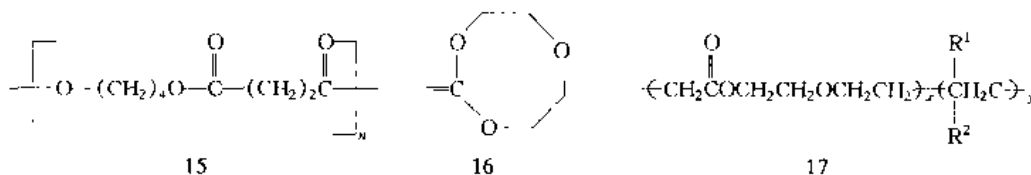
脂肪族聚酯与尼龙进行胺酯的交换反应, 合成聚酰胺酯共聚物 (CPAE)。它熔点高, 抗张强度大, 是一种新型生物降解塑料。由 PCL 与尼龙 12 共聚制得 0.02mm 的薄膜, 透明度高, 抗张强度几乎与 PE 相等。



以发酵制得的 L 乳酸为单体, 可用化学合成成为聚乳酸 13 (PLA)。其熔点为 175°C , 透明度高, 由水分解成小分子, 再经微生物降解, 与自然同化^[12]。日本已有年产 100t 生产装置, 售价 1~3 美元/kg。聚乳酸纤维强度与尼龙和聚酯纤维相同, 已用于妇女内衣与长袜等。

PLA 的缺点是质硬、脆性, 用途受限制。已采用共聚法改进。如日本大油墨化学公司开发 PLA 与脂肪族二羧酸和乙二醇制得的聚酯共聚而合成聚乳酸系降解塑料 14, 改进了抗冲击性与柔软性, 韧性相当于 PP。

由缩聚反应合成高分子量的脂肪族聚酯有了较大的发展, 选择组分不同的二元醇和二元酸, 可合成熔点高的脂肪族聚酯, 如聚琥珀酸丁二醇酯 15 (PBS), 熔点 113°C 。



将有机酯基引入普通塑料聚合物链上是制备生物降解塑料的又一方法。如用 2-亚甲基-1,3,6-氧杂环辛烷 16 (MTC) 与乙烯基单体 (苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和醋酸乙烯等) 进行游离基开环聚合, 制得了分子量为 8400~13500 的共聚物 17, 其中 $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{COOMe}$ 称为 MMA 共聚物, 它不为脂酶分解; 当 $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$ 时, 称为 St 共聚物; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{OCOMe}$, 称为 VAc 共聚物, 可为脂酶分解。

(4) 天然高分子的利用

利用纤维素、木质素和淀粉, 利用动物内的壳聚糖、动物胶、聚氨基葡萄糖以及海藻胶均可制造生物降解塑料。如美国 Warner-Lambert 公司开发的 Novon 是玉米、土豆或山芋等淀粉为原料加入添加剂而制成。已建立年产 4.5 万吨生产装置, 生产注塑级、挤出级等产品, 作成垃圾袋、购物袋、容器内衬, 也用于卫生用品和医药用品的包装。

(5) 天然高分子与合成高分子共混^[13]

近年来开发主要趋向之一是采用天然高分子与合成高分子相共混, 主要有 PHB/PCL、糊化淀粉/PCL、糊化淀粉/PHBV、天然橡胶/PCL 等共混产品。通过共混可提高耐热性, 改良耐水性与降低成本。

Mater-Bi 是由 30%~60% 淀粉与改性 PVA 共混构成的互穿网络结构的高分子合金, 适用于吹膜、挤塑

和发泡成型工艺。

当前世界降解塑料主要研究开发方向之一是光氧化-生物全面降解塑料^[14]。主要开发的品种有美国 Ecoster International 公司开发的 Ecostar plus 母料, Ampact 公司开发的 Polygrade III 和 ADM 公司的 Polyclean 产品。我国也把此类地膜列入重点攻关项目。

18.4.4 降解机理与降解时控性

18.4.4.1 光降解机理

Ecolyte 共聚型光降解塑料将通式 18 的酮结构单元引入聚烯烃骨架中, 其中 R 和 R¹ 分别是烷基和芳基, 改变 R 与 R¹ 基团, 可控制光降解速度。在紫外辐射下发生光化学反应时, Norrish I 型反应使羰基发生自由基分裂, 并形成两个弱自由基, 而不引起高分子链断裂; 而 Norrish II 型反应使分子重排而引起主链断裂, 并形成酮和末端双键, 其降解机理见图 18.28。

硬脂酸铁光氧化降解反应是由生成的 C₁₇H₃₅ 自由基引发, 降解机理见图 18.29。二烷基二硫代氨基甲酸铁光引发剂加入 PE 中, 引起塑料降解的机理见图 18.30。二苯甲酮的光敏机理见图 18.31。

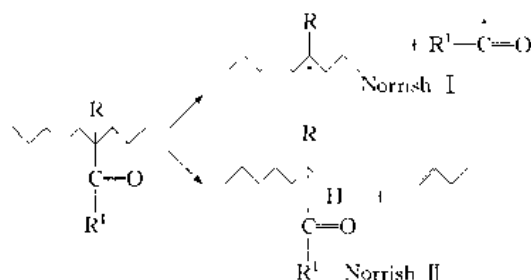


图 18.28 Ecolyte 共聚物光降解机理

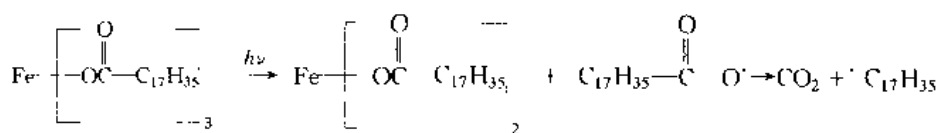


图 18.29 硬脂酸铁光引发作用机理

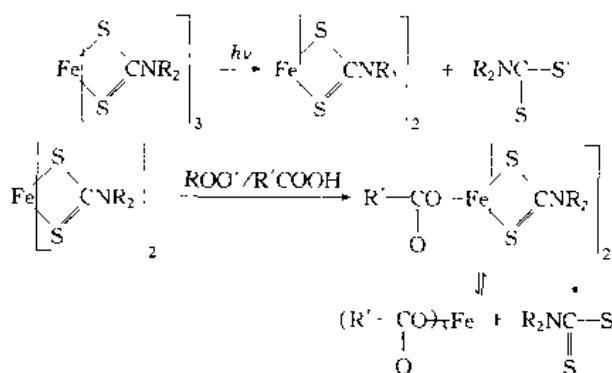


图 18.30 二烷基二硫代氨基甲酸铁的光引发机理

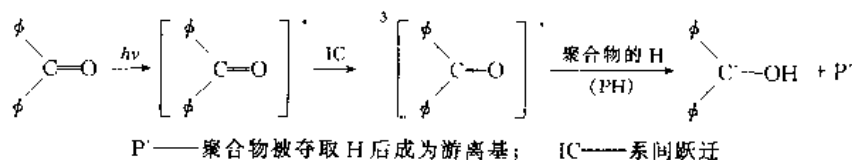


图 18.31 二苯甲酮光敏作用机理

二茂铁及其衍生物光引发聚合物降解机理见图 18.32。紫外光作用下, 二茂铁光降解, 二茂铁与氧生成加合物 $\text{FcH}\cdot\text{O}_2$, 见式 (1); 后者在光作用下形成二茂铁氧离子和高氧阴离子, 见式 (2); 然后, 根据二茂铁浓度不同, 在低浓度时按式 (3) 进行光敏化反应, 而高浓度时按式 (4) 稳定化反应进行。其过程中产生高活泼反应物种对聚合物产生夺氧反应、链增长反应和歧化反应, 引起塑料降解。

18.4.4.2 生物降解机理

生物降解机理是指在微生物 (细菌、霉菌或藻类) 作用下进行降解, 它通过三种方式进行: 生物物理作

用——由生物细胞增长而使塑料组分水解、电离或质子化而发生机械性破坏、分裂成碎片；生物化学作用——微生物对聚合物作用产生新物质（ CH_4 、 CO_2 、 H_2O ）；酶直接作用——被微生物侵蚀部位导致塑料分裂或崩裂。

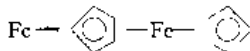
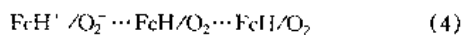
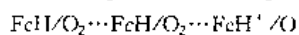
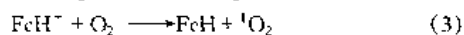
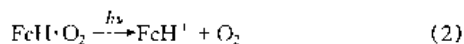
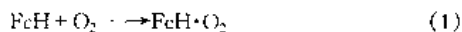


图 18.32 二茂铁及其衍生物光氧化作用机理

18.4.4.3 时控降解

Michel Vert 提出一模型以阐明引发与控制生物降解的过程。聚酯生物降解时，水解导致非晶相侵蚀，这个过程中是由酶的包缠从表面侵蚀，但引发过程是非生物的。在聚醚中，它与不稳定的氢发生进一步反应，生成氢过氧化物（ H_2O_2 ）。具有过渡金属离子的后一种形式是高活性的，它经历光降解作用，得到氢氧自由基，它们本身是氧化的引发剂，这种“鸡尾”自由基以反自由基产生某种形式，在分子中与包缠的分子氧发生连锁反应。它由表面扩散，生成氢过氧化物，最终引起高分子降解，形成可为微生物吸收的羧酸。

表 18.35 总结了某些可降解聚合物的引发过程，并讨论了降解可控制性。由表可见，完全生物降解塑料和光降解塑料及其生物崩壊性塑料，它们引发试剂不同，前者是用酸或碱催化的水解反应；后者主要用过过渡金属离子、紫外光和加热来引发光氧化、热氧化和自氧化反应。但最终产物均为可生物吸收的羧酸。因此，生物降解引发过程中相似的，都是非生物降解性，它们的可生物吸收产物进一步为微生物分解为 CH_4 、 H_2O 和 CO_2 ，达到与自然同化目的。降解可控性十分重要，可根据不同材料采用不同的抑制剂来实现。

表 18.35 时控性生物降解

材料类型	引发试剂	可生物吸收产物	抑制剂（控制）
聚酯，聚酰胺，聚氨酯	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ ，羧酸	羧酸、醇等	结晶度、pH 缓冲剂，水阻隔剂，水清除剂
聚醚	O_2 ($\text{HOO}\cdot$, H_2O_2)	羧酸	抗氧化剂，芳香胺，受阻酚
烃类聚合物 PE、PP、PS、cis-PI 等	O_2 (O_2 , H_2O_2 , ROO^+ , HOO^+ , ROOH) M^+/M^{2+} , $h\nu$, Δ	羧酸、醇等	金属络合剂，UV 稳定剂，过氧化物分解剂，受阻酚
淀粉填充的 PE	与 PE 材料类同	羧酸、糖	与 PE 材料类同

18.4.5 可降解塑料的应用^[15]

可降解塑料中大部分用于包装材料与地膜，以消除当今世界公害之一——“白色污染”。而其中生物降解塑料应用则更广。

生物降解高分子在生物医用领域具有十分重要的应用。例如作为药物载体，由于一般高分子作为药物载体时随着载体中药含量的减少、药物的释放速度亦减小，因此无法保持药物的恒量释放。然而用生物降解性高分子作药物载体时，由于随着药物载体在体内的降解、结构变得疏松、使包含在其内的药物从载体中溶解和扩散出来的速度提高，当正好与由含药量减少所引起的释药速度的减少相一致时，就可以实现药物的长期恒量释放。此外，当用生物降解高分子作为载体的长效药物植入体内，在药物释放完了后也不需要再经手术将其取出，这可以减少用药者的痛苦和麻烦。因此生物降解高分子是抗癌药物、青光眼药物、心脏病药物、高血压药物、止痛药物、避孕药物等需长期服用药物的最理想的载体。目前作为药物载体被广泛研究的生物降解性高分子有聚乳酸、乳酸-己内酯共聚物、乙交酯-丙交酯共聚物、丙交酯-聚醚共聚物和己内酯-聚醚共聚物等脂肪族聚酯类高分子，此外还有海藻酸盐、甲壳素、纤维素衍生物等天然高聚物。

生物降解高分子在生物医用领域的另一重要应用是作为手术材料。如用生物可吸收的聚乳酸、胶朏制成的手术缝合线，可以免除手术后再拆线的痛苦和麻烦。用聚乳酸制成的骨钉、骨固定板、可以在骨折痊愈后不需再行手术取出，从而可大大减轻病人的痛苦，在一定程度上也可缓和医院床位紧张的矛盾，对个人和社

会都具有重要的意义。用生物降解高分子制成胃肠道吻合套,可以改革现行手术中的缝合或吻合过程,从而防止现行手术中经常发生的出血、针孔漏泄、吻合口狭窄和粘连等手术问题,还可大大缩短手术时间。用生物降解可吸收材料作为神经修复和青光眼手术材料的研究亦是国际上近年来竞相研究的重要课题。

对于生物降解高分子,最重要的指标应是生物降解速度。降解速度可通过共聚的方法来进行调节和控制。例如:通过丙交酯同乙交酯共聚、丙交酯同聚醚共聚的方法来调节和控制聚丙交酯的降解速度;通过己内酯同降解速度快的丙交酯共聚,或同亲水性好的聚醚共聚的方法来降低聚己内酯的结晶性和提高亲水性,以提高和控制聚己内酯的降解速度。此外,通过催化剂的选择和聚合条件的控制制备具有一定分子量和一定强度的聚合物,也是研究生物降解高分子的一个重要方面。例如,如今一只进口的聚乳酸骨钉价格高达一千多元人民币,因此解决高分子量聚乳酸的合成方法是聚乳酸研究中的一个重要课题。

成型加工和形状结构的设计是生物降解高分子的功能能否得到充分发挥、能否真正得到应用的重要保证。例如,作为药物载体时剂型的设计就与能否真正实现药物的长期恒速释放有关。此外,作为第四代药物制剂的靶向药物(即导弹药物),就同是否能将高分子载体制成具有一定大小、且粒度分布很小的微粒制备技术有密切关系。利用微球化和微胶囊化的药物制剂可以有效地起到定向治疗的目的,由此不但可以最大程度地发挥药效和减少用药量,而且可最大程度地减小药物对肝、肾的毒副作用。用微粒化的缓释给药体系治疗眼病,正是当前国际国内正在为之努力的目标。例如以己内酯共聚物为载体的匹罗卡品的微粒型(微粒粒径240~320nm)眼药制剂可具有持久的缩瞳作用;用丙交酯-乙交酯共聚物制成包封抗真菌药物氟康唑微粒型眼药制剂进行玻璃体内注射,则对抗增殖性玻璃体视网膜病变具有较好的疗效等等。此外,用生物降解性高分子材料包裹胰岛素制成微胶囊化胰岛素药剂,将是实现口服型胰岛素制剂的关键,这一问题的解决将是糖尿病治疗的重大突破,目前它正成为国内外科学家努力攻关的课题。

参 考 文 献

- 1 黄根龙,化学进展,1998,17(2):215
- 2 黄根龙,王文辉.CN 93 112 635.5.1993
- 3 唐松青,郑炳昌.CN 85 100 494.1992
- 4 Graham S.Acc Chem Res. 1993, 26: 105
- 5 杨惠娣.降解塑料通讯. 1996, 2: 38
- 6 Iwamoto A, et al.Polym Degradation Stability. 1994, 45: 205
- 7 Iwamoto A, et al.J Appl Polym Sci. 1994, 52: 1357
- 8 唐赛珍,杨惠娣.降解塑料通讯. 1993, 2: 8
- 9 Hori Y, et al.Macromolecules. 1993, 26: 5533
- 10 Hori Y, et al.Macromolecules. 1993, 26: 4388
- 11 黄桓,曹淑桂.化学通报. 1997, 3: 8
- 12 Tokiwa Y, et al.Polym Mater Sci Eng. 1990, 63: 742
- 13 杨惠娣.降解塑料通讯. 1995, 1: 41
- 14 邱生鲁.现代精细化工.北京:科学技术文献出版社,1997
- 15 王身国.化学通报. 1997, 2: 45
- 16 刘芳,沈忠耀.化工进展. 1996, (15)6: 19

18.5 超临界流体

18.5.1 概述^[1]

早在1897年,Hannay和Hogarth就已发现超临界状态下压缩气体对于固体的特殊溶解作用。在高于临界点条件下,金属卤化物能分别溶于乙醇或四氯化碳。通过以后的研究发现,具有可变密度、介电常数与溶解效能的高压缩临界流体 C_2H_4 、 CO_2 、 NH_3 、 Cl_2 、 F_2 等,足以作为一种重要的溶剂和反应介质。研究超临界流体理论,对于产物分离、提纯,高压合成氨、甲醇、醋酸、聚乙烯以及羰基合成、费-托合成、高聚物合成都具有重要意义。

超临界流体是指其热力学状态,即温度及压力处于临界点以上的流体。图18.33为 CO_2 的 p - T 相图。图中蒸气压曲线 lg 始于三相点 T_r [$T_r = (216.58 \pm 0.01)K$, $p_r = (5.185 \pm 0.05)bar$] ($1bar = 10^5Pa$),在此点三相共存,三相呈平衡状态。 lg 终于临界点 C ($T_c = 304.20K$, $p_c = 73.858bar$),在图上用虚线标出区域即超临界流体相区,它是一种状态,但又不同于一般气体,是一种高压稠密的气态,有其自身的特点,故称为超临界流体(简称SCF或SF)。图18.34为 CO_2 的密度及介电常数与压力的关系曲线,表18.36为几种流体的传递性质比较。

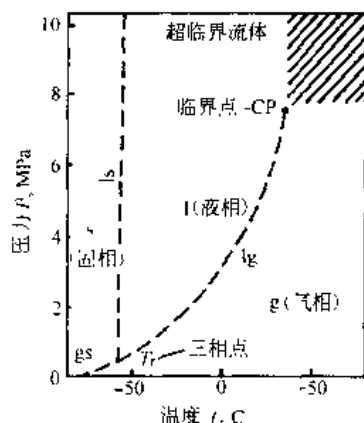
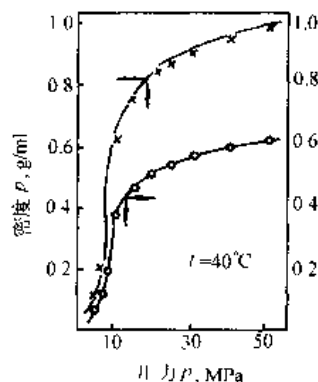
图 18.33 二氧化碳的 p - T 相图

图 18.34 二氧化碳的密度、介电常数与压力的关系

表 18.36 几种流体传递性质的比较

流 体	气 体	超临界流体	液 体
密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1	200 ~ 700	1000
粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	10^{-5}	10^{-7}	5×10^{-10}

由图及表可见, SCF 有以下特点:

- ① 密度与液体相近, 比一般气体大 2 个数量级;
- ② 粘度和扩散系数分别比液体小 1 和大 2 个数量级, 有较好的流动和传递性能;
- ③ 介电常数随压力急剧变化, 介电常数增大, 有利于溶解一些极性物质。

常用的 SCF 为临界温度和压力不太高的物质。表 18.37 列出常用的 SCF 的主要临界特性。

表 18.37 常用超临界流体的临界特性

流体名称	临界温度 K	临界压力 MPa	临界体积 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	临界密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	压缩因子	偏心因子
CO_2	304.2	7.28	94.0	0.468	0.274	0.225
C_2H_4	282.4	4.97	129.0	0.217	0.276	0.085
C_2H_6	305.4	4.82	148.0	0.203	0.285	0.098
C_3H_8	365.0	4.56	226.0	0.186	0.210	0.240
C_3H_6	369.8	4.19	203.0	0.217	0.281	0.152
C_4H_{10}	419.6	3.97	240.0	0.234	0.277	0.187
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	425.2	3.75	255.0	0.228	0.274	0.193
CCl_4	302.0	3.87	180.0	0.580	0.282	0.180
NH_3	405.6	11.13	92.5	0.184	0.242	0.250
NO	180	6.4	58	0.517	0.25	0.607
N_2O	309.6	7.15	97.4	0.452	0.274	0.160
H_2O	647.3	21.76	56	0.322	0.229	0.344

SCF 并非是超级溶剂, 许多有机物在液体溶剂中的溶解度大于在 SCF 中的溶解度。它的主要特点就是它的溶解性能随温度和压力而变化, 改变 SCF 的密度使流体的溶解能力模拟很多种液体溶剂, 见表 18.38 所示^[2]。

人们可以通过研究有机染料对紫外吸收带的溶剂化显色移动来定量研究 SCF 的溶解度, 这些吸收带随密度而移动, 当某一密度的 SCF 的吸收带与普通溶剂中某一染料的吸收带相对应时, 就可以认为 SCF 与普通溶剂具有相同的溶解度。

加入增溶剂 (或称调节剂 modifiers) 可以提高 SCF 中极性和非极性固体的溶解度。增溶剂加入量一般为 5% (体积分数) 或更低, 它们可以是极性物质 (丙酮、甲醇) 或非极性物质 (丙烷、辛烷), CO_2 的极化率较弱, 无偶极矩, 增溶剂可增加 SCF- CO_2 极化, 从而大大提高了溶剂的溶解度。

表 18.38 一些普通溶剂的溶解度参数与 SCF 对比

液 体	溶解度参数 [†]	超临界流体
甲醇	14~15	
	13~14	NH ₃
乙醇	12~13	NO ₂
2-丙醇	11~12	H ₂ S、HBr、HCl
吡啶、二氧杂环	10~11	N ₂ O/CH ₃ SH, Cl ₂ , CH ₃ Cl
苯、氯仿、乙酸乙酯、丙酮	9~10	CH ₂ CHF/(CH ₃) ₂ NH
环己烷、四氯化碳、甲苯	8~9	CH ₃ CHF ₂ , CHF ₃ , Freon, C ₂ H ₄
乙醚、戊烷	7~8	CCl ₂ F ₂ , CClF ₃ , SF ₆ , CO

① 溶解度参数计算公式为：

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_v}{V}} = \sqrt{\frac{\rho(\Delta H_v - RT)}{M}}$$

ΔE_v 为蒸发能； M 为溶质的量； ΔH_v 为蒸发焓； ρ 为密度； V 为摩尔体积。

18.5.2 超临界流体的相行为^[3-5]

二元体系 根据 p - T 图上混合物的临界曲线和三相平衡线，可将其分为六类（见图 18.35）。

第一类 属于这类的有 CO₂-正己烷和 CO₂-苯等。这是最简单的情况，如图 18.35 (a) 及 (b) 所示。其三维的压力-温度-组成 (p - T - X) 图在 p - T 图上的投影由每一纯组分的蒸气压曲线和一条临界曲线组成。

第二类 属于此类的如 CO₂-辛烷，CO₂-十二烷和 CO₂-2-己醇等，如图 18.35 (c) 及 (d) 所示。随着组分互溶度的降低，在液液气 llg 三相线的端点，出现了一条上限临界会溶温度 (UCST) 对压力的曲线，它表征了液液的不溶性。从图中可注意到：在 M 点，通过很小的温度增加或较小的压力降低就可使重组分沉积出来，这正是超临界流体萃取所期望的。

第三类 它包括如 CO₂-十六烷，CO₂-三十烷及 CO₂-水体系等。如图 18.35 (e) 及 (f) 所示。随着组分间作用力和挥发性差别的增加，液液线移至更高的温区，并截断了临界曲线。另外还增加了一条临界曲线，它是由 C_1 点与临界端点，即 llg 线的终点 K 连接而成的。在互溶度更低的情况下，产生了两种气气平衡。

第四类 它包括如 CO₂-硝基苯和乙烷-三十烷等。如图 18.35 (g) 及 (h) 所示。此类中有两条不同的 llg 线。一条与第二类相似，另一条与第三类的类同，只是它与临界曲线相汇合。沿线，两个液相与气相平衡。并在 K 点，气体中富集的液相与气相汇合。这一类中又可细分出另一类，没有 llg 线的情况（如乙烷-乙醇体系）。

第五类 它包括如乙烷-1,4-二氯苯等，如图 18.35 (i) 及 (j) 所示。这最后两类中，固体三相点的温度比 C_1 高。在这类中， S_2lg 线处于比临界曲线低的压力区。

第六类 属于此类的如 CO₂-萘和 CO₂-二苯胺等，如图 18.35 (k) 和 (l) 所示。其 S_2lg 线延伸至较高的压力区，在 U 和 L 临界端点切断临界曲线，在 T_3 温度时，图 18.35 (j) 是适用的，而在 U 和 L 端点之间的温度时，则得图 18.35 (l) 的 p - X 相图，这时不包含 S_2lg 线。在 U 、 L 端点附近，组成对温度和压力极为敏感。被萃物的溶解和析出只需很小的能量。

在以上六类中，都存在如图中 M 点那样的区域，其相行为对温度和压力都极为敏感。因此通过控制压力或温度的变化都可以实现相的分离。以上举例中主要列举。

18.5.3 超临界流体萃取

18.5.3.1 超临界流体萃取的特点^[6-8]

超临界流体萃取（简称 SCFE 或 SFE）是以高密度的超临界流体为萃取剂，萃取所需的组分，然后采用升温、降压或两者兼用和吸收（吸附）等手段将溶剂与所萃取的组分分离，它利用了蒸气压与溶解度的差异，兼有精馏和萃取两种分离功能。这种分离技术有以下特点。

① 具有高密度、低粘度、高介电常数及扩散系数大的特性，有良好的流动和传递性质，可萃取极性物质有较大的萃取容量。

② 其溶解度不仅受压力，而且受温度急剧变化，如图 18.36、图 18.37 所示。可利用温度、压力这两个参数，使萃取组分与溶剂易于分开，从而进行物质的分离。

③ 分离过程中无相变，故能耗较低。

④ 可萃取高沸点、难挥发物质，常用的 CO₂，其临界温度低、无毒、无臭、无公害，很适合于处理热敏性物质及食品和医药产品等。

⑤ 超临界流体萃取涉及高压操作，工艺过程的技术要求高，设备投资费用大，使其工程规模及在工业上的应用受到一定的限制。

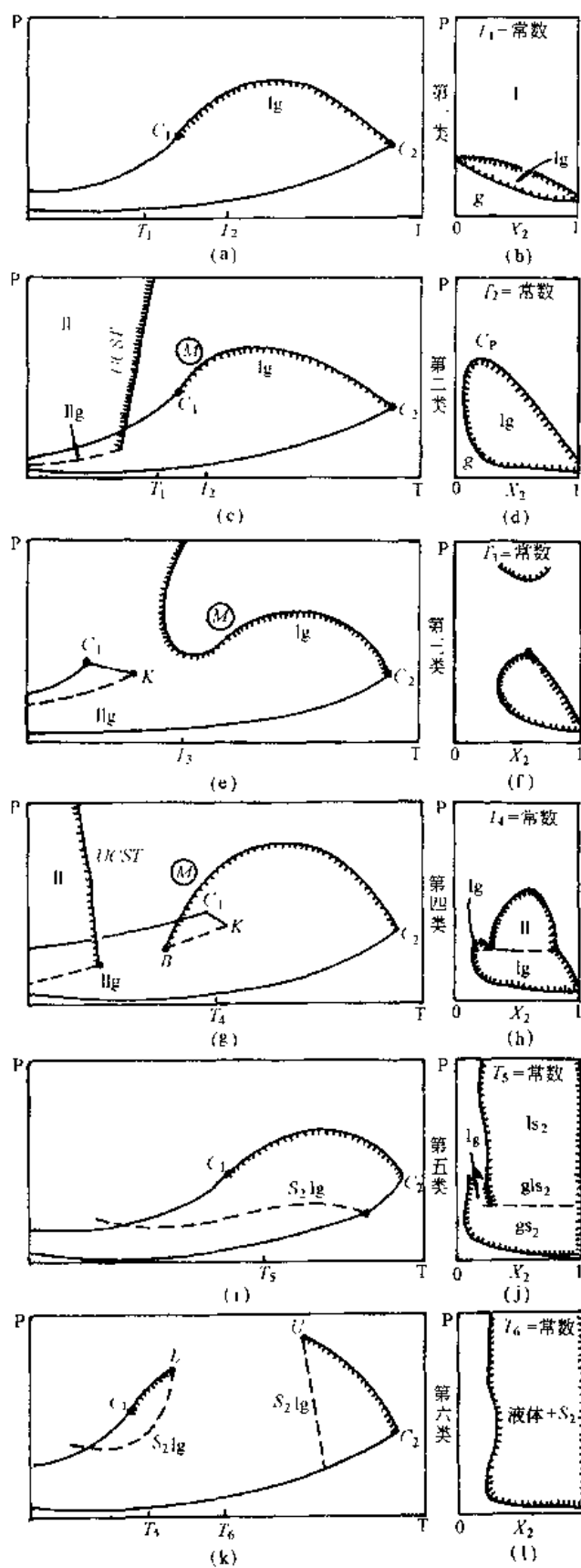


图 18.35 二元体系的描述临界曲线和相边界的 $p-T$ 和 $p-X$ 关系
UCST—上限临界会溶温度

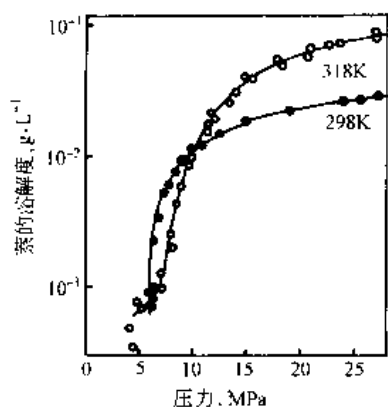


图 18.36 萘在超临界二氧化碳中的溶解度

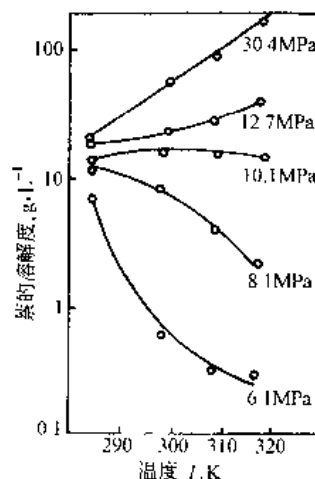


图 18.37 萘在超临界苯乙烯中的溶解度

18.5.3.2 超临界流体萃取的典型流程

典型的 SFE 流程可以分为四类。

① 恒压升温流程 利用不同温度下物质溶解度的差别进行物质的萃取或反萃。所谓恒压是指在萃取器和分离器中流体的压力基本一致。如图 18.38 (a) 所示, 超临界流体在萃取柱中萃取了产物后, 在加热器升温使流体密度减小, 溶解度降低。析出的萃取产物从分离器底部排出。而超临界流体以压缩机加压, 经换热器冷却至适宜的萃取温度, 再去萃取柱循环使用。

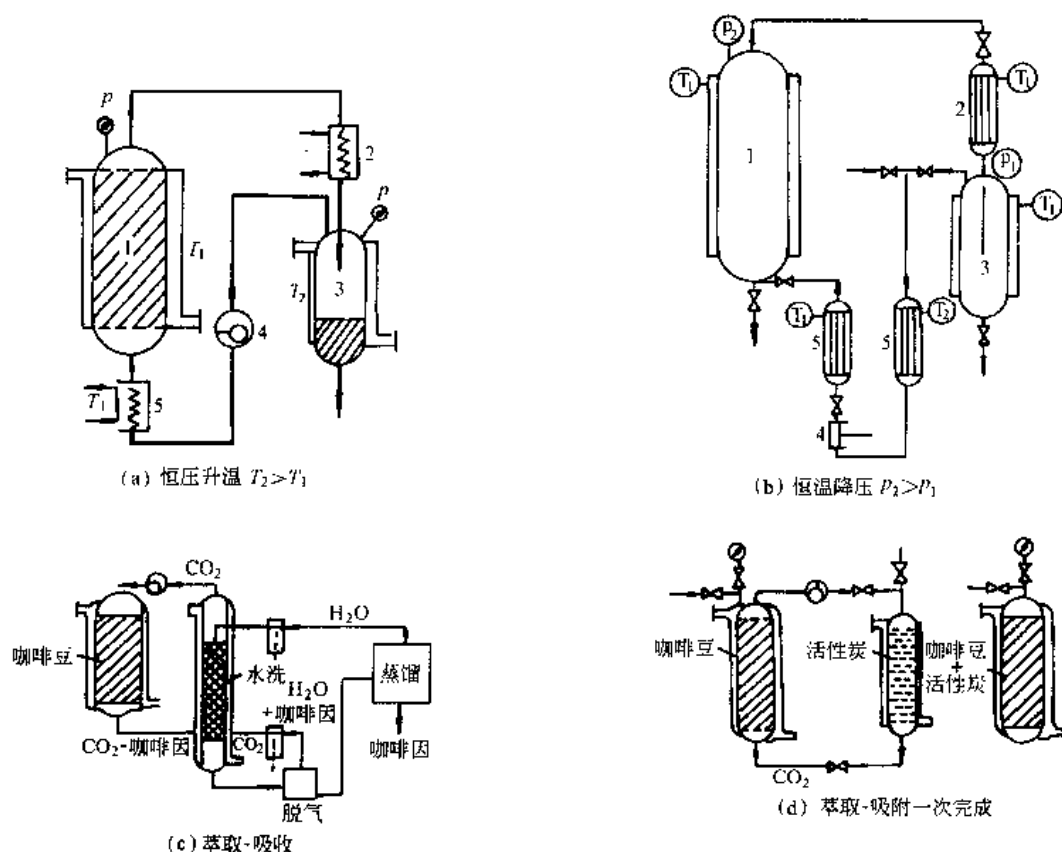


图 18.38 典型的 SFE 工艺流程示意

1—萃取塔; 2—加热器; 3—分离器; 4—压缩机(高压泵); 5—换热器; 6—节流阀

② 恒温降压流程 利用不同压力下超临界流体萃取能力的不同进行物质的萃取或反萃。所谓恒温是指在萃取器和分离器中流体的温度基本相同, 如图 18.38 (b) 所示。负载超临界流体从萃取柱顶部流出后,

在节流阀处膨胀做功, 压力和温度均降低, 再在加热器中加热至萃取温度。压力降低, 溶解度变小, 析出的被萃物从分离器的底部排出, 在换热器中超临界流体冷却并冷凝成液体, 用高压泵升至所规定的萃取压力, 在第二换热器中将流体再次加热至超临界状态及适宜的萃取温度, 进入萃取器再次萃取。

③ 萃取-吸附 (或吸收) 流程 如图 18.38 (b)、(c) 所示, 在此流程中超临界流体的压力和温度基本不变, 利用另一对被萃物有强吸附或吸收作用的介质, 将负载有被萃物的超临界流体的吸附剂 (如图 18.38 (d) 的活性炭) 或吸收剂 (如图 18.38 (c) 的水或其他溶剂) 的作用下把被萃物转入吸附剂或吸收剂中, 超临界流体压缩循环。当吸附剂 (或吸收剂) 饱和后, 切换解吸。图 18.38 (d) 将吸附剂直接置于萃取器中, 此时超临界流体的萃取和吸附一次完成。流体仅起物质转移的媒介作用。当吸附剂饱和和吸附后, 将吸附剂和原料筛分分离, 吸附剂再生。

④ 添加惰性气体流程 由图 18.39 (b) 可见, 超临界流体中添加的惰性气体含量的不同将极大地影响流体的溶解度, 因此利用添加和去除惰性气体的办法, 可实现上述的萃取和反萃以及超临界流体的循环使用。

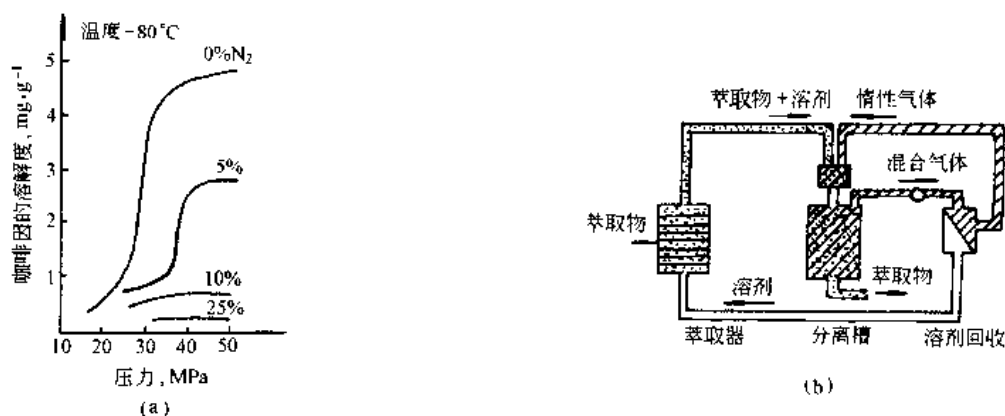


图 18.39 添加循环气体的流程和作用

(a) 不同惰性气体量下压力与溶解度关系; (b) 添加惰性气体的分离流程

⑤ 超临界流体萃取与分离不同组合形式, 见表 18.39。

表 18.39 超临界流体的萃取和分离操作条件*

条件 1	$p_1 > p_c > p_2$ $T_1 > T_c > T_2$	条件 3	$p_1 > p_2 > p_c$ $T_1 \geq T_2 > T_c$
条件 2	$p_1 > p_c > p_2$ $T_1 \geq T_2 > T_c$	条件 4	$p_1 = p_2 > p_c$ $T_1 \leq T_2 > T_c$

* 注有 1 的系萃取操作, 注有 2 的系分离操作。

18.5.4 超临界流体沉析^[9,10]

超临界流体沉析可分为: ①超临界流体作萃取剂萃取, 然后快速膨胀超临界流体溶液的过程 (Rapid Expansion of Supercritical solution, 简称 RESS 过程); ②超临界流体作稀释剂 (抗溶剂) 的过程 (Gas Anti-Solution, 简称为 GAS 过程)。

(1) RESS 过程

RESS 过程是在 SCF 用作萃取分离的基础上拓展的。SCF 萃取结合了液-液萃取 (物质溶解度的差异) 和蒸馏 (物质挥发度的差异) 的特点, 因此不同的温度和压力 (影响物质的饱和蒸汽压和流体的密度) 将影响物质在 SCF 中的溶解度。一般情况下, 非挥发性物质在 SCF 中的溶解度比在相同温度、压力下的理想状态气体中的溶解度大几个到十几个数量级, 因此当溶有非挥发性物质的 SCF 通过特定的方法在极短的时间内 ($10^{-8} \sim 10^{-3}$ s) 快速膨胀至常压甚至真空时, 由于压力的变化导致流体溶解能力发生巨大变化而形成很大的过饱和度, 物质很快沉析。根据 SCF 中溶质的浓度、预膨胀温度、膨胀后的温度、压力、喷嘴结构等条件的变化, 便可按不同要求控制沉析物的形态、颗粒大小和粒度分布范围等。

(2) GAS 过程

当 SCF 与溶剂接触时, 由于溶剂对 SCF 的吸收溶解而使其体积稀释膨胀, 从而改变溶剂的溶解能力。若溶有非挥发性固体的溶液引入 SCF 后, 因溶液体积膨胀而改变溶剂与溶质间的作用力、降低溶剂的溶解能力, 使溶质形成过饱和而沉淀析出。通过过滤或 SCF 携带溶剂可使固体颗粒与溶剂分离。在温度相同

的条件下,压力愈高,溶剂的膨胀程度就愈大,甚至互溶变成单相。温度升高,要达到相同膨胀度所需的压力增高。当压力、温度、溶液初始浓度溶液体积膨胀程度及 SCF 引入速率等条件不同时,会引起过饱和度和产生过饱和度速率的变化,从而影响成核速率和晶核增长以控制沉析物质的颗粒大小、粒度分布等不同要求。

(3) 超临界流体沉析过程的特点

超临界流体沉析与传统方法比较最大的区别是产生过饱和度的方法不同,从而形成自己的特色。快速传递扰动和高过饱和度结合是 RESS 过程的特点,前者导致介质中组分均一,以形成粒度尺寸分布窄的颗粒,后者导致颗粒微细化。膨胀度(过饱和度)易于控制是 GAS 过程的特点之一。GAS 过程适用于某些在 SCF 中难溶或不溶物系的颗粒微细化、均匀化或提纯等不同要求。由于可在近常温条件下进行(例如选用临界温度接近常温的 CO_2 作膨胀剂),因此 GAS 过程常用于热敏性、氧化性、怕撞击物系的颗粒微细化等。另外一个特点是超临界流体沉析可在较短的时间内完成溶液膨胀、溶质沉析和溶剂分离等过程,因而可使某些物系的微粒中心来不及增长而形成“非平衡态”颗粒,也可形成紧密结合的混合物细颗粒。

(4) 影响因素

RESS 和 GAS 过程中影响颗粒形态、大小和粒度分布范围的因素有 SCF 压力、温度、溶质浓度、溶液的膨胀程度及速率、喷嘴结构等。

① 压力与溶质浓度 SCF 压力的变化主要引起物质在 SCF 中的溶解度的变化(RESS 过程)或溶液膨胀程度的变化(GAS 过程)。SCF 沉析过程中溶质浓度对颗粒形态和大小影响较大。

RESS 过程,对溶解度较大的物质沉析得到的颗粒较小。反之,则获得大颗粒粉末。GAS 过程,当溶液初始浓度相同时,溶液膨胀程度越大,沉析后溶液的平衡浓度就越低,形成过饱和度就大,颗粒就小。

② 温度 温度引起 SCF 密度改变,从而影响 SCF 的溶解能力。此外,在 RESS 过程中,预膨胀温度升高时,析出颗粒较大。GAS 过程中,升高温度时,要达到相同膨胀度所需的压力增加。

③ 喷嘴结构 一般认为喷嘴的长径比(L/D)越大,沉析的颗粒越细。

④ 溶液的膨胀速率 RESS 过程中溶液几乎在瞬间完成膨胀($10^{-8} \sim 10^{-5}\text{s}$)。GAS 过程中,溶液膨胀快慢将影响沉析颗粒的大小和粒度分布。

18.5.5 超临界流体的应用

18.5.5.1 香料工业

CO_2 可用来从啤酒花、紫丁香、柠檬皮、黑胡椒、杏仁、肉豆蔻、地辣椒、薄荷叶、春黄菊花、生咖啡、向日葵籽、芝麻等中提取调味剂或香料,脱去萜二烯、甘油酯等。植物碱有较强极性基团如羟基,因此用 N_2O 可比用 CO_2 获得更好的萃取效果。

SCF- CO_2 用于萃取香料领域见表 18.40。

SCF- CO_2 萃取天然香料工业化成果见表 18.41。

表 18.40 超临界萃取的应用领域

鲜花类	天然香料 食用香料	其他	药物成分	鲜花类	天然香料 食用香料	其他	药物成分
茉莉花	杏仁生姜	柑 橘	羟乙氧甲鸟嘌呤	春黄菊花	啤酒花迷迭	莲香脂	环孢多肽 A
西洋丁香	黑胡椒当归	檀 香 木	抗抑郁剂	薰衣草花	多香果	刺柏果	中性或酸性药物
玫瑰花	小茴香薄荷	甜橙皮	精神病药物				

表 18.41 天然香料超临界 CO_2 萃取工业化成果^[11]

国别	公司	设备规模	萃取对象	投产时间, 年	国别	公司	设备规模	萃取对象	投产时间, 年
法国	法伊查	100L×4	天然香料	1981	日本	YASUMA	100L×2	辣椒色素	1982
德国	SKW	5000t/a	天然香料	1982	日本	富士香料	200L×1	烟 草	1984
英国	弗尔吨	500L×3	天然香料	1982	美国	SCF	1000L×2	调 味 品	1988
德国	FLAVE	1000kg/d	天然香料	1982	日本	长谷川	300L×1	天然香料	1989

18.5.5.2 制备超微粒子^[12~14]

(1) 制备细粒高分子聚合物

均匀的微球高分子用作气相色谱填料性能优异;采用机械粉碎法制聚合物其颗粒大小和外形不均匀,作填料时性能不稳定。采用 SCF 沉析法可按需制备出不同颗粒大小与形态的高聚物颗粒,见表 18.42。

表 18.42 SCF 沉析在聚合物方面应用举例

溶质-溶剂	温度 ℃	压力 MPa	预膨胀温度 ℃	产品颗粒形态
聚苯乙烯-戊烷	200	17.0	350	20μm 直径的球粒
聚苯乙烯-戊烷	200	17.0	200	1μm 直径、100~1000μm 长的细丝
聚丙烯-戊烷	225	17.0	200~400	1μm 直径、100~1000μm 长的细丝或 0.5~1.0μm 颗粒
聚甲基丙烯酸甲酯-戊烷	125	17.0	150	由约 0.5μm 直径的小球组成的附聚块
聚甲基内烯酸甲酯-戊烷	125	17.0	125~300	1μm 直径、100~1000μm 长的细丝或 0.5~1.0μm 颗粒
聚氯乙烯, KI-乙醇	250	17.0	350	7μm 直径的球形颗粒
聚己酸内酯-CO ₂	40	41.4	80	<0.5μm 直径的球形颗粒
聚乳酸-CO ₂ , 丙酮	55	23	120	<10μm 的球形和非球形颗粒共存
聚乳酸-CO ₂ , 丙酮	55	25	70~80	4~10μm 球形或不规则颗粒
聚苯乙烯-CO ₂	40	14.8	—	10~50μm 微粒组成的附聚块
聚苯乙烯-CO ₂	40	8.2	—	形成薄膜

(2) 制备细颗粒的无机物或陶瓷材料

无机物或陶瓷材料在烧结过程中由多孔材料变成机械强度大、结构致密的陶瓷时, 纯而细的颗粒可降低烧结温度和助剂的消耗。SCF 沉析制备无机物或陶瓷材料细颗粒应用见表 18.43。

表 18.43 SCF 沉析在无机物、陶瓷材料方面应用举例

溶质-溶剂	温度 ℃	压力 MPa	预膨胀温度 ℃	产品颗粒形态
SiO ₂ -H ₂ O	260	58.0	450	>1.0μm 薄膜
SiO ₂ -H ₂ O	300	59.0	470	0.1~0.5μm 直径球形颗粒
GeO ₂ -H ₂ O	25	58.0	475	5μm 附聚块
GeO ₂ -H ₂ O	25	58.0	445	0.5~1.3μm 直径球状颗粒
SiO ₂ , KI-H ₂ O	385	58.0	500	20μm 附聚块
聚碳化硅烷-戊烷	—	10.2	375	1μm 直径、80~160μm 长的细丝
聚碳化硅烷-戊烷	—	23.8	250	<0.1μm 颗粒
Al ₂ O ₃ -H ₂ O	500	30.0	500	5min 后得 10~100nm 颗粒
Al ₂ O ₃ -H ₂ O	500	30.0	500	8h 后得厚 50nm 的膜

(3) 细颗粒含能材料

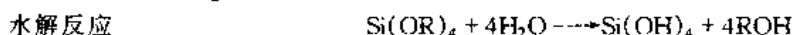
对怕碰撞、摩擦的含能材料颗粒微细化, 用机械法不适宜。用 SCF-CO₂ 在近常温下, GAS 膨胀丙酮-RDX (环三亚甲基三硝胺, 黑索今) 溶液制得无空腔的 RDX 细颗粒, 其性能满足了不同混合炸药对 RDX 粒度大小的要求。

(4) 气凝胶^[15]

气凝胶是由胶体粒子与高聚物分子相互聚结构成纳米多孔网络结构, 并在孔隙中充满气态分散介质的一种高分散固态材料, 其孔隙率可达 80%~99.8%, 孔洞尺寸一般在 1~100nm 之间, 密度变化范围可达 3~600kg·m⁻³。气凝胶有优良特性和广阔的应用前景。

气凝胶制备方法有两个过程:

(a) 溶胶-凝胶过程, 即由金属有机化合物为母体, 在一定条件下通过水解-缩聚反应形成具有空间网络结构的醇凝胶。以 SiO₂ 醇凝胶制备为例:



最终生成以硅氧链 —Si—O—Si— 为主体的聚合物并形成具有空间网络结构的醇凝胶。

(b) 超临界干燥 醇凝胶内存在大量的溶剂 (醇、水和催化剂), 要得到气凝胶, 必去其溶剂。常规干燥方法由于气液界面张力存在会使凝胶的体积逐步收缩、开裂, 而在 SCF 干燥中, 用于干燥分质替换溶剂, 然后控制压力与温度, 使其处于干燥介质的临界条件, 此时气液界面消失, 表面张力不复存在, 在 SCF 干燥过程中不会开裂与收缩。

气凝胶已应用以下几个方面。

① 高能粒子探测器 已用它作为切伦科夫探测器中的介质材料, 用来探测高能粒子的质量与能量。

② 隔热材料 SiO_2 气凝胶具有高度透光率并能有效阻止环境温度的热辐射, 因此用作太阳能集热器中的透明隔热材料。目前正在开发 SiO_2 气凝胶窗, 它将有广阔的市场。

③ 声阻抗耦合材料 SiO_2 气凝胶纵向声传播速率极低, 而声阻抗随密度变化范围大, 是理想的声阻抗耦合材料。

④ 催化剂和催化剂载体 气凝胶比表面高, 且孔洞又与外界相通, 因此它是很好的吸附剂, 并具有优良的催化性能。它作为催化剂载体有时能起到极其良好的作用。例如 SiO_2 气凝胶或 Al_2O_3 气凝胶载以 Fe_2O_3 后所形成的催化剂, 在 Fischer-Tropsch 法合成烷烃反应中的催化活性是普通 Fe_2O_3 催化剂活性的 2~3 倍^[21]。气凝胶用作催化剂, 其性能更为优越, 例如 TiO_2 气凝胶用作光催化剂时, 在紫外光照射下, 水环境中水杨酸的光降解反应速率约为德固萨 (Degussa) TiO_2 粉末为催化剂时的 10 倍^[22]。目前气凝胶作为催化剂或催化剂载体方面的研究也得到了发展。气凝胶还是性能优良的吸附剂, 例如 $\text{CaO}/\text{MgO}/\text{SiO}_2$ 气凝胶被用作室温气体捕获剂, 吸附燃气中 CO_2 、 SO_2 气体, 这方面研究对人类如何防止自身生存环境——大气层产生温室效应具有深远意义。此外, 气凝胶也可用作微电子工业中的气体过滤器。

⑤ 在电学方面的应用 气凝胶的介电常数极低 ($1 < \epsilon < 2$) 且连续可调, 因此可望用于高速运算的大规模集成电路的衬底材料。

碳气凝胶具有网络互联、开口纳米结构, 其导电性能极其独特, 因此被用作电化学分析中的电极材料。Wang J 等研究结果表明, 由碳气凝胶合成的电极用于微量金属定量分析时, 其最小检测量可达 $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。碳气凝胶已被用来制造高效高能气电容器, 这种气电容器实际上是一种以碳气凝胶为电极的高功率密度、高能量密度电化学双层电容器, 它的比电容高达 $4 \times 10^4 \text{F}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。碳气凝胶可望制成贮电容量大、电导率高、体积小、充放电能力强、可重复多次使用的新型高效可充电电池^[25]。此外, 碳气凝胶还具有光电导性, 因此被用作细网光电管中的数字指示装置, 用来计数单光子的可行性研究也得到了进行。

⑥ 在基础研究方面的应用 由于气凝胶结构可控, 因此它是研究分形结构动力学的最佳材料。通过控制制备条件制备出的具有不同分形特性的气凝胶可用来验证描述分形物质物理性质的理论。

18.5.5.3 金属的萃取^[16]

大多数 $\text{SCF}\text{-CO}_2$ 是用于从样品中除去弱极性的不需要的有机物。近来研究方向之一是从溶液中或混合物中选择性分离出某些金属离子。这种技术需要含有络合物的 SCF , 这种络合物不仅能溶于 SCF , 而且与溶液中的金属络合, 进行电性中和, 使之溶解在 SCF 中。已发现配体氟化有利于提高在 SCF 中的溶解度, 在 $\text{SCF}\text{-CO}_2$ 中氟化的配体金属络合物比未氟化高出 2~3 数量级 (见表 18.44)。

表 18.44 氟化 (FDDC) 和非氟化 (DDC) 金属二乙基二硫代氨基甲酸盐在 $\text{SCF}\text{-CO}_2$ 中溶解度
(50°C , $1.013 \times 10^7 \text{Pa}$)

金属螯合物	溶解度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	金属螯合物	溶解度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
$\text{Na}(\text{FDIX})$	$(4.7 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$\text{Co}(\text{FDIX})_3$	$(8.0 \pm 0.6) \times 10^{-4}$
$\text{Na}(\text{DDC})$	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$\text{Co}(\text{DDC})_3$	$(2.4 \pm 0.4) \times 10^{-6}$
$\text{Cu}(\text{FDDC})_2$	$(9.1 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$\text{Bi}(\text{FCCD})_3$	$< 10^{-7}$
$\text{Cu}(\text{DIX})_2$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$\text{Bi}(\text{DDC})_3$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-6}$
$\text{Ni}(\text{FDDC})_2$	$(7.2 \pm 1.0) \times 10^{-4}$	$\text{Bi}(\text{FDDC})_3$	$(7.3 \pm 1.0) \times 10^{-4}$
$\text{Ni}(\text{DDC})_2$	$(8.5 \pm 1.0) \times 10^{-7}$	$\text{Bi}(\text{DIX})_3$	$(9.0 \pm 0.6) \times 10^{-6}$

这方面的研究将有助于从样品中提取镧系和铜系元素, 也可分离 Hg , 这一技术可用于废水处理与环境净化。

18.5.5.4 医药工业^[17]

医药工业中, 广泛涉及到从动、植物中提取有效药用成分、药用成分分析及粗品的浓缩精制等, 特别是生化新药不断涌现, 它的提纯、干燥、造粒、制缓释药丸等都给化工行业提出了新的问题。 SCF 技术因不含有害溶剂、操作条件温和不至于使生物活性物质失活、变性, 因此, SCF 技术已广泛用于医药工业。

(1) 提取医用药物

德国 Stahl 报道了生物碱、鸦片、甘油脂、春黄菊油以及从菊花板中获得除虫菊等的 SCF 萃取工艺。Janicát 用 $\text{SCF}\text{-CO}_2$ 加极性调剂 $\text{CO}_2\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ [70:24:6 (质量比)] 在 45°C 、20MPa 下, 从罂粟茎中提取 5 种生物碱。Li 用 CO_2 提出了 7 种甾体化合物。也有人从紫花苜蓿叶、西红柿、海藻中提取胡萝卜素的报道。

(2) 中药西制

中药服用方法是加水煎熬,取液叶口服。这种方法不方便。加热会使热敏性成分破坏,疗效降低,因此,必须中药西制。用 SCF-CO₂ 是一个十分有效的方法。

(3) EPA 和 DHA 的提取

多烯不饱和脂肪酸具有很高的医用价值和营养价值。如二十碳五烯酸 (EPA) 和二十二碳六烯酸 (DHA), 它们存在鱼油中, 在沙丁鱼中 EPA 最多, 而鳕鱼、金枪鱼中 DHA 较多, 尤其眼窝中 DHA 含量高达 30%, EPA 可抑制血小板凝结, 降低血脂, 防止或延迟血栓形成, 预防和治疗动脉硬化、糖尿病和脂肪肝等。DHA 可降低乳腺癌、大肠癌和肺癌的发病率, 保证婴儿、幼儿神经系统和感觉器官的正常发育, 以及功能完善有重要意义。同时它有增强神经的信息传递、增强思维、提高学习和记忆能力。

用传统的分离方法都会产生聚合、降解、氧化、异构化, 并引起溶剂的污染。用 SCF 萃取可获 90% 以上的 EPA 和 DHA。

(4) 生化药物的提纯、干燥与造粒^[18]

传统的生化药物的提纯、干燥与造粒方法有喷雾干燥、研磨、冻干等, 这些方法对于热敏性、易变性的生化药物来说, 存在着较大的弱点。喷雾干燥产生的颗粒粒径可在 5 μ m 以下, 但由于高温, 在干燥过程中, 生物活性物质 (如蛋白质) 容易失活, 致使产品质量下降; 研磨过程产生的颗粒在 10~50 μ m 之间, 粒径分布较宽, 并且使蛋白质变性; 虽然能流磨 (Fluid Energy Grinding) 可产生粒径范围为 1~10 μ m 的微粒, 但是此过程需要使用高速压缩流体, 而使蛋白质带电。另外, 此法对硬且易碎材料有效, 对松软的蛋白质并不理想; 冻干过程可产生理想的粒径范围, 但粒径分布宽, 而且会使部分蛋白质变性。还有一种方法可使药物从水溶液沉淀出来, 那就是使用有机反萃剂, 诸如乙醇、丙酮等。不过, 有机溶剂易使蛋白质变性, 且粒径不易控制, 需要进一步的干燥步骤去除残留溶剂。近年来, 深受各国高度重视的生物技术发展十分迅速, 并已首先在医药工业中显露锋芒, 目前, 已有 19 种自然界中含量极微, 难以获得的活性因子推向工业生产与临床应用, 正在临床试验, 不久将被有关各国政府批准上市的还有近 20 种, 处于实验阶段的品种更多。据此, 开发一些新型的生物药物的提纯、干燥与造粒技术显得非常重要。

超临界流体技术因其流程简单, 无溶剂残余, 产生的颗粒粒径小且分布均匀 (1~5 μ m) 等优点很具吸引力, 至今, 有文献报道的运用超临界流体进行生物药品提纯、干燥与造粒的过程主要有 GAS 方法和 RESS 方法, 如表 18.45、表 18.46 所示。

表 18.45 GAS 应用举例

萃取物	溶 剂	反萃剂	备 注
β -胡萝卜素	甲苯	CO ₂	研究了二元、三元体系相平衡, 并用 PR 方程关联实验数据
过氧化氢酶	90% 乙醇 + 10% 水	CO ₂	汽化条件: 35℃, 8MPa
L-聚乳酸	二氯甲烷	CO ₂	
聚苯乙烯	甲苯	CO ₂	聚苯乙烯的甲苯溶液浓度低于 3.5%
胰岛素	DMSO	CO ₂	
聚苯乙烯	甲苯	CO ₂	讨论了溶液浓度、操作条件对生成颗粒形状的影响
聚乙烯	1-己烯	乙烯	多级反萃分离塔模拟

表 18.46 RESS 过程应用举例

溶 质	超临界流体	备 注
L-聚乳酸酯	CO ₂ -CHClF ₂	溶解度测定, 用一维溶剂膨胀模型分析实验结果, 研究了 L-聚乳酸与酯共沉淀过程
类固醇	CO ₂	
水杨酸	CO ₂	溶解度测定, 并用 PR 方程关联实验结果, 研究了操作条件对颗粒形状的影响
胡萝卜素	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	超临界 CO ₂ 与 β -胡萝卜素发生反应
DL-PLA	CO ₂ -CH ₂ Cl ₂	形成的微粒粒径在 100 μ m
clonidine hydrochloride		
L-PLA, PGA	CO ₂ , CO ₂ -丙酮, CClF ₃	溶解度测定与造粒过程研究
DL-PLA		

具有生理活性的药物或蛋白质有时需制成微细颗粒以保证其有效性; 1~5 μ m 的细颗粒药物用于口服、

肌肉或皮下注射比较理想；另外在药物细颗粒的表面包上一层高分子聚合物膜，则药物的释放可通过膜的扩散或降解来控制。SCF 沉析在这方面的初步应用取得了较好的结果。Yeo 等用 SCF-CO₂ 通过 GAS 过程膨胀二甲基亚砜-胰岛素溶液，沉析制备的颗粒 90% 小于 4 μ m、10% 小于 1 μ m，白鼠体内平行试验结果表明，GAS 沉析制备的胰岛素细颗粒的活性与沉析前比较没有改变，而采用其他的方法（如喷雾干燥、冷冻脱水）制备的颗粒其活性都有所下降。聚乳酸（DL-PLA）为可被生物降解的聚合物，Debenedetti 等，用 SCF-CO₂ 通过 RESS 过程获得约 10 μ m 的细颗粒，使聚乳酸包裹在降血脂药洛伐他汀（Lovastatin）的表面，并且可调节洛伐他汀在颗粒中的含量。用 SCF-CO₂ 通过 GAS 过程膨胀二甲基亚砜-胆红素溶液，沉析的产品纯度大于 90%，颗粒微细。

(5) 医药品分析

已见报道的有从膏药中萃取抗组织胺、从动物食物中提取药剂及维生素、分析动物组织中所含药剂及药剂残余物、分析血浆中的药品及其代谢物含量。Masuda 等使用在线 SFE 与超临界色谱结合测定疏水软膏中可溶维生素。另外，SFE 在当前制药行业中感兴趣的类固醇样品方面也很有潜力，Dean 等使用了两套不同的 SFE 系统从片剂中萃取甲地孕酮乙酸盐。一套是由计算机控制的 Hewlett-Packard HP7680A 系统；另一套配有双往复泵的 Jasco-SFE 系统，前者可完全回收被分析物，而后者易于失去被分析物。还将 SFE 的结果与 USP（United States Pharmacopeia）的特定分析方法进行了比较，总体而言，USP 方法更精确，其相对标准误差 RSD（1.8%）小于 SFE 的 RSD（3.1%）。另外也考察了夹带剂在 SFE 中的作用，结果表明，在超临界流体中添加夹带剂有助于 RSD 的减小。然而在提取强极性组分时，使用夹带剂并不是总能获得理想的结果。因此，Messer 等提出反向分析型 SFE 技术，与传统 SFE 的不同之处在于，被萃取的对象是基质（matrix），而不是被分析物（analyte）。作者以 CO₂ 作萃取剂，并加入 2% 甲醇作增溶剂（modifier），从 5% 开糖环鸟苷软膏中分离出羟乙氧甲鸟嘌呤（抗病毒药），其为极性水溶性物质，不溶于 2% 甲醇-CO₂ 体系，但软膏在此体系中有很好的溶解度，100mg 软膏经 20min 萃取之后，被分析物的收率 99%，相对标准误差为 5.3%。

分析型超临界流体萃取技术与气相色谱、气相色谱/质谱仪联用还可分析中药中的化学成分。马熙中等用自行设计的 SCF 装置分析了乳香、没药的化学成分，考察了压力对萃取产物分布的影响。保持萃取温度为 50℃、压力为 6MPa 时，乳香萃取物中主要成分是乙酸辛酯和辛醇，当压力升至 20MPa 时，产物中主要成分是乳香醇和乙酸乳香醇酯，乙酸辛酯仅占 3% 左右。并认为，在较低的操作压力下，可用 SFE 研究中药中挥发性组分的化学成分。

表 18.47 列出了近年来超临界流体技术在药品分析中的应用实例。

表 18.47 超临界流体技术在药品分析中的应用

被分析物	基 质	萃取剂	增溶剂	说 明
挥发性组分	乳香，没药	CO ₂		SFE 有更强的溶解大分子，特别是含氧化合物的能力
羟乙氧甲鸟嘌呤	软膏	CO ₂	甲醇	被萃取对象为基质
非洛地平（治疗高血压）	药片	CO ₂	甲醇	超临界色谱与电子捕获及紫外吸收检测器联用
抗抑郁剂		CO ₂		考察温度、压力、调节剂浓度对选择性的影响
治疗精神病药物		CO ₂	甲醇	
甲地孕酮乙酸盐药物	片剂	CO ₂	甲醇	
中性或酸性药物	食物	N ₂ O, CO ₂	甲醇，乙腈	比较两种萃取剂的效果
环孢多肽 A	血浆			与液-液萃取比较
环孢多肽 A	血液	CO ₂	—	灵敏度不能满足临床监测
磺胺二甲嘧啶	奶粉	CO ₂	—	
甲苯凡林 （平滑肌松弛药）	狗血浆	CO ₂	—	对 6~60ng 药物/ml 样品误差小于 15%

18.5.5.5 高分子合成^[19,20]

因超临界 CO₂ 表现出的良好的溶解能力，故在高分子材料合成中作为传统有机溶剂的替代品，特别在聚合物的绿色合成中得到广泛的重视，1992 年 Desimone 在 Science 上首次报道了用超临界 CO₂ 作溶剂，AIBN 为引发剂，进行 1,1-二氢全氟代辛基丙烯酸酯的自由基均聚，得到了分子量达 27 万的聚合物，开创了超临界 CO₂ 高分子合成，在此之后超临界聚合体系不断丰富，如何使反应体系很好地分散在超临界 CO₂ 介质中是合成步骤中的关键，放以 CO₂ 为介质时，要求反应物必须对其表现出一定的亲和性，但一般的有

机化合物大多是亲脂或憎 CO_2 的, 研究表明 CO_2 对氟碳、氟醚和硅醚等化合物表现出极大的亲合性, 这些化合物的存在可有效地促进其他有机物在 CO_2 中的溶解, 故为了使超临界 CO_2 具有更广泛的应用领域, 往往向体系中加入一定量的增溶剂, 好的共增剂分子结构上既要有亲脂基团, 又要有亲 CO_2 基团, 而使化合物有良好 CO_2 亲合性的有效方法是在溶剂的分子骨架上接上有氟烷基的侧链, Desimone 用超临界合成的方法得到了一种氟链修饰的增溶剂 poly-FOA, 之后用该增溶剂使 MMA 单体与超临界 CO_2 形成很好的多相分散体系, 进行多相分散聚合, 得到了粒子尺寸为微米级且分散度很小的 PMMA 粒子, 转化率达到 98%。

到目前为止, 以超临界 CO_2 为介质而进行的高分子合成已有自由基聚合、阳离子聚合机制, 同时聚合方法也多样化, 有溶液聚合、沉淀聚合、分散聚合与反相乳液聚合等, 表 18.48 列出了一些体系。

表 18.48 超临界 CO_2 中的聚合反应

单 体	引发剂	聚合方法	温度, $^{\circ}\text{C}$	压力, bar*	分子量 $\times 10^3$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	分子量分布 M_w/W_n
四氟乙烯	AIBN	调聚反应	68	345	0.67~0.96	1.4~1.6
偏二氯乙烯	AIBN	调聚反应	60	280~340	0.58~0.61	1.04~1.05
MMA	AIBN	分散聚合	65	204	77~321	2.1~2.9
丙烯酸酯	AIBN	反相乳液	60	345	4920~7090	—
丙烯酸	AIBN	沉淀聚合	62	125~345	144~149	3.8~3.9
乙烯醚类	EtAlCl_2	沉淀聚合	40~60	345	7~152	1.8~4.0
环醚类	$\text{BF}_3\text{-THF}$	沉淀聚合	-10	290	7~8	1.6~2.7
苯乙烯	SnCl_4	阳离子	100	240	4	—
正冰片	$\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{tos})$	开环聚合	65	300	20	1.2
BEMO	BF_3THF	阳离子	100	115~300	14	—
1,1-二氯全氟辛基丙烯酸酯	AIBN	溶液聚合	60	207	270	—

* 1bar = 10^5Pa 。

18.5.5.6 SCF- CO_2 中的化学反应

SCF- CO_2 作反应介质有以下几个特点: ①它无毒、价格便宜、不燃烧、对环境安全; ②它的一些性质, 如密度、介电常数、粘度、电导率和溶解能力均可通过改变温度与压力连续调节, 以适应不同反应条件的需要; ③它具有高扩散系数、对气体可溶和优良的传热特性, 因而对某些在液体介质中由于严重传质控制或某些气体介质中较低的反应物溶解而不可行的反应, 可在 SCF- CO_2 中进行; ④通过改变压力可分离产物, 大大提高产物的时空收率。因此 SCF- CO_2 用于化学反应是十分有前途的。

(1) 酯化反应^[20,21]

关于超临界流体中酶催化的酯基转移、酯交换、脂肪酸的酯化和脂肪酯的水解已有许多报道, 然而, 有关超临界介质中平衡反应的化学研究还很少。酸和醇的酯化是一种用传统方法广泛研究过的可逆反应, 为了使平衡向生成酯的方向移动, 通常使一种反应物过量 (常为醇), 这是一既经济又有效的方法, 有时也采用移去产物中某一组分的方法。许多均相和多相催化剂已对这些反应试验过, 多相酯化还可利用离子交换对酯催化剂得以改善, 这些催化剂用起来方便不腐蚀设备, 且易分离, 但在时空收率上还不十分令人满意。

Corinne Vieville 等基于超临界 CO_2 的许多优点, 曾用 *p*-TSA (对甲苯磺酸) 和离子交换树脂 K2411 作为油酸和甲醇酯化反应的催化剂, 结果发现, 在超临界 CO_2 介质中它们的催化效果良好, 在用 *p*-TSA 作催化剂时由于一方面 SCF- CO_2 对催化剂和反应物的高度可溶性, 反应在一均相中进行, 克服了扩散和传质的影响。另一方面甲基酯在 CO_2 中的溶解度比油酸的要高, 故反应平衡向生成酯方向移动, 总的结果是反应完成时间短、产率高。不过, 用离子交换树脂 K2411 作催化剂时反应仍属多相反应, 反应受外扩散和产物的脱附速率的影响, 但当超临界 CO_2 压力较高时, 这些影响可以得到抑制。

(2) 自由基反应^[23]

近来许多研究报道自由基溴化, 在 SCF- CO_2 中能比在常规溶剂中相应反应更好的结果。在 SCF- CO_2 中, 甲苯的溴化反应, 先通过 -蓝宝石光化引发, 可以得到 74% 的苄基溴化物和 11% 的 4-溴甲苯。乙基苯的溴化得到 1-溴-1-苯基乙烷, 产率 95%。

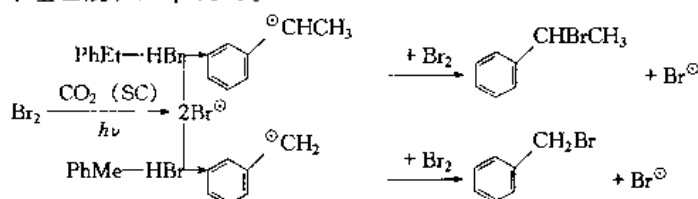


表 18.50 超临界 CO₂ 中的酶催化反应^[29]

反应类型	底 物	酶	T, °C	p, MPa	转化率, %
酯化	油酸 + 乙醇	毛霉脂肪酶	40	13.6	—
酯化	油酸 + 乙醇	毛霉脂肪酶	40	13	95
酯化	油酸 + 乙醇	酵母脂肪酶	40	13.6	30
酯化	油酸 + 辛醇	酵母脂肪酶	40	13.6	75
酯化	油酸 + 香茅醇	酵母脂肪酶	31~40	7.58~19.3	—
酯化	油酸 + 甘油 (果糖)	毛霉脂肪酶	40	15	83
酯化	十四烷酸 + 乙醇	毛霉脂肪酶	50	12.5	—
酯化	月桂酸 + 丁醇	酵母脂肪酶	20~60	15~50	>90
醇解	乙酸乙酯 + 戊醇	毛霉脂肪酶	60	10	—
醇解	乙酸乙酯 + 醇	毛霉脂肪酶	60	11~13	—
醇解	乙酰苯丙氨酸乙酯 + 乙醇	枯草杆菌蛋白酶 A	45	15	92
醇解	甲基丙烯酸甲酯 + 乙基乙醇	酵母脂肪酶	40~50	11	—
酸解	油酸三甘酯 + 硬脂酸	脂肪酶 (4 种)	35~50	15~29	—
酸解	月桂酸三甘酯 + 棕榈酸	无根根霉脂肪酶	40	15	75
酯交换	辛酸三甘酯 + 油酸甲酯	毛霉脂肪酶	40	10	~85
氧化	胆甾醇	胆甾醇氧化酶	35	10	~70
氧化	对甲苯酚 (对氯苯酚)	多酚氧化酶	36	34	—
水解	对硝基苯磷酸酯	碱性磷酸酶	35	10	65
水解	淀粉	α 和 β -淀粉酶	35, 45	5~10	—

18.5.5.7 煤炭工业

近年来, 为了开发从煤制取液体燃料和化工产品的过程, 英国煤炭管理局煤炭研究机构和美国催化公司将超临界萃取用于煤炭液化, 以甲苯为溶剂, 在 $100 \times 10^2 \text{ kPa}$ 和 $400 \sim 440^\circ\text{C}$ 温度下对煤进行萃取。超临界流体溶剂的分子扩散作用, 促进煤有机质发生深度的热溶分解, 能使煤中三分之一数量的有机质转化为液体产物。现正在建设此法的中试厂, 在世界上仍不失为一种有希望的煤炭液化方法。美国 KerrMcGee 公司继开发残渣油超临界萃取方法之后, 在煤液化产品分离操作上也采用了临界溶剂脱灰技术。利用轻芳香烃溶剂在临界条件下, 将减压蒸馏所不能馏出的液体产物从残渣中萃取出来, 得到灰分低于 0.1% 的液体产品。临界溶剂萃取有可能发展成为一种新的固液分离方法。

18.5.5.8 石油工业

早在 20 世纪 50 年代 Kerr-McGee 公司就推出了 ROSE 流程。(Residuum Oil Supercritical-Extraction, 即渣油超临界萃取流程), 但直到 70 年代末才真正工业化, 这是由于原油和精馏、液体萃取能耗费用在近 10 年中增加了近 10 倍, 虽然高压设备的投资较大, 但节能使超临界萃取更具有竞争力。好几种原料, 如常压和减压精馏的残渣油都可通过超临界戊烷的萃取获得催化裂化的进料油和润滑油。含有有害重金属和残余碳的不溶解的沥青质被回收。萃出流体通过等压升温, 降低流体密度的方式使树脂质和石油组分先后从流体中沉积出来, 并得到分离。同消耗大量潜热的常规戊烷脱沥青流程相比, 此控温萃取流程可降低投资和能耗, 且流程较高的温度有利于粘性沥青的流动。这种萃取方法产量高, 而且萃取油中对如氢催化剂有毒害作用的重金属和残碳的含量低。

已经对多种稠密气体注入油田的三次采油进行了研究, 戊烷和压缩气体驱油工艺在中等压力下 ($7 \sim 25 \text{ MPa}$) 就能实现混溶现象, 但由于使用的烃类价格昂贵, 使大多数油田在经济上不可行。尽管 CO₂ 要在更高的压力下 ($>28 \text{ MPa}$) 才能形成混溶, 但由于价格便宜, 目前正用于油田的开发研究。

参 考 文 献

- 1 沈忠耀. 化工百科全书 (第二卷). 陈冠荣主编. 北京: 化学工业出版社, 1992
- 2 Castro M D. Analytical Supercritical Fluid Extraction. Berlin: Springer-Verlag. 1994
- 3 Schneider G M. Angew Chem Int Ed Engl. 1978, 17: 716
- 4 Franck E U. Pure Appl Chem. 1981, 53: 1401
- 5 Shimshick E J. Chem Tech. 1983, 6: 374
- 6 Charpentier B A. Supercritical Fluid Extraction and Chromatography Techniques and Application. ACS Symp. Series 1988. 366
- 7 Mark A. Supercritical Extraction, Principle and Practice. New York, 1986

- 8 Hirata M. The Theory and Practice in SCF Technology. Tokyo NTS, 1987
- 9 Tom J W. J. Aerosol sci. 1991, 22: 555
- 10 蔡建国. 化工进展. 1996, (15) 6: 53
- 11 范培军. 化工进展. 1995, (14) 1: 29
- 12 杨基础. 化工进展. 1995, (14) 2: 28
- 13 Chang C J. AIChE J. 1990, 36: 939
- 14 Dixon D J. ibid. 1993, 39: 127
- 15 陈龙武. 化学通报. 1997, 8: 21
- 16 Laintz k E, et al. J Supercrit Fluids. 1991, 4: 194
- 17 汪朝晖. 化工进展. 1996, (15) 2: 32
- 18 汪朝晖. 化工进展. 1996, (15) 4: 52
- 19 胡红旗等. 化学通报. 1997, 12: 20
- 20 阎立峰. 化学通报. 1998, 4: 80
- 21 Adshiri T. J Chem Eng Jpn. 1992, 25: 104
- 22 Corime V. Ind Eng Chem Res. 1993, 32: 2065
- 23 Tanko J M. Scinece. 1994, 263: 203
- 24 Rathke J W. Organometallics. 1991, 10: 1350
- 25 Suppes G J. Ind Eng Chem Res. 1989, 28: 1152
- 26 Taniguchi M. Agric Biol Chem. 1987, 51 (2): 413
- 27 Randolph T W. Biotechnol Lett. 1985, 7 (5): 325
- 28 Subramaniam B. Ind Eng Chem Proc Des Dev. 1986, 25: 1
- 29 林春绵. 浙江工业大学学报. 1996, 24 (4): 335

18.6 声化工

18.6.1 概述

声作为一种能量输入形式,可变革化学反应。探求声对化学反应的影响规律,并把它用于化学工程,已成为一个非常活跃而卓有成效的研究领域。这种声学 and 化学的结合,促进了一门新学科——声化工的诞生。这是近年来开拓化学新领域、扩展化工范畴最引人注目的成就之一。

早在1920年美国 Richard 和 Loomis 首先研究了高频声波对各种纯液体、固体和溶液的作用。结果表明,声可以促进汞的分散、液体脱气、 NI_3 爆炸、氯化银的絮凝和硫酸二甲酯的水解。以后,由于认识的局限和客观条件,这方面只有零星报道。50年以后,由于商业小型超声清洗器的问世和普及,并发现它可用于有机合成等方面,所以声化学有了很大的发展。1986年4月首次在英国召开了国际声化学会议。

研究表明,声在催化剂制造、有机合成、高分子降解和聚合、传质与传热等方面均有着广阔的应用前景。我国的声化学工程研究尚属空白,为此本节拟对近年来声化学工程的现状和进展作一简要介绍,以期引起化工同行的关注。

18.6.2 声化工原理

声化工原理主要取决于高频声波对介质的独特作用。

(1) 机械作用

由于声使物质作激烈强迫运动,所产生单向力的作用已广泛用于焊接、清洗、除尘、钻孔工业之中。

(2) 空化作用

在液体中,特别是液固边界往往存在一些小泡,它们可能是真空,也可能是含有少量气体或蒸汽的泡,大小不一。使用一定频率的声波通过液体时,只有尺寸适宜的小泡能发生共振,这个尺寸称为共振尺寸。原来大于共振尺寸的小泡在超声作用下被逐出液体。原来小于共振尺寸的小泡,在声作用下逐渐长大,接近共振尺寸时,声波的稀疏段使小泡迅速涨大,然后在声波压缩段小泡又突然被绝热压缩直至湮灭。在湮灭过程中,小泡内部可以达到上千度高温和上千个大气压。同时,小泡涨大时而充电,在湮灭时又放电发光。在小泡突然被压缩时,液体以极高速度填充于空腔,使小泡附近的液体或固体都受到上千个大气压的高压和强烈冲击波。这种局部高温高压、高梯度流、放电发光等作用,导致在常温常压下可以发生化学反应,使坚硬物体粉碎,从而改进化工单元操作,强化化工过程。

当小泡自然共振频率(f_r)等于所施加的声频 f 时才会引起共振,它遵循下述关系式:

$$f_r = \frac{1}{2\pi R_r} \left[\frac{3\gamma}{\rho} \left(p_h + \frac{2\sigma}{R_r} \right) \right]^{1/2} \quad (18.39)$$

式中 γ 为气体绝热指数; p_h 为静压力; ρ 为介质密度; R_1 为小泡共振半径。当 $f > f_r$ 时, 振荡复杂; $f < f_r$ 时, 会导致空化泡湮灭。

美国 Griffing 等人推导出以下方程:

$$\frac{T_0}{T_{\max}} = \left\{ 1 + Q \left[\left(\frac{p_b}{p_m} \right)^{1/3\gamma} - 1 \right] \right\}^{3(\gamma-1)} \quad (18.40)$$

式中 T_{\max} 为空化泡湮灭时最高温度; T_0 为实验温度 (环境温度); Q 为衰减因子, 等于小泡的共振尺寸与静态尺寸之比; $p_m = p_h + p_a$, 是泡的峰压。若泡内有单原子气体 ($\gamma = 1.666$), $p_m/p_h = 3.7$ (相应 2.3 W/cm^2 的强度), 设 $Q = 2.5$, 可得 $T_{\max} = 1665 \text{ K}$ 。

18.6.3 应用领域

18.6.3.1 催化剂的制造和再生

制备催化剂时, 用声处理, 可以增加比表面积, 使活性组分更好分散, 具有较高活性。波兰 Paryjczek 在硝酸铝溶液中加入 24% 氨水, 加热后用 20~2100 kHz 声波处理, 干燥活化后, 由 BET 吸附等温式计算比表面。实验证实, 在 20 kHz 时比表面增加 35%, 毛细管半径从 2.8 nm 变至 1.7 nm, 粒径由 10.2 nm 变为 7.5 nm。在 1000~2000 kHz 时, 比表面下降 25%, 毛细管半径由 2.8 nm 变为 3.5 nm, 粒径由 10.2 nm 变为 13.5 nm。在 500~800 kHz 时不影响比表面积。

印度 Ravindran 用声处理氧化铬-氧化铝催化剂, 使孔体积增加 9%, 比表面增加 40%。超声处理 Al-Ni 催化剂可加速噻吩氢解。

美国 Exxon 研究和工程公司 Henry 报道用超声使持久失活的加氢裂解的镍-钼催化剂的再生方法。日本神户钢铁有限公司用 28 kHz 频率 1 W/cm^2 功率的声波处理, 使废气氧化氮催化剂再生, 并取得了专利。前苏联罗曼斯基用声波使除氧化氮的催化剂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PdO}$ 得到再生。

18.6.3.2 高分子的降解和聚合

① 降解 超声可以使动物胶、淀粉、橡胶、琼脂和阿拉伯胶溶液的粘度持久性降低, 也观察到它使聚乙烯醇缩醛、聚丙烯酸和硝化纤维溶液粘度下降。近来, 英国 Kristol 研究了葡萄糖的水解, 在 HCl 浓度为 $0.5 \sim 4.0 \text{ mol/dm}^3$, 温度 $45 \sim 70^\circ\text{C}$ 条件下用超声加速水解, 并找到较佳条件, 测出了相应的活化能。

对于降解有不同理论解释: a. 超声场中溶剂分子与高分子之间的摩擦力, 使链断裂。b. 空化作用: 空化泡形成与增大时, 表面离子分布不均匀, 微电容器形成, 造成强电场。由于放电离子化以及活性粒子产生, 加之在空化泡崩溃时产生冲击波、压力脉冲及高温高速度的梯度流, 这些因素均会使高聚物分子降解。c. 超声场中形成的 H_2O_2 、 HNO_2 、 HNO_3 的次级作用。降解度与声的强度、频率、气体的种类和含量, 以及辐照时间有关。双原子气体比多原子气体解聚力强。频率过高, 降解度下降, 因为空腔生成需要时间。

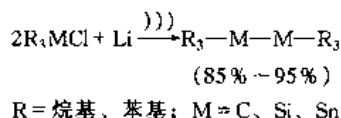
② 聚合 高聚物的结构和各种性能不仅取决于组成它的单体, 也与聚合方法有关。声可以产生自由基, 引发聚合。由于它设备少, 操作简单, 时间短, 可以合成一些用化学方法难以合成的共聚物。一些不同单体, 由于反应历程不同, 不可能采用单体直接共聚, 而采用声化学方法可以实现共聚, 制备出多功能的聚合物。

德国 Henglien 首次实现苯乙烯与聚甲基异丁烯酸的共聚。目前, 超声已用于高聚物-单体和高聚物-高聚物两种体系中共聚。共聚本质在于声作用下高分子自由基的形成, 它可以按均裂、异裂等方式产生。同时, 在溶液中 H_2O 分解也会产生 OH 基引起聚合, 如苯乙烯聚合时, 若体系中有少量水, 将提高聚合速率。超声能提高乳化速度, 增强乳液聚合效率。近来也有人用声促进电化学生聚合。

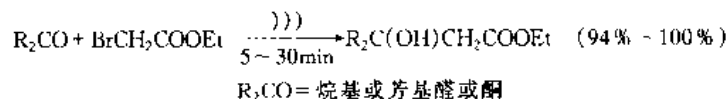
超声聚合中, 声强度、频率、溶剂、温度、气体的性质和含量均有重要影响。目前在阐明聚合机理方面仍要做大量的工作。

18.6.3.3 有机合成

超声可以加速化学反应, 减少能耗, 增加收率。美国北达科达州立大学 Boudjouk 利用超声进行对称化化合物的合成:

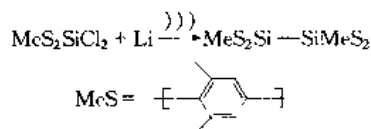


他还研究了烯烃双键上铂催化的硅氢加成反应, 产物是重要有机硅单体。通常此反应需 300°C , $6.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ 压力, 反应时间 24 h。若采用 55 kHz 超声作用, 在常温常压下, 1 h 便可完成。他也用声从羰基化物、锌和 α -溴代酯合成用途广泛的中间体 β -羟基酯, 反应速度快, 产率高, 几乎不存在分离问题。



美国佛利诺斯大学 Suslik 用 20kHz 声波活化羰基铁催化剂, 在室温下使戊烯-1 异构为戊烯-2, 反应速度提高了 10 倍。

有趣的是利用超声首次产生稳定的 $\text{Si}=\text{Si}$ 双键物质, 反应时间由原来 48h 减至 6h。



美国 Moulton 利用超声和铬酸铜或镍催化剂, 使豆油加氢速度提高了 100 倍。英国 Davidson 用声加速皂化反应。

18.6.3.4 吸收

声可增加 CO_2 在水和氨水中的吸收速度, 用 $15\text{W}/\text{cm}^2$ 的声波使 CO_2 在氨水中吸收速度提高 $8\% \sim 10\%$ 。

采用超声处理 CO_2 -air-KOH 体系, 观察到在 17.5kHz 有一个极大吸收速率。

18.6.3.5 传热

声可以使热传递速率提高。前苏联雅什申科利用 22~600kHz、 $1 \sim 5\text{W}/\text{cm}^2$ 的声波对加热元件与各种介质(如水、乙二醇、变压器油等)之间温差作用, 观测到在 22kHz 时有一个传热极大值。

前苏联格里申发现 0~1kHz 的声波可改善高温气体的传热特性。

为防止热交换器表面的结垢沉积, 可用超声处理, 超声的粉碎作用可以预防蒸汽锅炉内垢生成, 使钙盐等难以附着沉积。

18.6.3.6 提取与分离

利用超声可以分离生物细胞, 从中提取类脂、酶、病毒和抗原等活性物。在高强声波作用下, 由于空化作用, 使细胞内容物释放, 这种抽提方式十分安全, 时间短, 数秒到数十分钟便可完成, 目前已用于从植物中提取生物碱、糖苷和芳香物。从水果中提取果汁、酒花中提油。超声处理产率高, 温度低, 速度快, 大大减少加热时挥发物的损失和组分的破坏。

由于空化泡长大和合并为更大气泡, 最终上升到液面, 所以超声可用于脱气处理。对低粘度的液体, 只需低功率超声, 如照相感光液的脱气, 熔盐和玻璃超声处理可减少在凝固时生成孔穴。

在有浸提剂的矿浆中, 超声可以使黄铁矿粘土含量从 30% 降到 0.7%。

18.6.3.7 分散

煤油浆制备是节能的重大课题。煤粉与油混合, 为防止煤粒下沉, 若采用超细煤研磨或加入表面活性剂会使成本增加, 并引起环境污染。而加入少量水, 采用超声处理使之乳化悬浮, 可以形成稳定煤-油悬浮体, 贮存和运输均方便。日本 Harima 重工业公司用 10~40kHz 声束制备水煤浆, 可稳定达 4 个星期。

固体颗粒用超声处理, 能有效地分散到液体中。已报道的有染料、杀虫剂、抗生素等悬浮液; 陶土、氧化物、云母悬浮体已用于橡胶和造纸工业。

磁性氧化物用于生产声频、视频和计算机磁带, 若采用声分散, 则使涂层均匀面且质量提高。

超声用于矿浆处理, 可减少浸泡时间, 提高浮选效率和强化分离过程。对滑石、云母的层离, 矿物的浮选, 金属粉尘的沉淀, 煤中脱硫均取得了较好的结果。

涂料中进行固-液、液-液混合, 分散和研磨, 这些过程能耗大, 分散时间长, 溶剂挥发造成环境问题和成本增加, 采用超声处理可以达到分散目的。国外已制成体积小结构简单的超声均化器, 细度可达 $0.5 \sim 5\mu\text{m}$ 。

前苏联柯柯洛娃用 39.6kHz、 $3 \times 10^4\text{W}/\text{cm}^2$ 的声束研究锆石、金红石、钛铁矿、十字石、蓝晶石和石英的分散性。前苏联巴甫洛夫则用超声使炭黑原料均匀化。

18.6.3.8 过滤

流体通过多孔性物质时, 过滤速度随滤饼阻塞而降低, 这是工业过程中常见问题之一。已经证明, 超声能提高过滤速度, 减少对过滤器的清洗, 得到较干的滤饼。超声过滤器将换能器与过滤器相连, 烧结黄铜、不锈钢、砂岩可作滤板, 孔径为 $5 \sim 100\mu\text{m}$, 用已污染的马达油和煤浆进行试验, 能大大提高过滤速度。

18.6.3.9 雾化

超声能引起液体雾化, 制得大小均匀的微滴, 特别是对那些不能用普通方法分散的粘稠液体。微滴大小

通过声频调节。雾化可以使燃料充分燃烧,使纺织品和纸张易于干燥。

在细小均匀晶粒生产时,用超声处理过饱和溶液,可使之雾化。如玻璃、熔盐和其他材料,用此法制得细小晶体。

18.6.3.10 结晶

超声对结晶过程的作用是影响晶体生长和晶粒结构,加速成核作用,大晶体生长受到抑制,获得细小晶体,这已用于医药生产中。

18.6.3.11 干燥

粉状物质如食品、药物,若受热易损害或引起变化,可采用超声处理进行干燥。制皂工业中利用微小液滴在声场中振动,可提高湿粒子相对周围空气运动的速度,加速喷雾干燥,缩短干燥的时间。美国 Muralidhara 对声脱水和干燥方面进行了较为全面的评述。

18.6.3.12 污染控制

声场可以使气溶胶凝集,气体净化。在旋风分离器之前,把工业废气用超声处理,能提高除尘效率,对水泥厂和硫酸厂等均有重要的实际意义。

日本日立有限公司将声与离子交换树脂相结合,用于核动力厂的水处理。

18.6.3.13 其他

柯达公司用 40kHz 声波使卤化银照相乳液脱气。英国 Walker 用声处理镍-铁镀层,使其更为光洁和增加硬度。日本 Hirai 用预 L-B 膜组建。

当声束交叉时,一波峰若与另一波谷恰好叠加,能量相抵面形成“能量阱”,物体处于无声压状态,当物体移动时,声压就会使它恢复原态。美国声能有限公司和伊利诺伊实验室与国家航天航空局已多次在航天飞机上用交叉声束和激光、微波束将材料熔化,由于不与容器接触,可制得性能优异的玻璃、电子元件、结构材料和核聚变反应堆中的微泡。

声振动可使 ABS、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、尼龙等高分子焊接,已用于汽车镜、仪表盘、导热管、收录机、影片卡盘、塑料容器和玩具等方面,本体材料不会畸变,接点强度高,焊接时间短。

综上所述,声可以改进化工单元操作,强化化工过程,增产节能,在化学工业中值得大力推广和应用。各国的一些研究单位和大公司投入大量人力物力,竞相开发,声化工已成为一个热点,进展十分迅速。当然,在工业化过程中还需要摸索其变化规律,需要大功率声发射装置,但这些问题的解决已为期不远。

现阶段,国内研究较少。从跟踪国际科技潮流角度看有必要迅速赶上,大力开展这方面的科研工作。因为声能有独特的优点,无二次污染,设备简单,应用面广,因此声化学工程与其他学科一样,必将占有它应有的位置。

参 考 文 献

- 1 Boudjouk P. J Chem Educ. 1986, 63 (5): 427
- 2 Lorimer J P. Chem Soc Rev. 1987, 16: 275
- 3 Lorimer J P. Chem Soc Rev. 1987, 16: 239
- 4 邱生鲁,贡长生.现代化工.1989,9 (6): 23
- 5 邱生鲁.现代科技综述大辞典.北京:北京出版社,1998

18.7 稀土元素的开发与利用

18.7.1 概述

稀土元素(以下简称为 RE)是指周期表中ⅢB 族,即钪、钇、镧和镧系元素。以钪为界,镧至镨为轻稀土,钆至镥属重稀土。从 1794 年 Gadolin 首次分离出稀土元素以来,人们已经从自然界取得全部单一稀土元素及其大量化合物。

稀土具有独特的性质,是重要的战略物资,其应用遍及各个领域。对它的研究和开发,促使新学科、新技术和新工艺不断涌现,因而,国内国外市场需求逐年增加。

我国是世界上稀土资源最多的国家,具有以下特点:一是储量极大,占世界首位。已探明工业储量超过世界其他各国稀土贮量的总和,估计为 3600 万吨(以金属计),而世界其他各国总储量为 1008 万吨。二是品种齐全,主要稀土工业矿物独居石、氟碳铈矿、磷钇矿、褐钇铈矿等在国内都有分布,而黄河矿、褐钇铈矿及呈离子吸附型的稀土矿床至今还很少在其他国家发现。三是分布广,遍及 19 个省、市、自治区。四是

有些矿物内伴生 Nb、Ta、Ti、Zr、Hf、Th 和 U 等重要金属, 有较多的综合利用价值。总之, 稀土资源的雄厚优势为发展我国的稀土工业提供了极为有利的条件。

18.7.2 稀土的提取和生产工艺

从矿石中提取稀土的工艺主要是根据稀土的基本物理化学性质、矿物组成和工业产品的要求来确定。目前, 可以用不同方法制得混合稀土组分、混合稀土金属、纯稀土化合物和纯稀土金属。

18.7.2.1 稀土的提取和分离

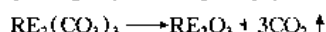
由于稀土矿物均为多种金属共生矿, 稀土品位低以及稀土元素间化学性质相似, 故分离极为困难, 一般按以下工序进行。

(1) 选矿

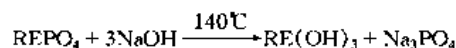
(2) 精矿分解

分为火法和湿法两种。

例如, 氟碳铈矿用 Na_2CO_3 在 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 焙烧, 可获得溶于酸的氧化物, 此属火法。反应式为:



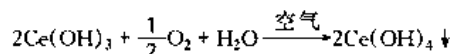
湿法是用化学品在水溶液中分解矿石, 如独居石用碱分解, 稀土留在固相内。反应式为:



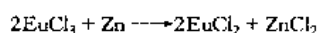
(3) 分离与纯化

提取稀土后, 必须将稀土与非稀土杂质相分离, 稀土元素间相分离。前者主要利用化学和物理性质之间差异, 后者则困难得多。通常采用的分离纯化方法有以下四种。

① 价键改变法 有氧化法和还原法。利用空气、 Cl_2 、 O_3 、 H_2O_2 、 KBrO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 KMnO_4 等作氧化剂, 将 $\text{Ce}(\text{III})$ 氧化为 $\text{Ce}(\text{IV})$, 它易生成氢氧化物沉淀从三价稀土中分离出来:



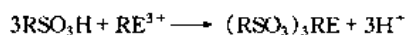
利用锌粉、汞齐或电解等手段, 使二价钐、铽、镨从三价稀土中分离:



氨水沉淀三价稀土, 而 Eu^{2+} 则留在溶液中。

② 分级法 有分级沉淀、分级结晶、络合分级分解、硝酸盐分级热分解等法。稀土氢氧化物的碱性随原子序数增加而依次减弱, 重稀土比轻稀土在较低的 pH 下沉淀, 通过控制 pH 可以使沉淀物中有较多的重稀土, 经分级沉淀可使之分离。

③ 离子交换法 以离子交换树脂为固定相, 含稀土离子溶液为流动相, 则树脂上可离解离子与液相中电荷相同离子进行异相交换:



然后用淋洗剂将 RE^{3+} 解析下来, 达到分离目的。

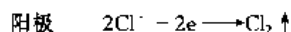
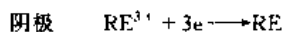
④ 溶剂萃取法 利用萃取剂将金属离子通过配位化学反应从水相中选择性地转入有机相, 再经反萃作用达到与其他组分分离。此法在稀土生产中得到了广泛应用。其特点是它处理容量大, 反应速度快, 分离效果佳。它可使稀土与非稀土元素相分离, 使稀土元素分组和生产单一的稀土元素。同时, 用全萃取流程可将全部稀土分离出来, 因而是一种有发展前途的分离方法。

目前开发出的萃取剂有中性磷型萃取剂 (如 TBT)、中性含氧萃取剂 (P_{204})、酸性萃取剂 (C_{547})、螯合萃取剂 (N_{510}) 和胺类萃取剂共六大类。 Ce^{4+} 与 TBP 或 P_{204} 有较强的配合能力, 易与其他三价稀土分离, 萃取率达 99%。新发展起来的双配位基有机磷萃取剂 (BPE) 能从强酸介质 ($2 \sim 7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$) 浓集与提取 3 价 1 区元素, 其效能比单配位基高 2~3 个数量级, 引起人们普遍的关注。我国研制的 P_{350} 分离 La_2O_3 已取代 TBP- HNO_3 旧工艺。图 18.40 溶剂萃取法制离纯氧化铈的工艺流程。

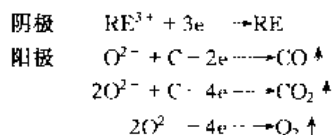
18.7.2.2 稀土金属的制备

(1) 熔盐电解法

稀土的标准电极电位较低, 有较强的还原能力, 在常温下的水溶液中无法电解制得。可将 CaCl_2 、 NaCl 与稀土氯化物混合在 950°C 下进行电解。



阳极有氯放出, 易污染环境。若用氯化物与稀土氧化物进行电解, 情况大为改善。



电解法价格低,可连续生产,轻稀土和混合稀土金属均由电解法制得。

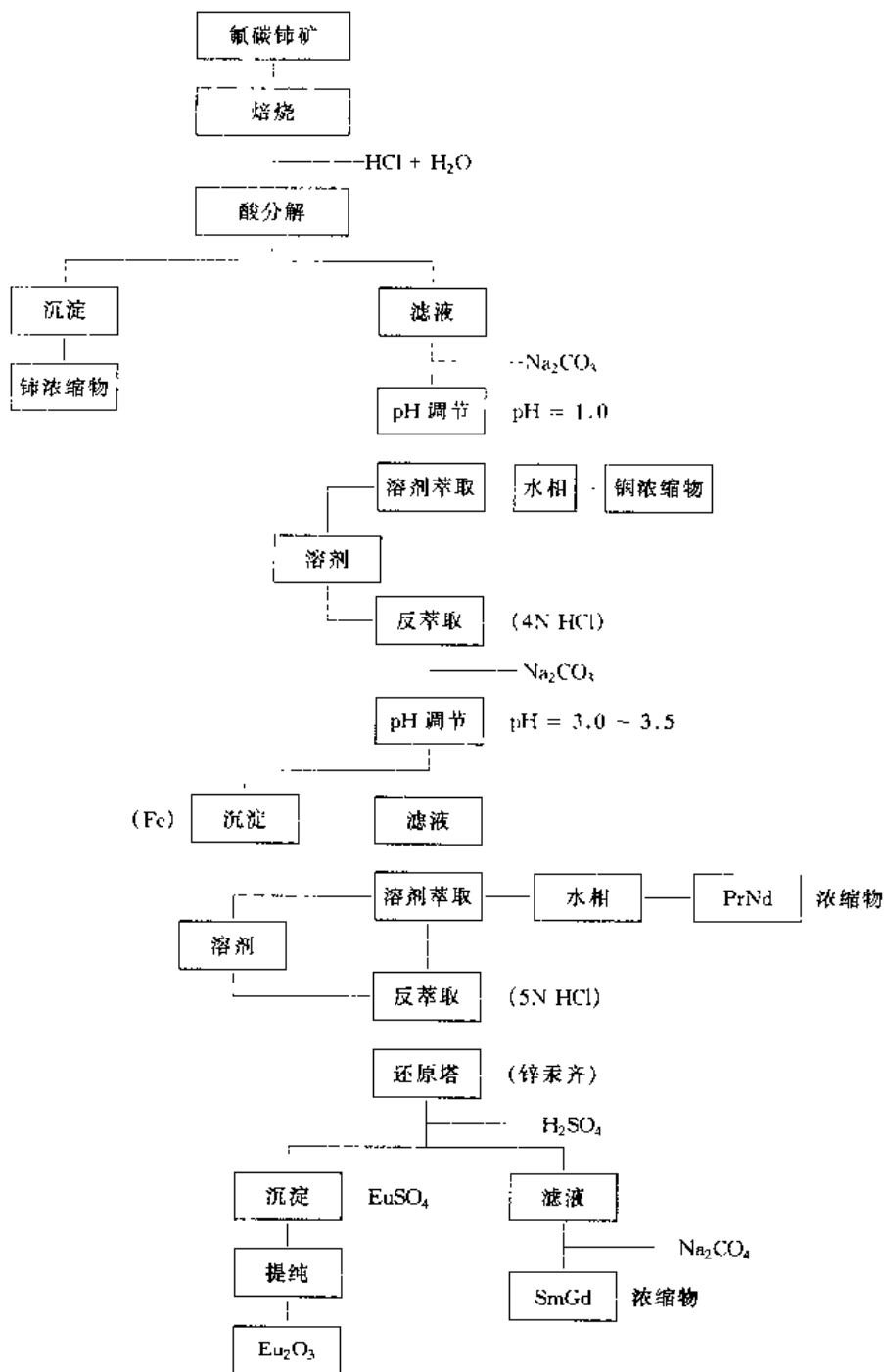
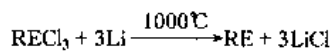


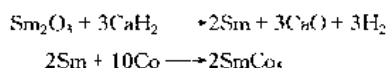
图 18.40 用氟碳铈矿生产 Eu_2O_3 工艺流程图

(2) 金属还原法

用金属锂还原钷、镨、铈的氯化物,可得纯度较高的金属,但此法成本较高,目前仅用于高纯钷的制备。反应式为:



美国利用还原法制备 SmCo_5 合金:



此法对生产永磁材料很有用。

上述两种方法制得的稀土金属必须进一步提纯,按元素性质不同,可采用真空熔炼法、升华法、区域熔炼法和电传输法。

18.7.3 稀土的特性

稀土元素有着重要应用,这是与它们独特的化学、光学、磁学、电学和核性能有关,而性能又取决于内部微观结构。镧系元素的价层结构为 $4f^0 \sim 14 5d^0 \sim 16 s^2$,而镧系稀土离子的电子组态一般是 $[\text{Xe}] 4f^n$ ($n = 1 \sim 14$),其特性主要来源于 $4f$ 电子。由于结构相似,致使稀土化合物酸碱性、溶解性、电极电势、配合物的稳定常数和晶体晶格能都彼此相近。而且由于 $4f$ 电子的填充,产生特有的镧系收缩。

镧系金属标准电极电势为 $-2.52 (\text{La}) \sim -1.88 \text{V} (\text{Sc})$,是较强的还原剂,电离能低,低温有超导性。

稀土的光学性质主要来源于 $4f$ 电子的跃迁。按选择定则 $f-f$ 跃迁是禁阻的。但在基质晶格内,由于晶场环境影响,这种禁阻可部分或全部解除,实现电子跃迁。 $f-f$ 跃迁的特点是荧光光谱线呈线状,很少随温度而变,浓度猝灭小。除 Y、La 外,三价稀土有一尖锐吸收发射谱线,波长是 $200.0 \sim 1000.0 \text{nm}$ 。当紫外光、X 射线和电子束照射后,都发射不同强度的荧光,尤其是 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 产生较强的荧光。稀土离子也可以作为激活物质,在 $4f$ 电子组态中,有较长激发态原子寿命的能级——亚稳态,可实现粒子反常分布,用于受激辐射。

稀土的磁学性质来源于电子轨道运动和自旋。 $4f$ 轨道在 $5s5p$ 亚层内不易受外场影响,轨道-自旋耦合较大。除 La、Lu、Sc、Y 外,其他三价稀土都有成单电子,有顺磁性。稀土和 Fe、Co、Ni、Mg 形成合金,具有优良磁性,如 SmCo_5 等用于雷达行波管和微波器。

稀土元素 Gd、Sm、Eu 有较高的热中子俘获截面,可用于反应堆控制材料;而 Y 等则因俘获截面小可作反应堆结构材料。

18.7.4 稀土的应用

稀土曾大量用于引火合金、玻璃抛光、钢和铸铁添加剂、白炽灯纱罩以及弧光灯碳芯。然而随着分离技术的发展,它已广泛用于彩电、永磁、磁泡、激光、玻璃陶瓷和催化剂等方面。近年来发光材料、磁记忆、激光和贮氢等高新技术对它的需求增长更快。表 18.51 概括了稀土的一些应用领域。下面分别叙述稀土在材料科学等方面的具体应用。

表 18.51 稀土的材料及其应用领域

应用领域	工作物质	稀土的作用
红色荧光体	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$	荧光激活剂, $4f$ 电子跃迁
绿色荧光体	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$	荧光激活剂, $4f$ 电子跃迁
蓝色荧光体	$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{3+}$	荧光激活剂, $4f-5d$ 跃迁
红外-可见荧光体	$\text{YF}_3\text{-YbF}_3:\text{Eu}^{3+}$	荧光激活剂, $4f-5d$ 跃迁
X-射线荧光屏	$\text{BaFCl}:\text{Eu}^{3+}$	$4f-5d$ 跃迁
红外激光	$\text{YAF}:\text{Nd}^{3+}$, Nd 玻璃, $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$	激光发射, $4f-4f$ 跃迁
荧光基质、激光基质	$\text{YAF}(\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, LaOBr	基质材料
磁泡记忆	$(\text{Y}, \text{Sm}, \text{Lu}, \text{Ca})_2(\text{Ge}, \text{Fe})_5\text{O}_{12}$	磁性和光学性质
磁泡记忆基质	$\text{GGG}(\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12})$	基质材料
磁致冷	$\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	熵控制
永磁体	SmCo_5	磁的各向异性
贮氢合金	LaNi_5 , $\text{MnNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.8}$	对氢的亲合力
电子束阴极材料	LaB_6	结构特性, 电子辐射
陶瓷电容器	$(\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2)$	介电特性改进
光学调制材料	$(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	改进烧结
氧敏元件	$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	引进晶体缺陷
精细陶瓷	Si_3N_4 , ZrO , Y_2O_3	改进烧结, 提高强度
光导纤维	$\text{ZrF}_4\text{-GdF}_3\text{-BaF}_2$	低损失光纤
核反应堆材料	Gd_2O_3	中子俘获截面大

续表

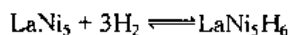
应用领域	工作物质	稀土的作用
汽车用催化剂	CeO ₂ , La ₂ O ₃	催化功能
固体电解质	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ , CeO ₂ -R ₂ O ₃	传导氧气
离子选择电极	LaF ₃ :Eu ²⁺	氟离子选择透过性
精密玻璃抛光	CeO ₂	
照明灯具	YVO ₄ :Eu ³⁺ , ThO ₂ :CeO ₂	紫外线
冶金除氧脱硫剂	Zr-Mg 合金等	改进延展性
石油裂解	混合稀土、磷酸铈	催化功能
羰氧化制苯酐	混合稀土 R 型催化剂	催化作用
航天结构材料	Sc-Ti 合金	高强度、耐热
合成橡胶等	稀土化合物	催化剂
废水处理	La(NO ₃) ₃	生成难溶物, 除去磷酸盐
农业施肥	稀土元素肥料	增产

稀土作发光材料主要用于彩色显像管、各种电光源和激光材料, 但纯度要求达到 5 个 9 以上。已发展新一代的绿色荧光材料是 Y₂O₂S:Tb³⁺、Y₃Al₅O₁₂:Tb³⁺、Y₂SiO₅:Tb³⁺。能发射与自然白光相同的三波长荧光灯是由 Y₂O₃:Eu³⁺ (红色, 611nm), (La, Ce, Tb)₂O₃·0.2SiO₂·0.9P₂O₅, LaPO₄:Tb³⁺ (绿色, 543nm) 和 BaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu²⁺ (蓝色, 452nm) 组成, 改进了颜色的重现性, 节省了能源。在 X-光增感屏中用 BaFCl:Eu²⁺、LaOBr:Tb³⁺、Y₂O₂S:Tb³⁺ 代替传统的 CaWO₃, 可使灵敏度大为提高。高压汞灯用 YVO₄:Eu²⁺, 复印灯用 Sr₂P₂O₇:Eu²⁺ 含稀土的晶体或玻璃作激光发射材料, Sc₂O₃ 用于新一代固体激光材料 GSGG 单晶的制造。

利用稀土磁性可以制作计算机的记忆元件、永久磁铁和进行磁致冷。由于磁泡有很大的记忆密度, 运输可靠, 作记忆二极管已进入实用阶段。已广泛用 (Y, Sm, La, Ca)₃(Ge, Fe)₅O₁₃ 和 (Y, Sm)₃(Fe, Ga)₅O₁₂ 作膜, 但纯度必须达 99.9%~99.99%, 此膜用外延生长法制得, 也可以用液晶外延法。总之, 稀土/石榴子石在磁泡上是优良的材料, 体积小而轻, 可用于数控机床、机器人和电子交换器。新发展出的非晶合金也作磁泡, 如 GdCo 和 GdFe, 它比石榴子石膜便宜, 不用单晶, 可用石英或玻璃作基质, 用真空气相沉积法制膜。

磁致冷是一种新奇应用。磁场加到顺磁体 Gd₂(SO₄)₃·8H₂O 上, 磁矩与外场平行, 在绝热条件下, 除去磁场后, 磁矩再度不规则, 同时失去热量, 温度下降。可利用 Dy³⁺、Ho³⁺、Tb³⁺ 和 Eu³⁺ 大磁矩化合物。若开发成功, 可制成低噪音冰箱。

稀土合金是良好的贮氢材料。当氢和稀土合金 (如 LaNi₅) 反应时生成金属型氢化物:



每立方米 LaNi₅ 可贮存 88kg 氢气。镍镧合金的吸氢反应只要在 $2 \times 10^2 \sim 3 \times 10^3$ kPa 下就能进行, 略为加热就可把所贮氢气完全释放出来。而且这类合金如 LaNi₅、LaCo₅、LaNi_{4.7}Al_{0.3}、LaNi_{4.6}Sn_{0.4}、La_{0.5}Ce_{0.5}Co₅ 等在空气中较稳定, 吸氢和放氢可以反复进行, 其性质不变。目前已用这类合金制成各种贮氢容器, 用于氢的回收和提纯、分离同位素、有机加氢反应、化学热泵及压缩机等。

LaB₆ 化学热稳定性高, 耐离子冲击力比钨高 2 倍, 可用于高压电场下作热电子发射阴极材料。La₂O₂、Nd₂O₃、CeO₂ 可作陶瓷电容器, 有较大的介电常数和小的介电损失。而且 ZrO₂-Y₂O₃ 固体电解质已用于高温燃料电池。Sc-Ti 合金用于航天技术作结构材料。Nb、Ta 和 La₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃ 等复合作光学仪器、宝石玻璃, 可减少色散, 提高折光系数。稀土作为石油化工催化剂, 可提高汽油收率, 含稀土的甲烷化催化利用于合成氨, 也可作顺丁橡胶、异戊橡胶、合成丙烯腈的催化剂。稀土与 VA、VIA 族化合物是简并化合物半导体, 有良好热稳定性和高熔点, 是有希望的热电材料。稀土金属导电率高, 有超导性质, 近年来已发现的有 La-Ba-Cu 的氧化物。Y-Cu-Ba 氧化物是奇异的常温超导材料, 使超导进入实用化阶段。稀土可作引火合金用于子弹、炮弹引信和发火装置。在医疗方面, Sc⁴⁶ 已用于癌症治疗, 铈和钇等也作为某些疾病的化学治疗。轻工业中用稀土进行皮革鞣制品和毛制品的染色, 效果较好。在农业方面, 我国南北方均进行了广泛试验, 结果表明稀土可促进氮磷吸收运转和分配, 促进碳水化合物运输, 对农业增产有明显的效果。

18.7.5 对发展我国稀土工业的几点看法

(1) 建立完善的稀土研究开发机构

我国已有 21 个稀土矿山和选矿厂, 16 个稀土生产厂, 15 个稀土合金厂, 进行稀土开发和应用研究的单位达 84 个, 大学 32 所。因此, 我国已有一支从事稀土研究和生产的科技队伍, 取得了不少成果。但与世界先进水平相比仍相距甚远, 为此必须更多地去发现稀土的新性质, 合成新材料, 开拓新的应用领域, 研究更为有效的新的分离工艺, 并加快科技成果向生产转化。而要这样, 研究单位应有所侧重, 有分工, 发挥其特长, 逐步完善科研开发体系。

(2) 积极发展稀土材料工业

由于稀土元素具有独特的光学、电学、磁学和化学性质, 因而在各种材料工业上获得了广泛的应用。应开发稀土在多种功能材料方面的应用, 逐步完善和发展稀土材料工业。同时搞好与稀土开发相关的配套工业, 保证原材料的供应和应用研究的顺利进行。

(3) 全面综合利用稀土资源

我国的稀土资源分布广, 但是由于其技术人员缺乏, 管理水平较低, 设备落后, 使稀土资源得不到合理的综合利用而造成浪费。

(4) 努力争取稀土出口创汇

我国稀土应用情况与资源的分布和生产能力还不很适应, 是稀土生产大国, 但不是消费大国, 因此走向国际市场势在必行。当前应抓住国外对稀土需求的增长和超导热的势头, 不失时机地组织出口创汇, 促进国内稀土工业的发展。

参 考 文 献

- 1 Moeiler T., The Chemistry of the Lanthanides. Pergamon Press, 1973
- 2 张若桦. 稀土元素化学. 天津: 天津科学技术出版社, 1987
- 3 Hlilfner S., Optical Spectra of Transparent Rare Earths Compounds. Academic Press, 1978
- 4 徐光宪等. 稀土的溶剂萃取. 北京: 科学出版社, 1987
- 5 Belkhir L., et al. Hydrogen Energy Progress. Ed. T. N. Veziroglu 1981, 4, 2145
- 6 邱生鲁. 湖北化工. 1984, (1): 58.
- 7 Hoppe R. The Rare Earths in Modern Science and Technology. Vol. 3, 315, Plenum Press, 1982
- 8 邱生鲁, 贡长生. 现代化工. 1988, 8: 23

18.8 烃类晶格氧选择氧化

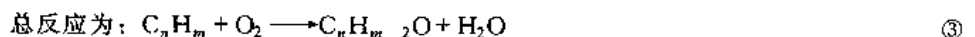
18.8.1 概述

石油化工中常使用烃选择氧化工艺。目前大多采用氧或空气与烃共进料模式在流化床反应器或多管反应器中进行催化反应。多管反应器设备复杂, 装卸催化剂不便, 且反应温度不易控制。所以, 除使用昂贵催化剂的选择氧化(如乙烯在 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上氧化为环氧乙烷)果用管式反应器外, 大多采用流化床反应器。流化床反应器传热好, 温度易控制, 催化剂装卸方便。缺点是反应器中返混严重, 加之选择氧化产物大多是热力学上不稳定的化合物, 反应中易深度氧化为 CO_2 和 H_2O , 其选择性是各类催化中最低的, 不仅造成资源浪费和环境污染, 给产品纯化分离带来极大的困难。近 10 年来, 石油化工原料逐步从乙烯转向丰富的天然气和饱和烷烃, 常需要更高温度才能活化, 更易发生深度氧化。所以控制深度氧化, 提高产物选择性与产率是烃类选择氧化的重大课题。

Dupont 公司率先开创了晶格氧丁烷选择制顺酐新工艺^[2], 该工艺用催化剂的晶格氧代替气相氧为氧源, 按还原氧化(Redox)模式将丁烷和空气分别进入循环流化床提升管反应器和再生器, 可使顺酐选择性从 45%~50% (摩尔分数) 提高到 70%~75%, 未反应的丁烷可循环利用, 这一新工艺被誉为对环境友好的催化过程。

18.8.2 烃类晶格氧选择氧化

通常利用过渡金属复合氧化物为催化剂进行烃的选择氧化, 大多符合 Redox 机理^[3], 它包含两个主要过程: ①气相烃分子与高价态金属氧化物催化剂表面上的晶格氧(或吸附氧)作用, 烃被氧化为产物, 晶格氧参与反应后, 催化剂的金属氧化物被还原为较低价态; ②气相氧将低价金属氧化物氧化剂初始高价态, 补充晶格氧, 完成 Redox 循环。此反应由两个基元反应组成^[4]:



式中 M 为低价态活性位, OM 为有晶格氧的活性位。

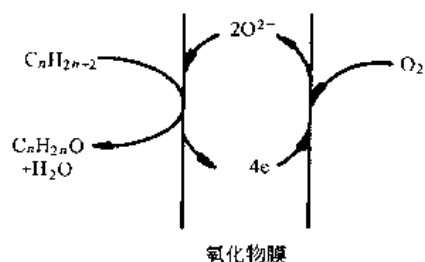


图 18.41 催化膜反应示意图

通常反应①是慢步骤。由于副反应对 O_2 的反应级数比主反应对 O_2 的级数高，故提高 O_2 分压不能有效增加反应①的速率，反而使选择性下降。在高温烃类氧化中，还有气相自由基反应发生， O_2 的存在会加快气相深度氧化反应。

为避免气相氧对烃分子的深度氧化，提高产品收率与选择性，人们开发催化剂晶格氧作氧源的反应新工艺。该工艺以 Redox 模型将烃分子与 O_2 分开进行反应，以便排除气相深度氧化反应。目前有两种反应工艺。

(1) 膜反应器工艺^[5]

用具有氧离子/电子导体性能和催化活性的金属氧化物材料做成催化膜（见图 18.41）膜左侧烃分子与晶格氧反应生成氧化产物，而膜右侧氧分子在膜上离解吸附，获得电子转化为氧离子，膜作为氧离子/电子导体，把氧离子输送到左侧，同时把电子从左侧输送到右边，完成还原氧化循环。膜反应器可提高氧化反应选择性，但 O_2 传输速率较慢，影响反应速度。

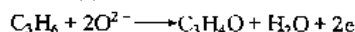
(2) 循环流化床（circulating fluid bed，简称 CFB）提升管反应器（见图 18.42）工艺

该工艺在无气相氧存在下，用催化剂晶格氧作为供氧体，按 Redox 模式，使还原-再氧化循环分别在反应器和再生器中完成，即在提升管中烃分子与催化剂的晶格氧反应生成产物，失去晶格氧的催化剂在再生器中用空气氧化到初始高价态，然后送到反应器与烃分子反应。该工艺不仅避免原料和产物与气相氧直接接触，而且在提升管中排除返混现象，大幅度提高单程收率、选择性和时空产率，同时烃进料浓度不受爆炸极限的限制，可提高反应产物的浓度，使之容易分离回收。此外可用空气代替纯氧作氧化剂，省去制氧投资和操作费用。

18.8.3 晶格氧选择氧化的应用

(1) 丙烯氧化制丙烯醛和丙烯腈^[6]

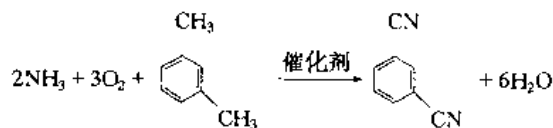
Lewis 早就提出烃类晶格氧选择氧化方法并提出循环流化床氧化工艺。他们用组成为 50% $Bi_9PMo_{12}O_{32}$ -50% SiO_2 的晶格氧催化剂，使丙烯以高达 80% 选择性转化为丙烯醛：



催化剂中 Mo^{6+} 被还原为 Mo^{4+} ，每转化 1kg 丙烯为丙烯醛需 50kg 催化剂提供的晶格氧量。

此外，Veatch 在 470℃、接触时间 9.1s 和丙烯/ NH_3 /空气 = 1:1.1:13.1 共进料条件下，在填充 566g 上述催化剂的 3.8cm 直径的流化床反应器上，得到 96% 的丙烯单程转化率和 65.2% 的丙烯腈收率，已在 20 世纪 60 年代实现工业化生产。

(2) 间二甲苯氨氧化制间苯二甲腈^[7]



该反应用钒酸盐晶格氧催化剂和循环流化床反应器，间二甲苯和 NH_3 在反应器中常压、399℃ 下与催化剂晶格氧反应生成间苯二甲腈和水。失去晶格氧的催化剂在再生器中，于 427℃ 下用空气氧化补充失去的晶格氧，催化剂在反应器与再生器间循环。

(3) 丁烷氧化制顺酐^[8]

传统制顺酐工艺是用空气为氧化剂，受爆炸极限的限制，原料气中丁烷浓度为 4%，顺酐的选择性为 50%。20 世纪 80 年代初，Dupont 公司开始开发晶格速择氧化循环流化床新工艺，现已解决两大关键技术问题：①研制成功抗磨硅胶壳层 VPO 晶格氧催化剂；②研制成功循环流化床提升管反应器（图 18.42）。VPO 催化剂在流化床再生器中被氧化，氧化态催化剂粒子通过立管移动至提升管反应器底部入口处，用含丁烷的高速原料气提升至反应器顶部，丁烷在提升管中催化氧化为顺酐，然后从顶部进入旋风分离器把被还原的催化剂粒子与反应产物分开，回收催化剂粒子经惰性气体吹脱除去吸附的碳物种后，被送入再生器用空气再氧化，完成 Redox 循环。表 18.52 为 Dupont CFB 提升管的操作条件。若在提升管中补充氧气，则会使丁烷转

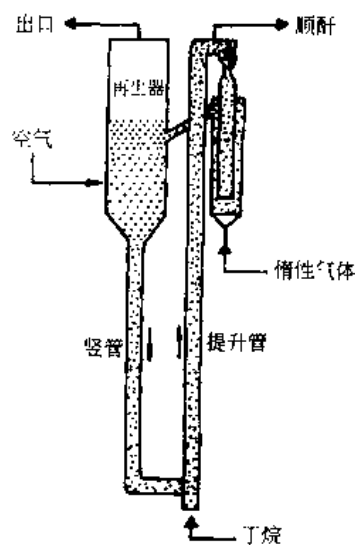


图 18.42 丁烷氧化的循环流化床提升管反应器示意图

化率上升而顺酐选择性下降。当原料气中氧含量为 6% 时, 丁烷转化率提高了 4.1%, 而顺酐选择性仅下降 0.4%, 因此适当补充氧也是有益的 (见表 18.53)。

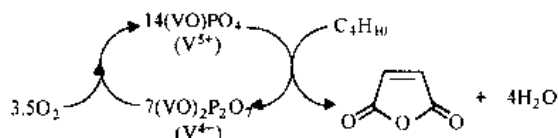
表 18.52 Dupont 丁烷制顺酐 CFB 提升管反应器示范装置的操作条件

操作参数	范 围	操作参数	范 围
提升管反应压力	稍大于常压	循环 1kg 催化剂可转化的丁烷克数	2g/kg
提升管中催化剂循环速流	400~1100kg/(m ² ·s)	丁烷浓度	≤25%
提升管反应温度	360~420℃ (出口)	丁烷转化率	20%~80%
提升管中气体流速	7~10m/s (出口)	顺酐选择性	80%~60%
提升管中气体停留时间	≤10s		

表 18.53 在提升管中补充氧气的反应结果

反应器原料组成, %		反应结果, %	
丁烷	氧	丁烷转化率	顺酐选择性
12	0	47.4	75.2
12	6	51.5	74.8
12	16	53.2	69.5

已研究丁烷在 VPO 催化剂上转化为顺酐机理涉及到 V^{5+} 与 V^{4+} 之间的 Redox 循环。



(4) 甲烷氧化偶联反应

1982 年 Keller 报道了甲烷氧化偶联反应, 他们用 Mn、Cd、Tl、Pb 等金属氧化物与 CH_4 和空气周期切换反应, 实现了晶格氧甲烷氧化偶联制乙烯的新反应, 现已成为催化领域内的热点。该工艺用 Li-B-Mn-Mg-O 催化剂, 采用 CFB 提升管晶格氧化反应工艺比共进料模式的选择性提高了 10%。

参 考 文 献

- 1 沈师孔, 闵恩泽. 化学进展. 1998, 10 (2): 137
- 2 Haggin J.C&EN. 1995, 73 (3): 21
- 3 Grasselli R K, Burrington J D. Adv Catal. 1981, 30: 133
- 4 Mars P, Van Krevlenen D W. Chem Eng Sci. 1954, 3: 341
- 5 Fujimoto K. Stud Surf sci Catal. 1994, 81: 73
- 6 Gallahan J L, et al Ind Eng Chem Pred Res Develop. 1970, 9 (2): 134
- 7 Schwendeman M N, et al. Chem Process. 1983, (7): 100
- 8 Contractor R M, et al. Stud Surf Sci Catal. 1994, 82: 233

18.9 环境保护涂料

18.9.1 概述^[1]

全球大气环境变化有: 地球变暖, 由于 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 、CFCs 温室气体所致; 臭氧层破坏, 由于 CFCs 化合物的积累; 大气层氧化容量和酸度变化, 导致酸雨, 由于 NO_x 、CO、 SO_2 、VOC 等作用所致。VOC 指挥发性有机化合物, 它已占大气排放量 15%, 它来源于交通和涂料生产与加工。为防止光化学烟雾的危害, 1977 年美国环保局 (EPA) 制定了大气净化法 (CAA), 提出了 VOC 排放标准。1990 年 CAA 又对 189 种对空气有害溶剂 (包括甲醇、甲苯、二甲苯、丁酮、甲基异丁基酮等涂料溶剂) 的排放标准作追加限制。

有机溶剂大量用于涂料工业, 它溶解树脂使之分散均匀; 调节涂料粘度; 控制涂料流挂性能; 提高涂料与基体之间的粘结; 控制涂层干燥成膜速度; 减少涂料成膜后的起泡、雾状等。但涂料生产与施工中释放大量的有机溶剂对环境的影响是不容忽视的, 人们为此发展低 VOC 涂料, 这些涂料使用溶剂的量、所占比例和变化率见表 18.54^[2]。

表 18.54 各种涂料品种的溶剂使用量、所占比例和变化率

涂料类别	溶剂使用量, %	所占比例, %			变化率, %·a ⁻¹
		1983 年	1987 年	1993 年	
一般溶剂型	60~80	56	32	16	-8
高固体分	30~60	10	17	19	+5
水基涂料	5~20	23	32	37	+6
粉末涂料	0	3	5	8	+12
液体无溶剂涂料(双液型)	0	6	11	16	+8
涂布无溶剂涂料(UV固化型)	0~40	2	3	4	+15

18.9.2 低 VOC 涂料

1950 年前, 所有涂料都是溶剂型的。乳胶涂料开始在涂料中首次引入水为溶剂。70 年代后考虑溶剂的昂贵价格和降低 VOC 排放量, 发展了低 VOC 和不含有有机溶剂的涂料。

18.9.2.1 高固含量溶剂涂料(HSSC)^[3]

HSSC 是在原有生产方法基础上, 降低有机溶剂用量, 从而提高固体组分。传统的涂料固含量为 30%~50%, 而 HSSC 要求达 65%~85%。采用的方法是降低树脂分子量、极性及玻璃化转变温度(T_g), 使树脂更易溶于有机溶剂。这类树脂要求分子量分布要窄, 以防低分子量组分降低漆膜性能。另外, 要加入催化剂提高反应活性, 使用流变调节剂减少低粘度引起的流挂现象。分子量降低使涂料硬度下降, 可选择一些官能团单体和增加适量交联剂来弥补此缺陷。

HSSC 在工业原设备制造、战斗机身、金属办公室家具以及 VOC 在 200~340g/L 的 HSSC 占据着绝大部分市场, 其综合性能远超过粉末及水基涂料。

18.9.2.2 水基涂料

水是无毒无臭和不燃的溶剂, 它大大降低了 VOC, 因而发展较快, 约占涂料市场的 50%。但水也有其缺点, 如水的高气化焓带来成膜过程中所需的高能耗; 水的挥发受环境湿度的影响较大; 水的表面张力高于有机溶剂, 需乳化剂予以降低, 而后者又影响涂层耐水性。水基涂料主要有水溶型、水分散型和乳胶型三种类型。

(1) 水分散型涂料^[4]

该涂料通过将高分子树脂分散到有机溶剂/水混合溶剂中而形成。如聚丙烯酸酯涂料, 其中的高分子或被含有被低分子量胺中和的羧酸基团, 或是含有被低分子量酸中和的胺基团。例如, 含铵盐的聚丙烯酸酯类树脂的有机溶剂溶液可形成高分子聚集体的稳定分散体系, 高分子聚集体被水和溶剂均匀溶胀, 表现透明。此外, 还有醇酸树脂、聚酯、环氧树脂和聚氨酯等水分散型涂料。

(2) 水溶性涂料

水溶性涂料是在成膜聚合物中引进亲水的, 或水可增溶的基团使之水溶, 一般是引入羧基或胺基并成盐增溶。

根据被涂物在电泳涂装过程中所处电极不同, 电泳涂装法可分为阳极电泳涂装和阴极电泳涂装两种, 因而电泳涂料也分为阳极电泳涂料和阴极电泳涂料两种。

① 阳极电泳涂料 阳极电泳涂料用的成膜聚合物是阴离子型树脂。常用的都是多羧基的聚合物, 用氨水, 无机碱或有机胺成盐增溶而成水溶性, 在水中离解成多阴离子的聚合物。

② 阴极电泳涂料 阴极电泳时由于被涂物是在阴极, 所以电泳时金属底材及表面处理膜不易离子化, 故可以得到更优良的防腐蚀效果。同时, 由于阳离子树脂本身具有抑制腐蚀作用的氨基。因此, 甚至不用防锈颜料, 阴极电泳漆的漆膜也具有很好的防腐蚀性能。

阴极电泳用的阳离子型树脂, 主要特点是大分子链上含有 N、P、S 等原子的基团。但一般是引入氨基盐基化, 用有机酸(如甲酸, 乙酸, 乳酸)或无机酸(盐酸, 磷酸)中和而成水溶性。

18.9.2.3 乳胶涂料^[4,5]

乳胶涂料是水分散聚合物乳胶(一般习惯叫乳液)和颜料水浆制成。它包括聚合物乳液, 颜料水浆, 成膜助剂及其他组分(如增稠剂, 消泡剂, 防霉剂等)。

乳胶涂料中的聚合物是以微小的颗粒悬浮于水相中。在涂装后水分逐渐蒸发, 体积随之缩减, 这些分散的聚合物颗粒渐渐接近相互接触。颗粒间存在的水的毛细管压力, 迫使颗粒挤紧。在水的继续蒸发下, 压力继续增大, 迫使颗粒变形。如环境温度高于乳液聚合物颗粒的成膜温度, 颗粒就相互融合而形成连续的涂膜。

目前的乳胶漆品种主要有聚醋酸乙烯乳胶漆、纯丙烯酸系乳胶漆、醋丙乳胶漆（醋酸乙烯-丙烯酸共聚型）和苯丙乳胶漆（苯乙烯-丙烯酸系共聚型）。

主要用于建筑业，它 VOC 很低，无毒、无溶剂刺激气味，无火灾危险。此外，由于乳胶漆的粘度与高分子的分子量没有直接关系。这样，基质高分子的分子量可达很高，从而漆膜有优良的机械性能。

涂料使用中，高分子通过粒子间的凝结成膜。最低成膜温度需要略高于高分子的 T_g 。通常为了使高分子 T_g 不致太低及成膜温度不致太高，可加入适当的溶剂（成膜助剂）来降低成膜温度，而高分子的实际 T_g 可高于成膜温度。但这样做的副作用是引进了少量 VOC 挥发物。

近 20 年来室温交联型乳胶漆研究很多，其出发点是在室温下成膜时，高分子粒子包含的反应性基团相互接触，形成交联，使 T_g 提高，免去了成膜助剂，尽可能降低了 VOC。

另一研究方向是使用粒径很小高分子——纳米级粒子有助于成膜的进行。常规乳胶为几百纳米大小胶粒；若通过种子乳液聚合可得 50~100nm 的粒子；若采用微乳液聚合可得 50~20nm 的胶粒。已获得固含量为 30%~35%，乳化剂含量为 1%~1.5%、粒子小于 20nm 的含反应性官能团的丙烯酸类做胶乳，其 VOC 为零。

微乳过程是高聚物成为超微粒稳定分散在水中的过程，这一过程包含有从油包水到水包油的相反转，在相反转中，高聚物微乳体系的诸多性质会发生改变，如体系粘度、溶液表面张力、导电性等，并且在反转点附近出现液晶相、双连续相等现象。

高聚物水基微乳体系制备有两种方法。

(1) 表面活性剂法

表面活性剂作用原理有三：它吸附在高聚物微粒与水之间的界面上，降低界面自由能，减弱高聚物微粒自发凝聚的热力学过程；它吸附在固-液界面上形成一溶剂化膜，阻碍高聚物微粒相互接近，阻止其聚集作用；所选用的表面活性剂大部分是离子型的，它们使微粒荷上相同电荷，产生排斥，阻止微粒聚结。由于上述三种作用，高聚物微粒由于热运动而稳定均匀存在溶液中。此法关键在于表面活性剂的选择。可很据相似相溶原理，一般选高分子型的离子表面活性剂，如聚丙烯酸盐。

(2) 高聚物自乳化法

对高聚物进行化学改性，引入离子（或极性）基团，使高聚物变成亲水-亲油的两亲高聚物，从而具有表面活性剂的性质。当它用水乳化时，离子基团分布在高聚物微粒表面，相互排斥，从而形成稳定水基微乳液。

近年来，已开发三大高聚物微乳体系，有着巨大的应用市场，下面分述之。

① 聚氨酯水基微乳液 聚氨酯 (PU) 可通过在结构上引入离子基团（如 NH_4^+ 、 COO^- ）或非离子极性基团（如醚基）而构成微乳体系。为了提高漆膜机械性能应将离子基团与亲水醚基同时引入 PU 主链。

② 环氧树脂水基微乳液 用丙烯酸酯改性的环氧树脂水基微乳液的涂料已广泛应用于工业生产。可用上述两种方法制成稳定微乳体系。表面活性剂法简单，可将环氧树脂和丙烯酸树脂溶于丁醇和丁酮（50:50v/v）混合溶剂中，用氨水或胺中和成盐，使丙烯酸树脂成为离子型表面活性剂，加水乳化成稳定微乳液。丙烯酸树脂量增大，乳液颗粒变小，稳定性提高（见表 18.55）。

表 18.55 丙烯酸树脂量对乳液颗粒及漆膜粘附性影响

丙酸树脂量, phr	颗粒尺寸, mm	固体含量, %	干粘附性, kg/5mm	湿粘附性, kg/5mm
3	1.69	72.2	5.5	4.7
5	1.93	72.6	5.5	3.9
10	0.86	73.2	5.4	4.2
20	0.70	74.6	5.4	4.3
25	0.83	76.5	5.7	4.4
30	0.65	77.6	5.7	4.0

③ 聚苯乙烯水基微乳液 将聚苯乙烯改性成亲水亲油的磺化聚苯乙烯高聚物，加水制成稳定的微乳液。乳化过程中体系粘度与电导率变化表征了乳化相反转过程。乳状液颗粒大小随磺化度减小而增加，乳液稳定性下降。已成功制得亚微米稳定的聚苯乙烯微乳液，这对回收废旧塑料，减少“白色污染”有着重要的社会效益。

18.9.3 粉末涂料^[6]

粉末涂料是粉末状的无溶剂涂料，它是随各种粉末涂装方法的开发，在粉末塑料的基础上发展起来的（特别是静电粉末涂装法的开发）。

粉末涂料是以固体树脂和颜料、填料及助剂等组成的固体粉末状合成树脂涂料。和普通溶剂型涂料和水性涂料不同，它的分散介质不是溶剂和水，而是空气。具有无溶剂污染，100%成膜，能耗低的特点。

1952年德国人 Gemmer 就发明了聚氯乙烯、尼龙等热塑性树脂粉末涂料的流化床施工法，但直到1964年才由壳牌化学公司 (Shell Chem.Co) 完成粉末涂料的工业化生产。在1962年法国的 Sames 公司发明了粉末静电喷涂装置，这才逐步打开粉末涂料的应用局面，但其总产量仍然很低，例如，日本在1982年粉末涂料生产量仅9000t，约占涂料总产量的0.6%。

粉末涂料的优点为：①没有溶剂的挥发飞散，因而没有溶剂中毒、着火等危险，也没有水污染的问题；②粉末可回收使用，涂料利用率接近100%；③涂装一次可得较厚涂层，边角的覆盖性好，涂膜性能优良。

粉末涂料的缺点为：①调色困难，更换颜色时清扫工作量大；②与同类型溶剂型涂料比，漆膜的外观差，装饰性也差一些，闪光型而漆的光泽较低；③受压力、湿度、温度等的影响，易结块，烘烤温度较高；④一次涂装厚度在40 μ m以下难得到均匀平滑的涂膜，在某些不需要厚涂层的场合，不能得到满意的薄涂层，而且也不大适用于外形复杂的被涂物的涂装；⑤需要有防止粉末爆炸和卫生措施。

粉末涂料主要应用于金属器材表面，如汽车部件、输油管道、机电产品、仪器仪表、钢制家具、建筑材料、自行车以及化工防腐蚀、电气绝缘等涂装。

粉末涂料有热塑性和热固性两大类。主要的热塑性品种有聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、尼龙等粉末涂料。由于它们的涂膜光泽，流平性，机械强度，附着力较差，其应用受到限制。目前应用最多的是热固性环氧、聚酯、环氧聚酯、丙烯酸树脂粉末涂料，其性能比热塑性粉末涂料为优。

热塑性粉末涂料和热固性粉末涂料的特性见表18.56。

表 18.56 热塑性和热固性粉末涂料的特性

性 能	热塑性粉末涂料	热固性粉末涂料	性 能	热塑性粉末涂料	热固性粉末涂料
分子量	高	中等	底漆的要求	多数情况需要底漆	不需要底漆
软化点	高—很高	比较低	薄涂性	困难	比较容易
颜料分散性	稍微困难	比较容易	涂膜耐污染性	不好	好
粉碎性能	需要冷冻粉碎	比较容易	涂膜耐溶剂性	比较差	好

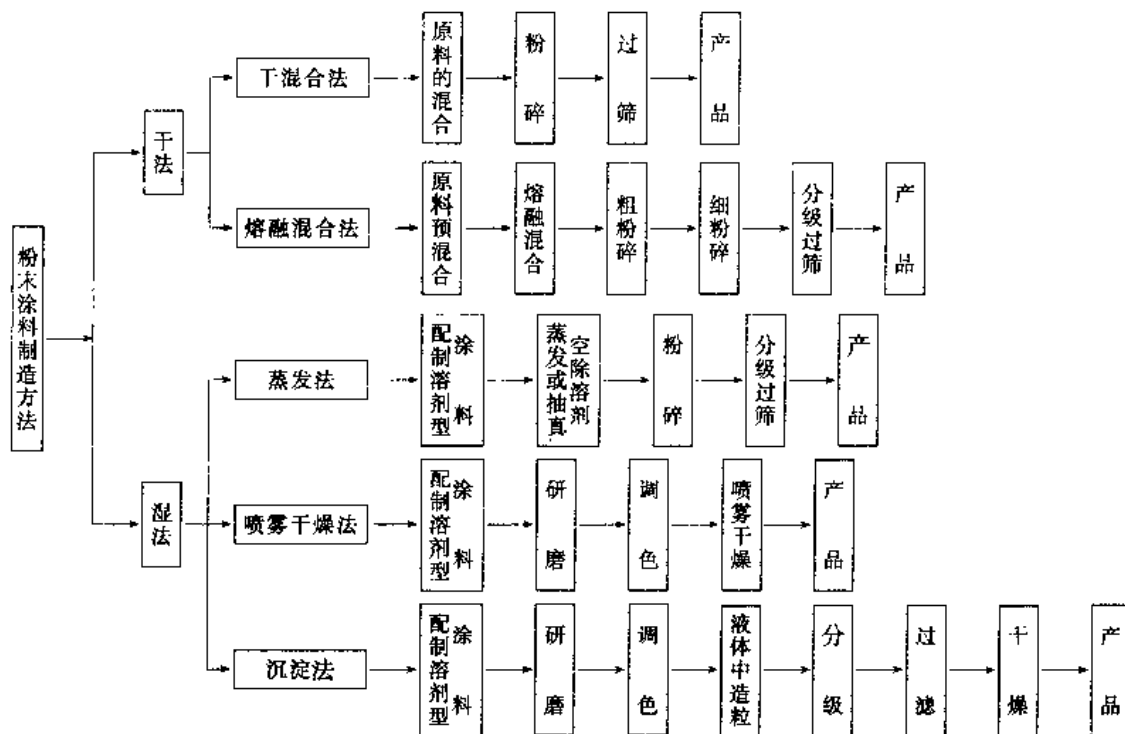


图 18.43 粉末涂料制造方法分类及工艺流程

18.9.3.1 粉末涂料制造方法

在确定粉末涂料配方的基础上，要得到高性能的粉末涂料，在制造粉末涂料过程中需要经过下面四个步骤：

- ① 为了使配方中的各种成分混合均匀, 必须把各种成分预先进行粉碎;
- ② 固化剂、促进剂、流平剂等用量少的关键成分一定要混合均匀;
- ③ 整个配方中的成分要分散均匀;
- ④ 按所要求的粒度分布把混合分散物进行粉碎或造粒, 然后进行分级。

这些单元操作过程, 可以根据不同制造方法进行组合使用。粉末涂料制造方法的分类和工艺流程见图 18.43。

18.9.3.2 各种热塑性粉末涂料涂膜性能 (见表 18.57)

表 18.57 各种热塑性粉末涂料涂膜性能

树脂种类		聚乙烯	聚氯乙烯	醋丁纤维素	尼龙	氟化聚醚	氟树脂
耐化学性能	户外耐久性	可以	极优	极优	可以	可以	极优
	耐盐喷雾	良好	极优	极优	良好	极优	极优
	耐新鲜海水	优	极优	优	可以	极优	极优
耐溶剂性能	乙醇	极优	极优	可以	良好	极优	极优
	汽油	优	极优	良好	极优	优	极优
	烃类	优	良好	良好	极优	极优	极优
	酯、酮类	良好	不好	不好	优	优	极优
	氟化溶剂	可以	不好	不好	极优	可以	极优
	盐类	极优	极优	优	优	极优	极优
	氨水	极优	极优	不好	良好	极优	极优
耐酸碱盐性能	碱	优	极优	可以	良好	极优	极优
	无机酸 (10% 溶液)	极优	极优	良好	可以	极优	极优
	无机酸 (30% 以上)	优	良好	不好	不好	极优	极优
	氧化酸 (10% 溶液)	优	极优	不好	不好	极优	极优
	氧化酸 (30% 以上)	不好	良好	不好	不好	良好	极优
	醋酸、甲酸	优	可以	不好	不好	极优	极优
物理机械性能	油酸、硬脂酸	优	极优	可以	极优	极优	极优
	耐磨性	可以	良好	优	极优	优	极优
	柔韧性	极优	极优	良好	良好	可以	极优
	冲击强度	可以	极优	极优	优	良好	极优
	电绝缘性	极优	优	优	良好	优	极优
涂装条件	最高使用温度, °C	70	100 以下	80	80	120	200 以上
	底漆	要或不要	要	要	要	要	—
涂膜外观	边角覆盖力	良好	良好	良好	良好	良好	—
	颜色及外观	可以	极优	极优	可以	不好	—
	保色性	优	优	极优	优	良好	—
	初期光泽	优	优	极优	良好	良好	—
涂膜外观	保光性	—	良好	极优	—	—	—

粉末涂料的施工与一般涂料也不同, 均需专用设备, 技术要求高。主要施工方法有流化床法、熔射喷涂法、静电喷涂法、静电化床法、静电振荡粉末涂覆法等。其中以静电喷涂法应用最多。今后随着换色 (制造粉末涂料时, 根据需要更换颜色) 问题的解决和装饰性提高, 粉末涂料将会得到更进一步的发展。

18.9.4 液体无溶剂涂料

18.9.4.1 双液型涂料^[2]

双液型涂料以涂装前低粘度树脂和硬化剂混合, 涂装后固化的类型为代表, 其中低粘度树脂可为含羟基的聚酯树脂、丙烯酸树脂等, 固化剂通常为异氰酸酯。此外还有改性胺固化的环氧树脂类。贮存时分开包装, 用前混合, 涂装时固化。这类涂料不含低分子有机溶剂, 可以认为 VOC 几乎为零。但这类涂料树脂类型选择有限, 同时在降低涂料粘度、提高涂装效率方面仍有很多工作要做。

18.9.4.2 辐射固化涂料

辐射固化涂料是借高能辐射来引发漆膜内不饱和树脂和不饱和单体成膜物质和活性溶剂进行自由基或阳

离子聚合,从而固化成膜的涂料。以紫外光辐射固化的称UV固化涂料。1946年美国Inmont公司首先获得关于不饱和聚酯/苯乙烯紫外固化油墨第一个专利,德国于20世纪60年代使UV固化涂料进入商品化;以电子束固化的称电子束固化涂料(EB),福特公司第一个应用于汽车零部件和仪表表面涂层。目前,主要应用是UV固化涂料,而且是自由基型固化涂料。80年代末,这种涂料年平均增长率达15%以上,进入90年代仍以12%速率增长。主要原因是辐射固化涂料具有固化时间极短(数秒钟)、生产率高、无溶剂、污染小、省资源、固化所需的能量低(接近常温固化)、运输费低等特点^[8]。

(1) 光固化涂料

紫外线的能量约为电子束的 $1/10^4$,所以不足以产生自由基,所以在光固化涂料中必须加入光敏剂,这种光敏剂在紫外线能量的辐射下,可以离解而形成自由基,从而引发了自由基聚合。

光固化涂料是由聚合型树脂(光敏树脂),光敏剂(光聚合引发剂)和活性稀释剂等组成。此外,还加入能透过紫外光的体质颜料、着色颜料和助剂。

光敏树脂是含双键的预聚物或低聚物,常用品种有不饱和聚酯、丙烯酸聚酯、丙烯酸聚氨酯、丙烯酸化环氧酯等。

光敏剂很多,以二苯甲酮和安息香醚引发效果较好,使用较多。

活性稀释剂是既能降低树脂粘度,又能与树脂共聚,起到交联固化作用的物质,常用的有苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等。

助剂是用来改善光固化涂料的某些性能,如提高光敏剂催化效率的促进剂(二甲基乙醇胺、亚磷酸三苯酯等),改善涂料流平性的流平剂(如乙基纤维素和醋丁纤维素等),提高光固化涂料稳定性的稳定剂(如柠檬酸N-亚硝基环己胺基羟胺钾盐、新戊二醇羟基叔戊酸酯等)。

因为大多数着色颜料对紫外光的透过率低,所以光固化涂料难于制成色漆。目前已工业化的光固化涂料多为清漆,其中以木材涂装为主体,其次在塑料、纸张、金属涂装方面也有应用。

UV固化主要用紫外灯,功率为 $80\sim 240\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,光强度为 $30\sim 2000\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,灯管分为电极型和无电极型。电极型灯在两极间弧光放电产生UV,无电极型则利用微波来激发发光。

(2) 电子束固化涂料

电子束固化涂料的结构和品种大致和光固化涂料相同,只是不加光敏剂,因为电子束的能量大(使用 $150\sim 300\text{keV}$ 的加速电压已足够产生自由基),足够使涂膜中的含乙烯基低聚物产生自由基,并且能穿透颜料,所以可加颜料制成色漆,这是与光固化涂料主要不同之点。

电子束固化涂料的漆膜在一定剂量的电子束辐照下,可以达到完全固化。而热固化涂料因固化涂料的条件不易严格控制,不是烘烤不足,就是过烘烤。所以不能像电子束固化涂料那样,可以达到设计的性能。

辐射固化涂料包含有功能化的齐聚体、单官能团或多官能团单体,对于UV固化体系则须引入光引发剂或光敏剂。

① 单体和齐聚物^[9] 通常此类涂料齐聚物粘度较大,必须加入稀释剂即单体,以调整施工粘度。70年代发展了第一代多官能丙烯酸单体,包括TMPTA、HDDA、PETA和TTEGDA等。这些单体具有优良稀释性能和固化性能、低挥发性、价格适中。80年代又发展以乙烯基醚替代丙烯酸酯类单体,它稀释性能好、固化快,也可进行阳离子聚合。

齐聚物也经历一系列发展过程,丙烯酸酯是继不饱和树脂后发展起来的第二代光固化树脂,反应活性高、品种多。另外马来酸酯和乙烯基醚齐聚物作为“非丙烯酸酯类”体系也很有前途。

快速固化和低粘度往往难以同时获得,因商需要平衡考虑粘度、固化速度和漆涂性能、新型氨基改性聚酯是一重大突破。

用水作辐射固化涂料溶剂已研究多年,它可获得低粘度,且保持纯齐聚物性能。水基丙烯酸聚酯和丙烯酸聚氨酯已成功用于丝网印刷油墨、木材涂层和皮革织物的整理。

② 光引发剂/光敏剂体系^[10] UV固化体系要光引发剂或光敏剂,以引发产生自由基或活性离子基。通常用安息香醚、苯偶酰缩醛、苯乙酮、硫杂蒽酮等,但它们易受到空气中 O_2 的阻聚作用。阳离子光引发剂如二苯碘盐则无此缺陷,它产生自由基和离子基,同时引发阳离子聚合和自由基聚合。

(3) 发展方向

应用这类涂料主要目的之一是使树脂瞬间固化,获得具有特殊性能的聚合物涂层,然而这一技术本身也存在某些缺陷限制了它的潜在应用,其工作方向如下。

① 氧的抑制 自由基引发聚合反应中,氧的阻聚效应是最难解决的问题之一,因为环境中的氧对自由基有很大的亲和力,易生成稳定的过氧自由基,从而导致表面固化不良。已报道用 N_2 气、浮蜡法隔离氧气、添加氧气清除剂、使用表面活性引发剂等方法,能减小氧的阻聚效应,但无法消除氧效应。

② 紫外光的穿透能力 目前用的 UV 大多是高压或中压汞灯, 对有机材料穿透力有限, 特别在有颜料的树脂中穿透力不超过 $10\mu\text{m}$ 。

降低引发剂浓度, 虽然可增加光的穿透力, 但却降低了固化速度。可用增加光强度解决穿透力与固化速度问题。

③ 活性 固化技术与树脂活性有关, 开发高活性的光引发剂, 以及设计和选择更高反应活性的多官能团或单官能团的单体和齐聚物则显得更为重要。新型引发剂能在近紫外区和可见光区吸收光能, 高效产生活性中心, 溶解性好, 价格低廉。开发优良的齐聚物, 以及低毒、低挥发高活性的稀释剂正是人们可期望的。

④ 水性光引发剂 紫外光固化体系中常含有少量溶剂和稀释单体, 它们亦对人体有害, 因而开发水性光固化体系是目前的又一重要方向。它成本低、安全、无污染, 设备便于清洗、适合各种涂布方式, 在丝网印刷油墨、抗蚀剂、胶粘剂、木材涂料、柔性印刷板等方面得到了迅速的发展。

已研制的水基光引发剂有以下几类: 水性安息香衍生物, 水性二苯乙二酮类, 水性苯乙酮衍生物, 水性硫杂蒽酮类, 水性二苯甲酮类。

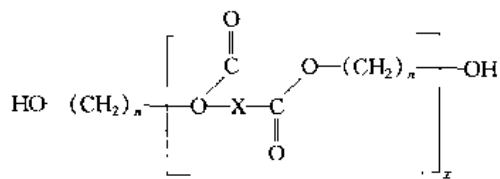
(4) 应用现状^[11]

由于辐射固化具有污染少、固化快、耗能低等特点, 近几年来, 辐射固化不仅在木材涂料、金属装饰及印刷工业等方面逐步取代传统涂料, 并已开始广泛应用于光学透镜、电子器件、光纤涂层等精密工业。下面列出了 UV 和 EB 固化的各个应用领域。

- ① 木材涂层 木材底漆和表层清漆以及色漆, 填料 (填充木板内部和表面空隙), 水基家具涂层。
- ② 塑料涂层 薄膜涂层和硬涂层, 汽车部件、器械、光盘、信用卡、窗户薄膜以及汽车前灯和发光部件的金属化塑料底材涂层。
- ③ 纸张涂层 装饰纸、标签、卡片和书面等的表面上光, 金属化纸张底材涂层。
- ④ 地板涂层 乙烯基地毡, 乙烯基硅镶木地板。
- ⑤ 金属涂层 食品罐头, 汽车和器械装饰, 交通隧道墙板。
- ⑥ 硅酮涂层 (纸张/薄膜) 脱膜衬里, 标签, 铸件。
- ⑦ 电子涂层 保形涂层, 封装化合物, 光刻胶, 软 (硬) 盘, 光盘, 录像带, 磁带光纤。
- ⑧ 油墨 平板印刷 (纸板盒, 软包装品, 杂志, 出版物), 丝网印刷 (塑料标签, 塑料瓶, 金属箔, 纸和纸板包装品) 和胶印。
- ⑨ 粘合剂 层压材料 (纸或薄膜/木材, 薄膜/薄膜, 纸/箔等), 普速粘接 (汽车部件, 光学器件) 和压敏胶 (标签, 接触纸/薄膜等)。
- ⑩ 交联 热收缩膜, 电绝缘材料。

18.9.4.3 单液型液体无溶剂涂料

上面提到的双液型无溶剂涂料在贮存与使用上有很大的限制, 这样研究单液型无溶剂涂料便成了全新的课题。Frank Jones 等^[12,13]研究了一系列低聚聚酯的粘度、熔融温度和分子量的关系, 选择合适的固化剂和助剂, 研制出在 $130\sim 150^\circ\text{C}$ 、固化时间 30min、涂膜性能良好的配方。该线性低聚聚酯由二酸和二醇缩聚而成, 数均分子量为 700 左右, 25°C 时粘度为 $800\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。其结构如下:



其中 x 为 $(\text{CH}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_2)_4$ 和 $(\text{CH}_2)_7$ 的混合物 (摩尔比 1:1:1)。

三聚氰胺树脂和聚异氰酸酯都是合适的交联剂。若用后者, VOC 可低至 $8\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。三聚氰胺树脂固化则膜相较软, 为此必须进一步改进。

参 考 文 献

- 1 明伟华, 府寿宽. 化学进展. 1998, 10 (2): 195
- 2 前田健藏. 工业涂装. 1992, 128: 30
- 3 Jones F N. In: Proceedings of 24th Waterborne, Higher-Solids and Powder Coating Symposium. New Orleans, LA, USA, 1997.1
- 4 Doren K, Freitag W. Water-Borne Coatings: The Environmentally-Friendly Alternative. Hanser Pub. 1994
- 5 Wick Z W. Organic Coatings: Science and Technology, vol I & II, John Wiley & Sons, Inc. 1992

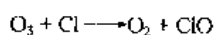
- 6 南仁植, 丁天敏. 粉末涂料. 北京: 化学工业出版社, 1994
- 7 施文芳, 黄宏. 化学通报. 1997, 4: 1
- 8 Pappas P. UV Curing Science and Technology. Stamford, CT, USA. 1978; 1985
- 9 Fouassier P. In: Radiation Curing in Polymer Science and Technology. Elsevier Applied science London and New York, 1993, 2: 1
- 10 Shi W F. Synthesis and Photocuring of Modified Linear and Hyperbranched Polyesters. Royal Institute of Technology. Sweden. 1994. 113
- 11 屈滋善. 涂料工艺 (第四分册). 北京: 化学工业出版社, 1995
- 12 Jones F N, Fu S K. USP 5 587 428. 1996
- 13 Jones F N, Fu S K. USP 5 641 854. 1997

18.10 氯氟烃 (CFC) 的替代物

18.10.1 概述^[1]

大气中的 O_2 在距地面约 12~50km 的平流层内, 受到阳光辐射, 发生光化学反应面生成 O_3 , 并在 20~25km 处形成一浓度较高的臭氧层。太阳常量辐射中的紫外光 (280~320nm), 几乎全为它吸收, 从而构成一个屏障, 保护地球上的生物和人类的生存。同时, O_3 在红外区 9.7nm 处也有一强吸收带。因此, 大气臭氧层又起保护一部分热以使地球表面不致过冷的“温室效应”。臭氧层厚度在低纬度较薄, 最大浓度为 6×10^{-6} ; 在靠近极地约 22km 高度地区, 由于温度关系臭氧层较厚, 最大浓度在 22km 高度。在对流层 11km 高度, O_3 浓度约为 $(50 \sim 70) \times 10^{-9}$, 不会达到有害程度。

1974 年 Rowland 和 Molina 提出假说, 认为由于氯氟烃排放导致平流层污染, 引起臭氧层中 O_3 浓度下降, 甚至臭氧层破坏。由于这些氯氟烃广泛用作致冷剂、发泡剂、喷雾剂、洗净剂, 它们数量多而且极其稳定, 其寿命可达几十年甚至百年以上。它们到达平流层后在只有那里存在的 190~220nm 紫外辐射下, 发生光分解, 并放出氯原子, 氯原子又是 O_3 分解的催化剂:



通过 Cl 与 ClO 相互转换, 使 O_3 大量分解, 按一个 Cl 原子在平流层内平均存留两年计, 到其生成 HCl 去除以前大约可分解 10 万个 O_3 分子。其后果是臭氧层浓度下降和地面紫外辐射剧增, 其后果是严重的。

Rowland 提出的警告未引起重视, 氯氟烃用量大幅度增长, 1983 年世界产量达 1Mt, 每年按 5% 速度递增。1985 年英国南极考察队发现了 Halley 湾大气中春季 O_3 浓度同 1977 年相比, 下降了 40% 以上。更多的证据表明, 极地上空形成了“臭氧空洞”。

紫外辐射的增加, 会对人体细胞内 DNA 造成损伤, 使皮肤癌增加 30%~50%。也会引起白内障、视力减退、破坏免疫系统。此外, 会使农作物减产、海洋浮游生物繁殖下降, 破坏海洋生态环境。

1987 年联合国环境规划署在蒙特利尔召开“保护臭氧层条约”会议, 37 国签署了限制氯氟烃生产排放和使用的议定书, 规定在 1993 年 7 月 1 日将其用量和产量分别削减到 1986 年的 80% 和 90% 以下; 1998 年 7 月 1 日进一步下降到 50% 和 65% 以下。但是 CFC-11 和 CFC-12 在大气中寿命长达 70~120 年, 因此, 即使完全禁用生产与使用, 大气臭氧层消耗也会持续多年。

我国也是臭氧层破坏受害国之一, 近来发现西藏上空臭氧浓度有所下降。我国多次参加有关国际会议, 并规定 CFC 削减时限是在 2010 年完全淘汰。

目前使用的几种 CFC 的臭氧破坏系数 (ODP) 和地球温室效应系数 (GWP) 见表 18.58。它们寿命长, 在大气中存量惊人, 估计为 2000 万吨。我国是冰箱大国, 必须开发 CFC 替代物, 已经开始 HFC-134a 进行中试生产, HFC-32 也有批量生产。

表 18.58 受控氯氟烃类物质

名 称	分子式	ODP ^①	GWP ^②	用 途
CFC-11	$CFCl_3$	1.0	0.4	发泡剂、喷雾剂、致冷剂、清洗剂
CFC-12	CF_2Cl_2	1.0	1.0	致冷剂、发泡剂、喷雾剂
CFC-113	$C_2F_3Cl_3$	0.8	0.3~0.8	清洗剂
CFC-114	$C_2F_4Cl_2$	1.0	0.5~1.5	发泡剂、喷雾剂、致冷剂
CFC-115	C_2F_5Cl	0.6	1~3	致冷剂

续表

名 称	分子式	ODP ^①	GWP ^②	用 途
halon-1211	CF ₂ BrCl	3.0		灭火剂
halon-1301	CF ₃ Br	10.0		灭火剂
halon-2402	C ₂ F ₄ Br ₂	6.0		灭火剂

① Ozone Depletion Potential 臭氧破坏系数。

② Greenhouse Potential 温室效应系数。

18.10.2 CFC 替代物的开发

替代物必须满足环保要求,即 ODP 和 GWP 值应小于 0.1。也要符合使用性能要求。目前最有希望代替 CFC-12 的有 HCFC-22、HFC-134a 和 HFC-152a。代替 CFC-11 作聚氨酯发泡剂的有 HCFC-123 和 HCFC-141b。代替聚苯乙烯发泡的有 HCFC-22。代替清洗剂 CFC-113 的有 HCFC-225a 和 HCFC-225cb 混合物。哈龙灭火剂替代物也正在开发之中。各种替代物见表 18.59 和表 18.60 所示。

表 18.59 CFC 可能替代物及其性能

代 码	分子式	沸点,℃	潜在用途	可燃性	工业合成方法	毒性	ODP 值
HCFC-22	CHClF ₂	-40.8	致冷剂 发泡剂	难燃	成熟	低	0.05
HFC-152a	CH ₃ CHF ₂	-24.7	致冷剂	易燃	成熟	低	0
HFC-134a	CF ₃ CH ₂ F	-26.5	致冷剂	难燃	成熟	低	0
HCFC-123	CF ₃ CHCl ₂	28.7	发泡剂 致冷剂	难燃	正在开发	低	<0.1
HCFC-141b	CH ₃ CFCl ₂	32	发泡剂	可燃	成熟	尚不完全	<0.1
HCFC-225ca	CF ₃ CF ₂ CHCl ₂	51.1	清洗剂	难燃	正在开发	尚不完全	0.04
HCFC-225cb	CF ₂ ClCF ₂ CHClF	56.1	清洗剂	难燃	正在开发	尚不完全	0.04
HFC-227ea	CF ₃ CHFCF ₃	-15.2	灭火剂	难燃	正在开发	尚不完全	0
PEC-410	C ₄ F ₁₀	-2	灭火剂	难燃		尚不完全	0
HFC-23	CHF ₃	-84.4	灭火剂	难燃	成熟		0
	ClF ₃	-22.5	灭火剂	难燃	未成熟		

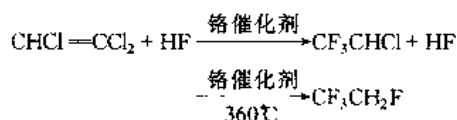
表 18.60 氟氯烃替代物

替 代 品 ^①		分子式	ODP	GWP	用 途				替代对象
					致冷剂	发泡剂	喷雾剂	清洗剂	
含 氢 氟 氯 烃	HCFC-22	CHClF ₂	0.05	0.07	✓	✓	✓		CFC-12
	HCFC-123	CHCl ₂ CF ₃	0.02	0.01	✓	✓	✓		CFC-11
	HCFC-124	CHClFCF ₃	0.02	<0.1	✓	✓	✓		CFC-12
	HCFC-132b	CH ₂ ClCClF ₂	<0.05	<0.1				✓	CFC-113
	HCFC-141b	CH ₃ CCl ₂ F	0.1	0.05		✓			CFC-11
	HCFC-142b	CH ₃ CClF ₂	0.06	<0.05	✓	✓	✓		CFC-12
	HCFC-225ca	CHCl ₂ CF ₂ CF ₃	<0.08	—				✓	CFC-113
	HCFC-225cb	CHClFCF ₂ CF ₂ Cl	<0.08	—				✓	CFC-113
氢 氟 烃	HFC-125	CHF ₂ CF ₃	0	—	✓	✓	✓		CFC-12
	HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	0	<0.1	✓	✓	✓		CFC-12
	HFC-152a	CH ₃ CHF ₂	0	<0.1	✓	✓	✓		CFC-12

① 代号数字含义:第一位数字表示分子中碳原子数减1,差值为零时可省略,第二位数字表示分子中氢原子数加1,第三位数字表示分子中氟原子数。a、b、c表示同分异构体。

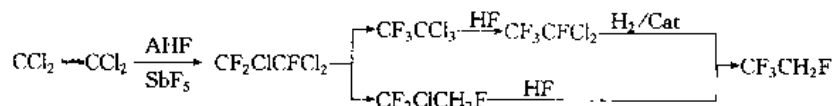
18.10.2.1 CFC-12 致冷剂的替代物

杜邦公司首先开发 HFC-134a (1,1,1,2-四氟乙烷) 作为 CFC-12 替代物。它性质与 CFC-12 相近,ODP 值为零,是最有发展前途的致冷剂。已经建成年产量达 15 万吨的生产装置。它的合成是以三氯乙烯气相氟化法^[2]:



第一步反应得 HCFC-133a, 然后再与 HF 反应而得 HFC-134a。第二步反应转化率为 20%。此工艺须大量回收原料并减少副产物生成。为此也进行液相氟化法研究, 上海有机化学研究所利用全氟烷氧基磺酰氟为催化剂, 在 230℃ 和 $1.2 \times 10^4 \text{ kPa}$ 下, 使 HCFC-133a 与 KF 水溶液反应, 得到满意结果, 反应温度降低, 设备腐蚀得到有效控制^[3]。

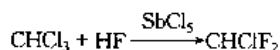
另一工艺是四氯乙烯为原料的多步合成^[4]:



该工艺步骤较多, 反应条件苛刻, 本法产品价格较高。

另一替代物为 HFC-152a (1,1-二氟乙烷) 合成工艺成熟^[5]。它用乙炔与 HF 在催化剂作用下反应而得。我国已有一定生产规模。近来已开发用氟乙烯为原料生产新工艺, 减少了三废, 降低了能耗。HFC-15a 性能与 CFC-12 相近, 可直接用于冰箱。缺点是有一定的可燃性。

HCFC-22 (二氟氯甲烷) 是氟塑料原料, 为空调器致冷剂, 它由以下反应而得^[6]:

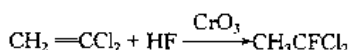


HCFC-22 年产量达几万吨, 但仍属被禁之列, 允许使用到 2030 年。它分子中含有氟原子对大气臭氧层有一定破坏作用, 因而存在它的替代物开发问题, HFC-32、HFC-125 和 HFC-134a 三者按一定比例混合有可能替代 HCFC-22。

18.10.2.2 发泡剂 CFC-11 的替代物

美国杜邦首先开发 HCFC-123 (1,1,1-三氯-2,2-二氯乙炔) 用此替代 CFC-11。它用四氯乙烯为原料与 HF 反应, 生成 CFC-113, 再经重排生成 CFC-113a^[7] (1,1,1-三氟三氯乙烷), 最后氢化得到 HCFC-123。此法收率不高。若用铬化合物为催化剂进行气相氟化, 可一步反应而得, 产率达 70%。

HCFC-141b (1,1,1-二氟氯乙烷) 是当前生产量最大的 CFC 替代物品种之一, B.P 为 32℃, 与 CFC-11 相似, 制备方法为^[8]:

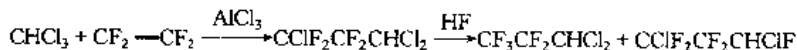


目前, HCFC-141b 作为 CFC-11 主要替代物, 作聚氨酯泡沫塑料生产的发泡剂。

18.10.2.3 清洗剂 CFC-113 的替代物

电子工业和精密仪器仪表制造业中常用清洗剂对零件或整机进行清洗。20 世纪 70 年代末, 我国引进 CFC-113 系列清洗剂, 由于 CFC-113 有足够的高压击穿强度、去油污能力强, 热稳定性好无闪点和燃点, 对大多数金属、塑料、导线的绝缘层均无作用, 且毒性小而广泛使用。但 90 年代后, CFC-113 作为第一批控制和淘汰的物质。之后, 1,1,1-三氯乙烷成为 CFC-113 代用品。但不久, 1,1,1-三氯乙烷也被列为后续限用名单。

国外开展了含氢氟氯烃, 如 HCFC-132b、HCFC-225ca、HCFC-225cb, 它们 ODP 很小。日本旭硝子公司认为 HCFC-225 最有希望。其合成方法为:



由于 HCFC-225 分子中也有氯原子, 故也不是理想替代物。

以后又开发全氟烃 C_6F_{14} 、 C_6F_{12} , 它们的 ODP 为 0, 但 GWP 不为 0; 再以后推出含氢氟醚和含氢氟环烃, 它们 ODP 和 GWP 均为 0, 大气中寿命短, 清洗效率高, 不燃不爆。这些高氟液体与其他溶剂组成的清洗剂可能成为 CFC-113 替代物, 这一方向正在开发之中。

目前在市场上主要使用的有机溶剂型清洗剂, 如 SS-25, GD-1, CT-101 可达到取代 CFC-113 的目的。

18.10.2.4 灭火剂哈龙替代物^[9~11]

哈龙是一种含碳、氟、氯、溴 4 种原子的烃化合物, 它具有特殊的灭火效果, 不导电、低毒、不残留, 广泛用于飞机、舰船和电子设备的灭火。主要品种有 Halon-1211 (二氟氯溴甲烷) 和 Halon-1301 (三氟溴甲烷)。我国年生产能力为 6000t, 估计 1991 年共进口哈龙 500t。

哈龙对臭氧层破坏力极大。以 ODP 计, CFC-12 的 ODP 值为 1, 而 Halon-1211 的 ODP 值为 3, Halon-

1301 为 10。因此它被列为禁用物质。规定从 1994 年起,除必要用途(计算机房、飞机、坦克、船舶)外,停止生产与消费。

目前还没有完全替代哈龙的物质。暂时替代物是 HFC-227ea、CEA-410、HFC-23。有效的哈龙替代物有待开发。

参 考 文 献

- 1 朱庆寅. 化工百科全书(第二卷). 北京: 化学工业出版社, 1991
- 2 Molina MJ, et al. Nature. 1974, 249: 810
- 3 Bell S L. US 4129608. 1978
- 4 林永达, 梁与达. CN. 1075708. 1992
- 5 Manger L E, et al. EP 366404. 1988
- 6 Otto S. US 2146354. 1939
- 7 Booth HS, et al. Ind Eng Chem. 1932, 24: 637
- 8 Gumprecht WH. EP 313061. 1988
- 9 Ide T. EP 187643, 1985
- 10 林永达, 陈庆云. 化学进展. 1998, 10 (2): 228
- 11 李政禹. 现代化工. 1990, 5: 20

18.11 铬盐工业中的绿色技术

18.11.1 概述

由铬铁矿生产铬盐是重要的无机基础化工工业。铬盐广泛用于冶金、材料、电镀、制革印染、橡胶等工业部门,涉及到国民经济 10% 以上的产品。但是铬盐工业长期被列入我国严重污染行业之首,铬盐不仅使胃粘膜充血、炎症以及溃疡外,还可引起肾组织坏死、脑水肿、内脏器官出血等病变。近年来,人们发现铬污染会导致畸胎,致突变与致癌。表 18.61 列出了接触和未接触铬化合物的工人癌死亡率比较。

表 18.61 接触和未接触铬酸盐化合物的人癌死亡率比较

死亡原因	比 率	备 注
肺癌	122~308	铬酸盐工人, 德国 (1929~1938)
气管癌及肺癌	29.2	美国铬酸盐工人 (1930~1947) 与美国炼油工人 (1933~1938)
口部癌	5.4	美国铬酸盐工人 (1930~1947) 与美国炼油工人 (1933~1938)
消化道癌	2.0	美国铬酸盐工人 (1930~1947) 与美国炼油工人 (1933~1938)
肺癌	15.2	俄亥俄铬酸盐工人 (1931~1949), 男染工 (1937~1947)
肺癌	3.6	美国铬酸盐工人 (1951~1956)
非肺癌	1.3	美国铬酸盐工人 (1951~1956)
呼吸道癌	29	所有年龄
呼吸道癌	40	15~44 岁
呼吸道癌	30	45~55 岁
呼吸道癌	20	55~74 岁
呼吸道癌	9.4	美国铬酸盐工人 (1931~1960)

注: 比率 = $\frac{\text{接触者死亡率}}{\text{未接触者死亡率}}$ 。

由表可见,呼吸道癌死亡率,接触铬者比不接触铬者大 15~300 倍。

我国每年生产高毒铬渣 30 万吨及大量含铬粉尘,数百万吨积存废渣已严重污染地下水体,铬的污染已严重危及环境与铬盐产业的生存发展^[1,2]。为此,必须积极开发绿色生产新工艺,并大力加强污染综合治理的研究工作。

18.11.2 铬盐生产绿色工艺^[1]

传统铬盐生产是高温焙烧-水浸-多级蒸发结晶工艺,能源与资源利用率很低。从 20 世纪 80 年代起,日本、美国研究熔盐液相氧化法,但迄今仍未工业化。中国科学院化工冶金所首次提出用 NaOH 为多元基质的

低温熔盐 ($<550^{\circ}\text{C}$) 流动介质中连续氧化-高浓度介质单向分离-碳循环转化系列新工艺, 建立了高效、高选择性的多相反应与分离系统和低消耗、零排放的绿色新化学过程, 从根本上解决了这一世界性难题。这一新工艺由三部分组成。

18.11.2.1 铬资源的深度利用和铬渣的零排放

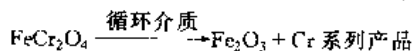
NaOH 为基质的多元熔盐液相氧化-高浓介质单向分离新过程从根本上解决了铬的深度利用和铬渣零排放问题, 高效化学反应使铬的转化率接近 100%, 铬渣含铬量由老工艺的 5% 可降至 0.1%, 铬的回收率提高了 20%。由于新过程省去了添加惰性焙烧填料, 不仅节省资源, 而且使渣量降为老工艺的 1/4。废渣以无害的铁为主要成分, 可作为铁精矿炼铁, 实现铬渣零排放。

18.11.2.2 铬铁矿的全组分深度利用

在 Na^+/OH^- , CrO_4^{2-} , $\text{AlO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的四元水盐体系分离化学规律的研究基础上, 运用动力学相平衡综合优化方法, 开拓出介稳相分离新技术, 实现 $\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{NaAlO}_2$ 的分离, 同时获化学纯 Al_2O_3 , 消除了铝渣污染。

18.11.2.3 反应介质的内循环

铬在转化为水溶性 Na_2CrO_4 盐类被提取后, 再加工成 CrO_3 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Cr_2O_3 等产品, 须经耗酸脱钠的复杂处理, 产生了有毒 (含铬) 的 Na_2SO_4 、 NaHSO_4 废渣, 消耗了 Na^+ 。新工艺采用碳化循环固相转化法, 实现钠和其他反应介质的内循环。即除矿石、空气以外, 不生产废弃物, 总反应示意为:



新工艺有重大的社会效益和经济效益, 投资下降了 30%, 原料与能耗下降 20% 以上, 并提高了产品附加值。

参 考 文 献

- 1 张懿, 李佑楚, 王志宽, 陈家镛. 化学进展, 1998, 10 (2): 172
- 2 成思危, 丁冀, 杨春荣. 铬盐生产工艺. 北京: 化学工业出版社, 1987

18.12 制革工业中的绿色化学技术

18.12.1 概述

我国是制革工业大国。每年生产猪皮革 8000 万张, 牛皮革 3000 多万张, 羊皮革 5000 多万张, 年出口创汇达 80 多亿美元^[1,2]。但在制革工业发展的同时, 也带来严重的环境污染与生态破坏, 为了可持续发展制革工业, 必须走清洁生产之路。

18.12.2 制革污染的来源

制革污染来自两方面: 一是原料皮上除去的油脂、肉渣、毛和边脚余料、腐烂变质的化学水解产生的氨基酸、多肽和蛋白质造成的; 二是制革生产过程中使用的化工原料带来的, 如硫化碱、工业盐、石灰、红矾、染料和高聚物等。

根据英国皮革协会 (BLC) 资料^[3], 制革中只有 20% 原料皮转化为革, 其余的形成废物或副产品, 如图 18.44 所示。

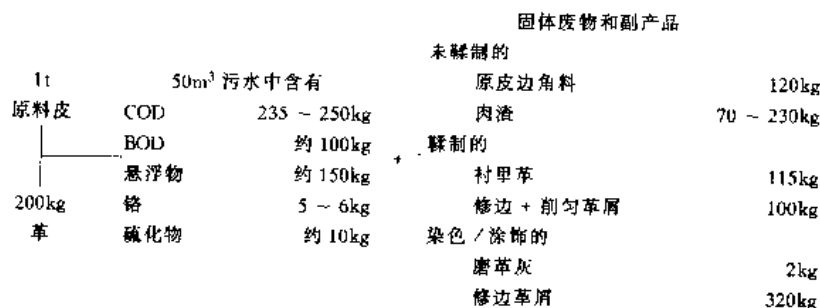


图 18.44 1 吨原料皮制成革产生的污水和固体废物及副产量

图 18.45 列出了制革过程中加入的化工原料, 以及由此产生的污染物质^[4]。

制革工业中 70% ~ 80% 的污染源 (主要是 COD、固体悬浮物、硫化物) 来自制革准备工段。我国每年排放污染物为: 铬 3500 吨, 硫 5000 吨, 悬浮物 12 万吨, (COD_{Cr}) 15 万吨, (BOD_5) 8 万吨^[5]。它们导致

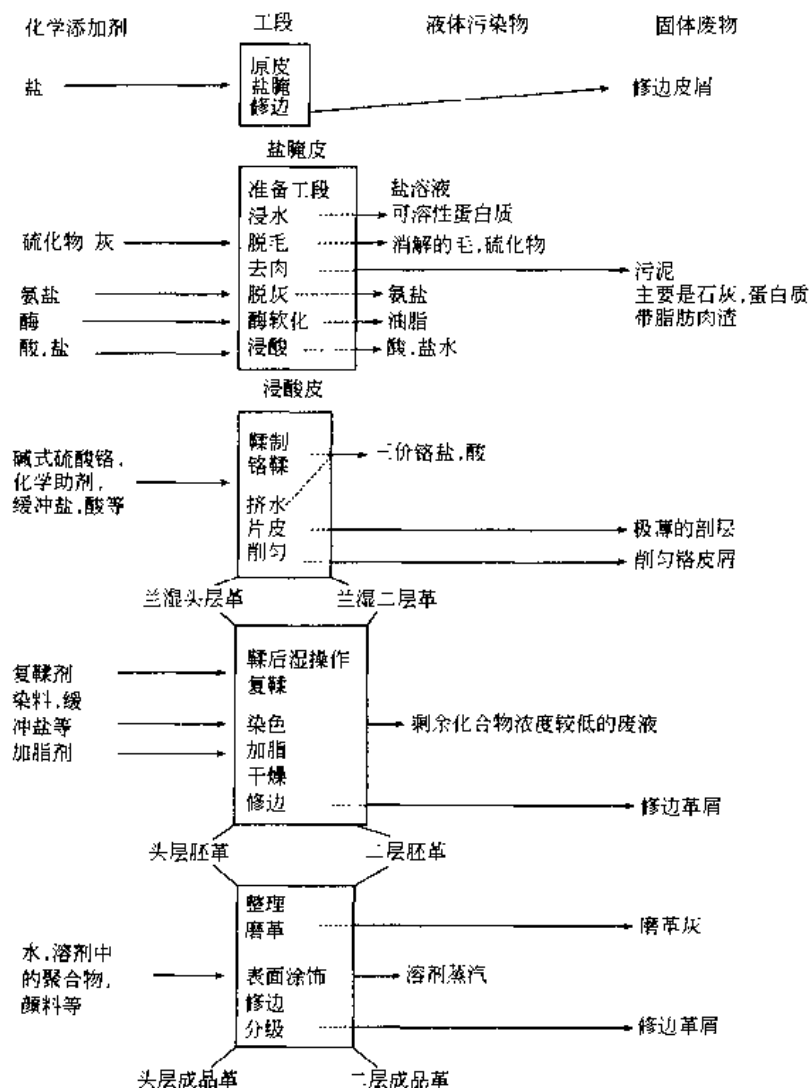


图 18.45 制革过程中加入的化学添加剂和产生的废物

江、河、湖、海甚至地下水的水质污染。

18.12.3 绿色的制革技术

污染的末端治理代价高昂。据日本、韩国资料显示, 仅末端一级处理站投资费用高达 1.5 万元/t, 日常运输费为 14~20 元/t。我国制革行业每年排放废水 7000 万吨^[2], 按上述费用计, 一级废水处理站需投资 10500 亿元, 运转费 9.4~14.0 亿元。作为一个发展中国家是很难承受的, 只有走清洁工艺之路。

18.12.3.1 开发绿色皮革化工产品

制革工业生产过程使用的化工原料是造成污染的重要原因之一。主要污染源有: 原皮防腐用的盐, 脱毛浸灰用的硫化物、石灰, 铬鞣工艺排放的含铬废液, 染色加脂废液, 涂饰过程中放出的有害溶剂、甲醛等。因此必须开发无污染或低污染的绿色皮革化学品。

① 用对环境影响较小的防腐剂保存原皮, 如 NaClO、氯化苄烷胺、异噻唑衍生物等; 选用易生物降解的烷氧基聚氧乙烯基醚类取代非生物降解的脱脂剂、渗透剂; 使用天然产物为基础的加脂剂; 禁止使用有毒染料与有机溶剂。

② 采用新型铬鞣剂^[6]。新型铬鞣剂可以提高铬的吸收与固定, 减少铬鞣剂使用量。Cr-Zr-Al 异核配合鞣剂是四川联合大学开发成功的新铬鞣剂, 它不仅提高革的丰满性, 而且节约 60% 红矾, 使废液中铬含量大为减低。其他的铬鞣剂也正在开发与利用。

18.12.3.2 实施清洁工艺

制革中主要清洁工艺见图 18.46。

国内应从以下几个方面推行清洁工艺。

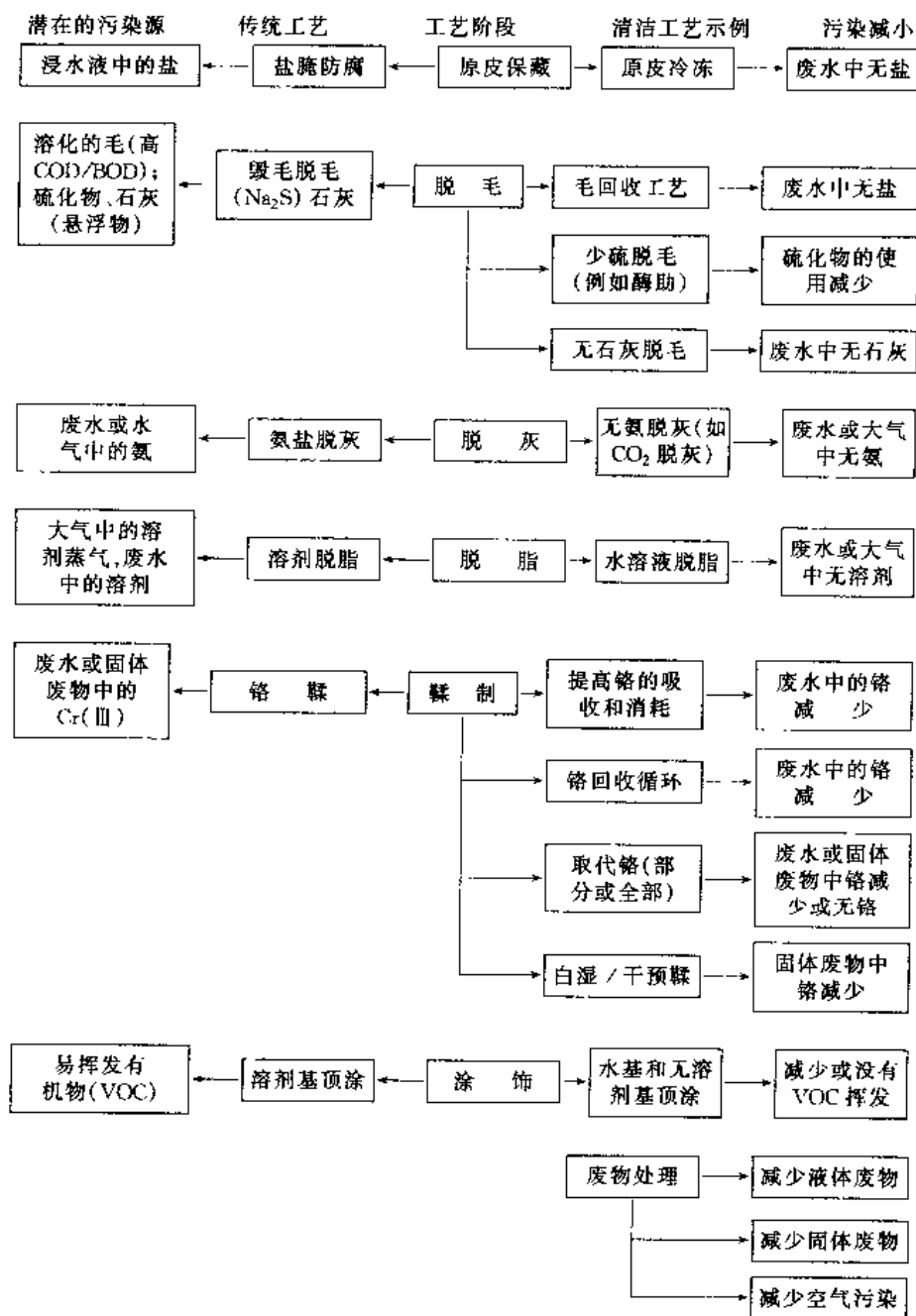


图 18.46 制革厂的清洁生产 and 废物处理

① 脱毛浸灰液循环利用 利用沉淀、过滤、清液补充 Na₂S, 循环利用。从而使废液中 Na₂S 可回收 60%, 废液排放量减少 60%, 综合废水中 S²⁻ 排放量达到国家标准。

② 复灰液循环利用 可节省石灰 60%~80%, 废液量减少 80%。

③ 新型废铬液循环利用 将废铬鞣液用于浸酸、鞣制一套工艺中, 反复使用, 可节约 25%~35% 红矾、70% 的 NaCl。

④ 稀土助染助鞣工艺 利用此技术可节约红矾 30%~50%、染料 15%~50%。

⑤ 铝预鞣白湿皮技术 先用铝预鞣然后再进行铬鞣, 可节省铬盐 40%, 废液中铬含量大为降低。

⑥ CO₂ 脱灰取代传统的氨盐脱灰, 使空气中 NH₃ 浓度降低。

⑦ 水的循环利用 1t 皮制革需消耗 30~50t 水。我国制革工业年排放 7000 万吨废水, 因此必须考虑水资源综合循环利用。

⑧ 减少电解质污染。

⑨ 皮革废弃物回收利用 (见图 18.47)。

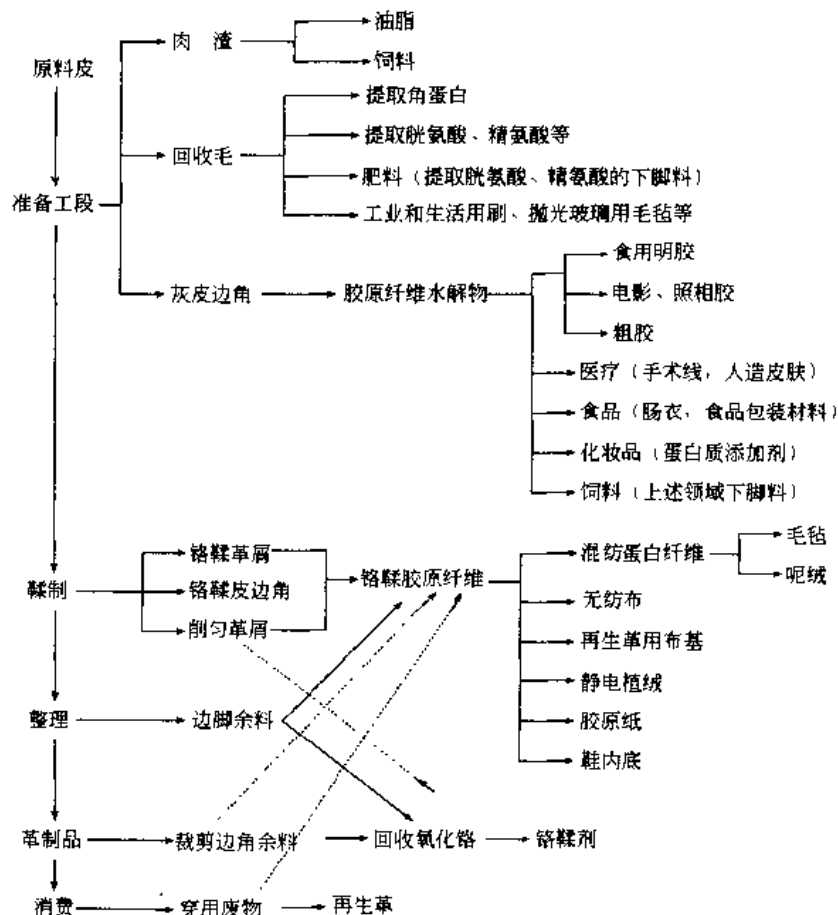


图 18.47 皮革废弃物回收利用示意图

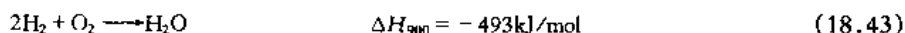
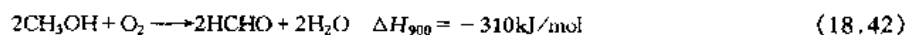
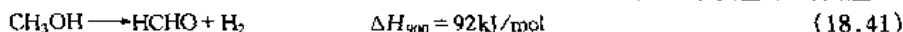
参 考 文 献

- 1 张铭让, 林炜. 化学进展. 1998, 10 (2): 185
- 2 徐永. 四川皮革. 1997, 6: 6; 1997, 6: 6
- 3 Alexander k. In: Abstracts of Papers Presented at the International Cleaner Technology Seminar. Briming, United Kingdom, 1995
- 4 冈村浩等. 新版皮革科学. 东京: 明诚企画株式会社, 1992
- 5 高忠柏. 中国皮革. 1997, 26 (2): 21
- 6 张铭让. 中国皮革. 1990, 19 (8): 22

18.13 甲醇催化脱氢制无水甲醛

18.13.1 概述

虽然可通过烃或二甲醚的氧化合成甲醛, 但迄今绝大部分商品甲醛是通过甲醇氧化法制取。如英国帝国化学公司、日本 MGC 和法国煤化学公司均采用银催化氧化甲醇法, 在 870~970K 的催化床发生下列反应:



该法消耗较多蒸汽, 操作费用高, 设备投资大, 催化剂对杂质敏感。另一生产方法是以铁-钼氧化物为催化剂, 在 570~670K 下发生反应 (18.42)、(18.43), 该法催化剂因挥发而有损失, 需在较大的氧分压下方可保持活性。两种工艺的甲醇转化率 (X) 约 99%, 甲醛选择性 (S) 约 92%, 均以甲醛水溶液为商品。近年来也发展了以 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 和 MoO_3 混合催化剂, S 可达 99.5%^[1]。

无水甲醛有重要用途, 要制取它则需精馏, 由于甲醛水溶液相对理想溶液呈负偏差, 形成共沸物系^[2], 因而分离较为困难。利用甲醇催化脱氢是一条很有前途的新方法, 它无水生成, 副产珍贵原料氢, 后者易于

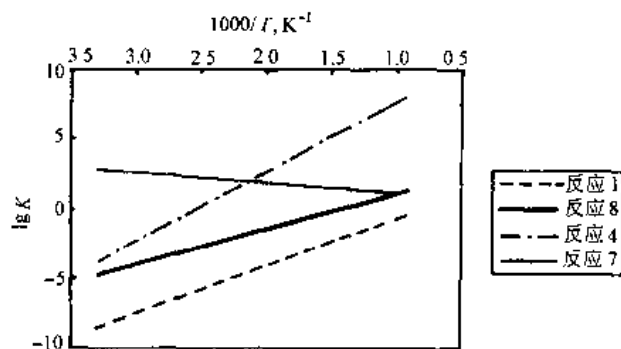


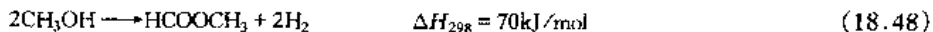
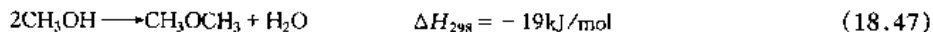
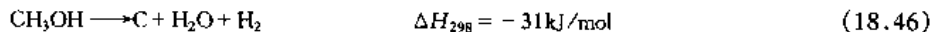
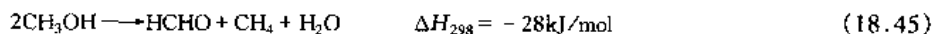
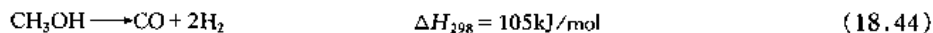
图 18.48 不同反应中反应平衡常数与温度的关系

从反应物系中分离, 因此, 近年来对此工艺进行大量的研究, 本节将评述其进展。

18.13.2 热力学基础

由反应 (18.41) 可见, 它是吸热反应, 同时在一定温度范围内甲醇脱氢是热力学可逆的。若甲醇转化率不高, 与产物分离困难, 为此必须提高 X 。利用热力学数据可计算反应平衡常数对数与温度关系 (见图 18.48)。由图可见, 温度高于 750K 时才有利于甲醛生成, 大于 850K 时, X 大于 95%。由反应 (18.41) 可见, 低压有利于脱氢, 并且在较低压力下, 反应温度可以降低。

除生成甲醛外, 也有副产物生成, 即存在以下反应:



由热力学计算知, 在 400~1100K 范围中, 反应 (18.45)、(18.46) 的平衡常数大于 10^{-1} , 反应不可逆, 由图 18.48 可见, 在此温度范围内反应 (18.44)、(18.47)、(18.48) 均可发生, 生成 CO 比生成 HCHO 更有利^[3]。

此外, 生成的 HCHO 也可以分解, 发生 $(\text{CO} + \text{H}_2)$ 、 $(\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO})$ 、 $(\text{C} + \text{H}_2\text{O})$ 、 $(\text{HCOOH} + \text{H}_2 + \text{C})$ 、 $(\text{CH}_4 + \text{CO}_2)$ 、 $(\text{C} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2)$ 等反应。当温度高于 600K 时, 在无催化剂下 HCHO 也会大量分解为 CO 和 H_2 。

由此可见, 甲醇脱氢制甲醛必须外界提供能量, 利用活性高、选择性好的催化剂, 在催化床中停留时间要短, 采用快速冷却以减少 HCHO 分解。

18.13.3 甲醇脱氢催化剂

为找寻 HCHO 脱氢催化剂, 对周期表中大量元素和化合物进行了研究, 可分为金属、氧化物、碳酸盐和沸石四大类, 其转化率和选择性见表 18.62 所示。

表 18.62 甲醇脱氢催化剂 (T 反应温度; X 转化率; S 选择性; τ 空间时间)

No	催 化 剂	T, K	$X, \%$	$S, \%$	$\tau, g \cdot s \cdot ml^{-1}$	No	催 化 剂	T, K	$X, \%$	$S, \%$	$\tau, g \cdot s \cdot ml^{-1}$
1	Cu	613	17	89	2.7	22	ZnO/云母	822	37	91	
2	Ag	1033	79			23	ZnO/云母	723	20	82	
3	Ag/Cu	893	85	92		24	ZnO/Z13X	823	66	95	
4	Ag-Cu-Si	923	91	71		25	ZnO-Ag ₂ O/SiO ₂	873	48	81	
5	Cu/mica	673	13	81	5.1	26	AgOZn ²⁺ /Z13X	873	51	82	
6	Cu/SiO ₂	773	21	80		27	Na ₂ CO ₃	965	14	92	0.03
7	Cu-P/SiO ₂	773	57	81		28	Na ₂ CO ₃	963	55	84	0.22
8	Cu-Zn-Se	923	78	85	10	29	Na ₂ CO ₃ + C(50%)	963	49	84	0.03
9	Cu-Zn-S	923	77	61		30	Na ₂ CO ₃ + Fe(3.5%)	963	35	93	0.03
10	Cu-Zn-Te	823	40	76	2.3	31	Na ₂ CO ₃ + Ni(3.5%)	963	61	81	0.03
11	Cu/mica	673	6	100	0.7	32	Na ₂ CO ₃ /C	963	28	90	0.03
12	Zn-石墨(4%)	873	39	63	47	33	Na ₂ CO ₃	1037	95	55	1s
13	Zn	873	26	73	12	34	Na ₂ CO ₃	930	35	75	1s
14	In	923	16	85	20	35	Li ⁺ /MgO	963	20	60	0.03
15	Zn	823	18	94		36	NaAlO ₂	773	5	89	0.13
16	ZnO + SiO ₂	823	43	53		37	Li _{0.5} Na _{0.5} AlO ₂	1173	98	74	0.10
17	ZnO + SiO ₂	818	49	80		38	Li _{0.5} Na _{0.5} AlO ₂	1010	40	67	0.5s
18	ZnO + SiO ₂	793	56	87		39	Na ⁺ /ZSM-5	750	20	98	0.30
19	ZnO + SiO ₂	823	24	90		40	Na ⁺ B ³⁺ /ZSM-5	823	63	92	
20	ZnO + SiO ₂	894	75	78		41	Cs ⁺ Na ⁺ /ZSM-5	723	100	65	
21	ZnO + SiO ₂	823	64	94							

18.13.3.1 金属催化剂

最早使用铜^[4]催化剂,氧的存在对活性影响极大^[5,6],缺氧时脱氢反应十分缓慢^[7],因此或者修饰金属催化剂,或者提高反应温度以提高反应速度。Aries^[8]用银作催化剂在 1133K 和 500kPa 下脱氢。Ishige^[9]将 Ag 负载在铜网上,提高了 X 和 S,也研究了 Ag-Cu-Si、Cu-Zn-Se、Cu-Zn-S、Cu-Zn-Te 和将 Cu 负载在 SiO₂、云母上等催化剂活性。研究表明^[10]Cu(I) 对 HCHO 有选择性。

金属锌、锌与石墨混合物,负载锌的 SiO₂ 均可作催化剂^[11],有较高 S。熔融锌与 SiO₂ 混合催化剂,824K 下 X 为 43%,S 为 53%^[12],而同条件下的纯锌,X 为 18%,S 为 94%。过渡金属如 Fe-Ti 合金在低 X 时,S 可达 100%。ⅧB 族如 Rh、Fe、Ni 的 X 值高,但 S 很小^[13,14]。

18.13.3.2 氧化物

已对 ZnO 负载在 SiO₂、Al₂O₃、MgO、TiO₂ 和云母作催化剂并进行了比较^[15],其中 ZnO/SiO₂ 活性最高,但使用时由于还原作用生成锌的挥发而损失。可将 ZnO 和 SiO₂ 焙烧以提高稳定性。Al₂O₃ 对 HCHO 无活性只生成二甲酯^[16]。稀土和碱金属氧化物催化产物为 CO 和 H₂,MgO 用锂盐浸渍有活性。Li_{0.5}Na_{0.5}AlO₂ 在低于 1000K 时,S、X 值均不高,高于 1000K 时,X 为 98%,S 为 67%。

18.13.3.3 碳酸盐

Meyer^[17]研究了一系列含氧酸盐其中 Li₂CO₃、K₂CO₃ 活性低,但 Na₂CO₃ 有较高的 X 和 S。当 X 较低时,S 可达 90%,X 为 100% 时 S 则为 0。由表 11.61 可见,活性炭和 Fe、Ni 与 Na₂CO₃ 混合可提高活性。动力学研究显示,在 Na₂CO₃ 上甲醇脱氢主要反应为 CH₃O—H、H—CH₂OH 键断裂生成 CH₃O、CH₂OH 和 H[·]^[18],H[·] 的复合是速率决定步骤,活性炭有高比表面,吸 H₂ 能力强,故能促进反应进行^[19]。

18.13.3.4 沸石

用 Zn、Ag、Ni、Fe、La 和 Y 修饰沸石作催化剂,大多生成 CO、CH₃OCH₃、CH₄,而 HCHO 为副产物。发展了含 1.2%Na⁺ 的缺铝 ZSM-5 沸石^[20]。Na⁺ 具有很重要的作用,并制备了含 Cs⁺、Na⁺ 高硅 ZSM-5 沸石,当 X 为 40% 时,S 达 65%。

由上可见,利用金属、氧化物、碳酸钠和沸石作催化剂均可实现甲醇脱氢制甲醛,与甲醇氧化法相比,该法可获得无水甲醛,且操作费用低,设备腐蚀小。由于不用空气故废气量少,故出的氢气可用于甲醇合成,因而该合成法很有前途。但在其工业化之前,催化剂研制、反应机理的查明等方面仍有待于进一步研究。

参 考 文 献

- 1 Castillo R, Dewaele K. Appl Catal A. 1997, 153: 1~8
- 2 Green S J. Ind Eng Chem. 1995, 47 (1): 103~106
- 3 Shoujin Su. Chem Eng Technol. 1994, 17: 34~40
- 4 Ghosh S K. Chem Ind Dev. 1973, 7 (2): 15~17
- 5 Lefferts L. Appl Catal. 1987, 31: 291~231
- 6 Wachs I E. J Catal. 1978, 53: 208~210
- 7 Atroshchenko V I. Int Chem Eng. 1964 (1-4): 581~584
- 8 Aries R S. USP 2939883. 1960
- 9 Iskiga A. JP 7424889. 1974
- 10 Takagi K. Chem Lett. 1985, 4: 527~530
- 11 Watanabe K. JP 7397808. 1973
- 12 Yao T. JP 90184649. 1990
- 13 Houtman C. Langmuir. 1996, 6 (10): 1558~1561
- 14 Su S. Appl Catal. 1993, 95: 131~134
- 15 Sagou M. Studies in Surface Science and Catalysis. 1984, 44: 139
- 16 Matsumura T. J Catal. 1976, 44: 183~186
- 17 Meyer A. Chem Eng Technol. 1990, 3: 145~148
- 18 Su S, et al. Appl Catal A. 1992, 91: 131~135
- 19 Su S, et al. Appl Catal A. 1993, 95: 131~142
- 20 Matsumura, et al. J Catal. 1986, 100: 392~397
- 21 邱生鲁, 奚强. 现代化工. 1998, 10: 17~19

18.14 共生工程及其在化工上的应用

18.14.1 概述

近年来,为提高能源利用率,西方提出共生系统^[1] (Cogeneration),即双能利用系统 (DEUS)^[2]。在大多数共生系统中,电和热同时产生,并加以利用。这里从能量共生的狭义观点出发,提出广义共生工程的概念,将它推广到整个工程技术部门。

为研究方便,将共生工程分为能量共生、能质共生、物种共生和能功共生四大基本类型^[3]。众所周知,化学工业是一个高能耗工业,它利用各种形式的能量来合成和生产人们所需要的各种化工产品。为此尤其需要应用共生工程的观点,去建立各种共生体系,实现高产优质、多品种、精细化。因此,本节将简要介绍和讨论共生工程及其在化工上的应用。

18.14.2 能量共生工程

美国化学生产者协会定义能量共生为“依次产生动力(电能或有机械能)和热。热又可用于生产过程操作或空间加热等方面”。根据这个定义,能量共生又可以分为电热共生和机械能与热共生。

18.14.2.1 电热共生工程

若某一化工过程需要 113397kg/h 的 10.2atm ($1\text{atm}=0.1\text{MPa}$)、 533K 的蒸汽作工艺之用(如升温、保温、蒸发精馏或作原料等),同时又需要 10000 度电能。蒸汽由厂内锅炉供给,电力取之外电网。一般发电厂中,燃料燃烧产生的蒸汽用于推动透平发电装置,而乏汽在冷凝器中冷凝,在冷凝器中损失的热量占总能量的 $1/3 \sim 2/3$ 之间,因而在能量利用上很不理想。

若采用电热共生工程(见图 18.49),用背压式透平(即前置式机组)可先产生高压蒸汽,在透平中做功,发出 $10000\text{kW}\cdot\text{h}$ 电力,然后将低压蒸汽作工艺过程之用,能量利用率可提高到 85% ,估计每小时可节省 $6.33 \times 10^7\text{kJ}$ 能量,相当于每年节省 86000 桶油!

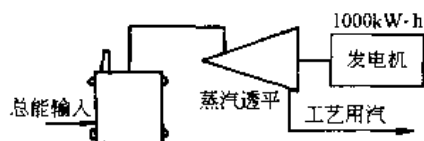


图 18.49 热电共生工程

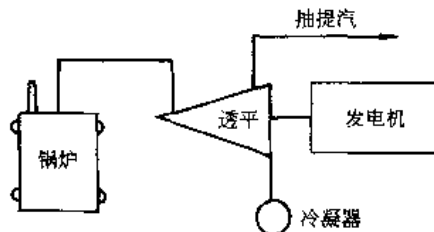


图 18.50 抽汽式透平热电共生工程

另外一种电热共生是采用抽汽式冷凝透平,见图 18.50,用较高压力的蒸汽推动蒸汽透平发电机发出电能,而抽提汽用于化工操作。但非抽提部分蒸汽仍然在冷凝器中造成热损失。

燃气透平与废热锅炉造成的电热共生(图 18.51),以及燃气透平与蒸汽动力装置的联合循环(图 18.52),都十分有效。燃料燃烧时的温度可达 1920K ,燃烧产物进入燃气透平,带动发电机发出电力,而由膨胀机排出的废气温度可达 800K 左右,利用废热锅炉可回收这部分热量。由于燃气中还有 15% 的氧,可以再补给燃料,以增加蒸汽。蒸汽还可以推动朗肯循环或背压式循环,背压蒸汽用于工艺过程。

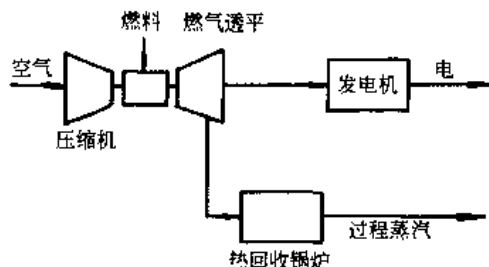


图 18.51 燃气透平与废热锅炉组成的电热共生工程

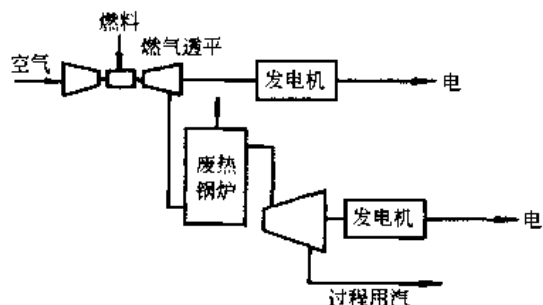


图 18.52 燃气透平与蒸汽动力装置的联合循环电热共生

目前已发展出用低质煤和残余石油为燃料的高效燃气——蒸汽联合循环^[4]。

电热共生工程的优点是可集中使用蒸汽,管理方便,降低能耗,节省投资。例如,美国采用电热共生,

可节约工业用能的三分之一，全部投资比通常能源所需的投资少 400 亿美元左右。

低参数能源利用也是电热共生应用的一个重要内容。如长岭炼油厂首次利用炼油余热，低温热水扩容式透平发电，进行了电热共生（图 18.53），收到了良好的效果。据估计，每年收益达 151.1 万元，2.61 年可回收全部投资。

18.14.2.2 机械能与热共生工程

如要完成气体压缩工作，通常以蒸汽推动透平、驱动发电机发电，带动马达使气体压缩机进行工作。但这种系统必然存在着两次能量转换损失，其大小决定于：

$$\Delta E = 1 - \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \cdot \eta_4$$

式中 η_1 为发电机效率； η_2 为输配电效率； η_3 为电动机效率； η_4 为传动效率。

总效率只有 10% ~ 15%。

倘若用透平直接驱动气体压缩机，采用机械能与热共生系统，可以达到同样的目的。例如，图 18.54 为现代化氨氧化过程（AOP）生产硝酸的流程，它体现了机械能与热共生工程。由 Adbater 来的 0.68MPa、447K 的热气流进入膨胀机，排出的废气在废热锅炉内副产 1.02MPa 蒸汽，为补充气体压缩机的功率，用另一台背压式透平，产生 3.74MPa 蒸汽。从蒸汽透平排出的 1.02MPa 蒸汽并入蒸汽总管，从而实现机械能与热共生。

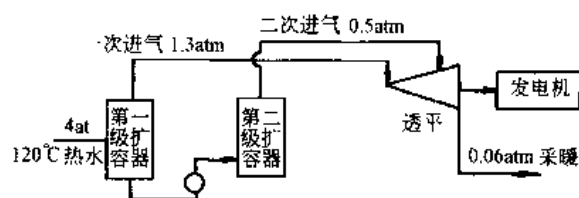


图 18.53 低温热水扩容式透平发电的电热共生
注：1atm ≈ 10⁵Pa

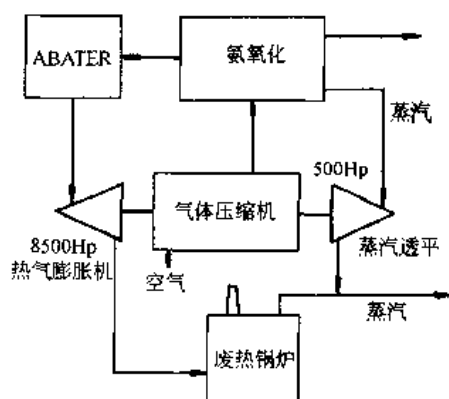


图 18.54 氨氧化过程中机械能与热共生系统
注：1Hp = 745W

大型重整车间采用机械能与热共生形式，见图 18.55。利用 672K、102atm（1atm = 10⁵Pa）的蒸汽直接驱动抽汽式透平，从而推动气体压缩机，其抽提的 20.4atm 的蒸汽用于精馏塔中加工产品，它的能量转换级数少，能使石油化工厂节约大量的能量和投资。

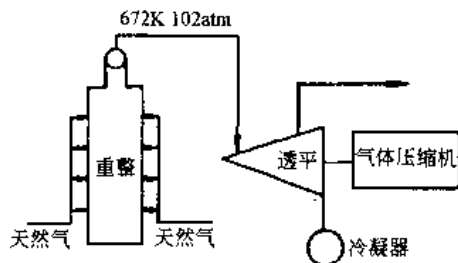


图 18.55 重整车间中机械能与热共生系统

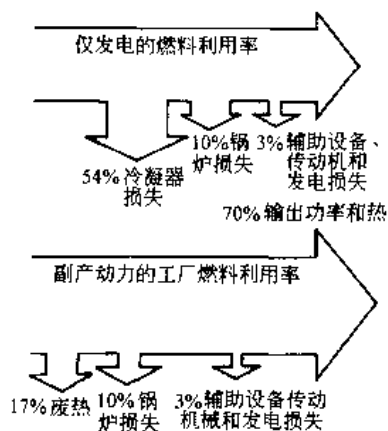


图 18.56 燃料利用率对比图

显然，这类共生比电热共生更有效，它不需要发电机、配电装置和马达，节省了投资。这种共生系统不怕停电，对于防火防爆的石油化学工业显示了它的广阔应用前景。因此，机械能与热共生是一类很有发展前

途的共生工程。

由上分析可知,“使燃料尽可能先发出电能,然后用其热”的经典原则,不一定在所有的场合下都是正确的,应视具体情况而定,全面考虑。共生工程使我们在降低能耗、提高能源利用率、减少能量转换级数、节省投资等方面有了更科学的依据。因此,应该更多地利用各种类型的能量共生,使化工厂既生产产品,又能为工厂提供它所需的全部动力和热力的总能系统。

共生工程在改善能量转换效率方面可以用图 18.56 来说明。

由于能量共生使能耗降低和节省投资,美国国家航空和宇宙航行局(NASA)已对高能耗工业在 1985~2000 年间的能量共生进行了预测和展望^[6]。

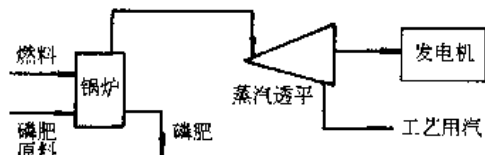
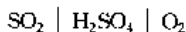


图 18.57 能质共生工程

18.14.3 能质共生工程

人们在生产活动中,总希望同时利用能量和物质,这是第二种类型的共生——能质共生。例如,发电厂既发出电力又能生产磷肥,是此类共生的实例^[7]。图 18.57 为该厂生产流程示意图。这种系统能使一个工厂顶两个工厂或多个工厂的功用,从而大大提高了经济效益。

又如,冶炼厂在对有色金属矿石焙烧过程中,产生大量的 SO_2 , 它可以做成自发电:



电极反应



标准电动势 $E^* = 1.06\text{V}$ 。

若利用上述自发电,就可以回收大量有用能,用于有色金属的精加工。同时,副产 H_2SO_4 , 减少环境污染,真是一举三得,何乐而不为? 这是一个十分有吸引力的能质共生系统,在火法有色冶金工业中有着广阔的前景^[8]。

目前大多数工厂耗费大量燃料,转化为热能、机械能或电能。但只是利用其燃料中的能量,而没有利用其中的物质。物质以 CO_2 形式排放于大气之中,造成大气中 CO_2 浓度激增,影响生态平衡。如果能找到经济有效地利用 CO_2 的方法,实现人工大规模的固碳,这样就会使不断消失的有机碳源回到我们生态循环系统中来,那么对于缓解地球上由于工业的发展和人口增长所面临的有机碳源日益耗尽的压力,保持生态体系正常的碳循环,无疑是具有极其重要意义的。因此,目前国内外对于 CO_2 的固定和开发都极为关注^[9],这是能质共生研究的一个重要课题。实验表明,用 CO_2 可以合成目前利用石油为原料的各种产品,见图 18.58。

18.14.4 物种共生工程

人们在生产过程中,在生产主要产品的同时,又能得到有经济价值的其他副产品,这就是综合利用。这种往往以联合企业形式出现,实质上是一种物种共生系统。如炼油厂,将原油精炼,能共生出一系列用途各异的油:汽油、煤油和柴油等。煤焦油还可以分离出一系列有机产品,实现不同物种共生的综合利用。氯碱工业通过电解食盐水生产烧碱、氯气和氢气,它们是重要的化工原料、产品或能源,这是能质共生和物种共生的组合。如果从共生观点去恰当运用,这可以进一步合成一系列精细的化工产品。

应用生物工程技术,可以在医药、食品、饲料、能源和化学制品等方面进行卓有成效的开发,这里面包含着复杂的共生系统,见图 18.59。

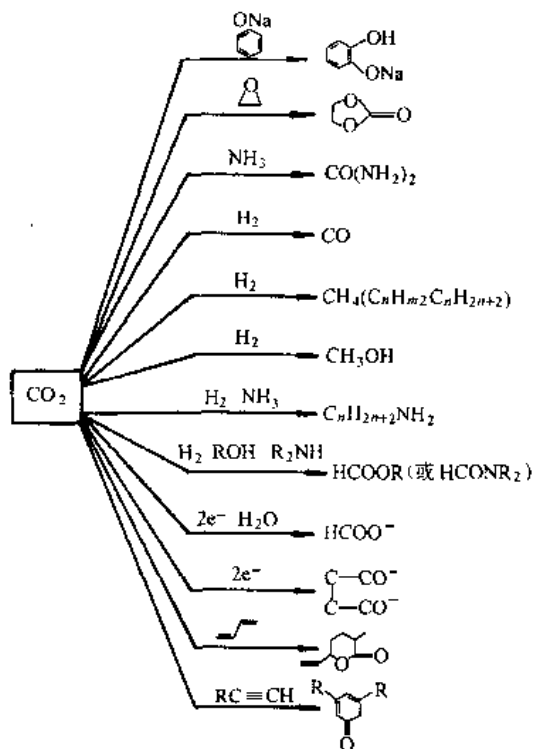


图 18.58 CO_2 利用的共生工程

18.14.5 功能共生工程

燃料电池发电厂可以与污水处理装置相结合,进行能量与水处理共生。燃料电池利用天然气和丙烷产生电能和废热,后者用于维持污水处理装置进行厌氧细菌分解所需要的温度,而污水处理装置放出的 CH_4 气体又可以送回燃料电池作燃料。因此,既发出电力又进行了水处理^[10]。

18.14.6 共生型化工企业^[11]

我国有很多化工企业的现状是单一品种产品、单一流程、单一装置,很难适应市场竞争的要求,为此,必须利用“共生”观点,加强多品种化工生产技术的开发,即能适合多品种生产流程和多用途的化工装置。旨在加强企业的应变能力和灵活性,提高投资效率,降低能耗,取得更好的经济效益和社会效益。

共生型的化工企业有以下特点:一是用一套设备交替生产多种产品,而且还能适应新产品的开发;二是在同一设备中进行不同的单元操作。

(1) 多品种化工产品确定的原则

① 一般应以它们的生产路线和过程基本接近为宜。如采用从乙醇脱氢制乙醛,再把乙醛氧化制冰醋酸的企业,可开发由 2-乙基己醇脱氢制 2-乙基己醛,再将其氧化制辛酸。即利用生产冰醋酸的装置来生产异辛酸,供涂料催干剂用。

② 以工艺条件中前道工序反应设备相对固定,而后道工序则因产品不同而配置相应的设备。

③ 以化工单元操作,进行设计与组合。如加氢工艺,具有三废少、收率高、产品纯度高、设备能力大等优点。通常可用液相催化加氢制取芳胺或其他产品。例示于表 18.63。

表 18.63 液相催化加氢制取芳胺等有机化工产品示例

序	产品名称	原料	工艺条件
1	4-(N-异内基氨基)-二苯胺	4-硝基二苯胺、丙酮	镍铬催化剂 165~185℃, 3~10MPa
2	N-二甲基对氯苯胺	对硝基氯苯、甲醛	兰尼镍, 内酸
3	四氢萘	萘	氧化镍型催化剂
4	环己烷	苯	钨/铂 200℃, 3.45MPa
5	环己胺	硝基苯、间二硝基苯	二氧化钨、钨/碳
6	甘油(和 1,2-丙二醇)	蔗糖	氧化钨、改性镍催化剂
7	邻甲苯胺	邻硝基甲苯	Pd/C 80℃, 0.5~0.6MPa
8	苯胺	硝基苯	Pd-V/尖晶石 100℃, 5MPa
9	间苯二胺	间二硝基苯	Pd/C 或 Pt/C 55℃, 乙醇
10	对氨基苯甲醚	硝基苯	Pd/C 或 PtO ₂ 75~80℃, 0.6MPa
11	对氨基苯酚	硝基苯	Pt/C 80~100℃, 1MPa, 10%~20% (H ₂ SO ₄) 搪瓷高压釜
12	氨基苯磺酸	硝基苯磺酸	R-Ni 130℃, 1.2~1.3MPa
13	2,5-二氯苯胺	2,5-二硝基氯苯	镍催化剂 85~90℃, 3~4MPa
14	丁二醇	顺酐	Cu/Cr 催化剂 1.36~4.13MPa, 140~220℃

(2) 生产流程的布局确定

多品种化工生产流程的布局与通常的单一化工生产流程有着明显的区别;鉴于产品变换时需增补相应的辅助设备及其操作台等,故其各车间之间的距离应宜宽不宜窄;原料仓库应靠近厂区交通要道,包装车间应接近仓库。公用工程应独立安装管道于车间一侧,或按主反应器的位置来确定安装位置,主设备的布置应以品种更换时需要重新更换的管线长度较少为原则。诚然,对于辅助设备,其布局方位,通常可按表 18.64 所示进行安装。

表 18.64 辅助设备的布局方位

序	与主设备的方位关系	辅助设备名称
1	在主设备的上方	计量槽、高位槽、冷却器、冷凝器和贮槽等
2	在主设备的下方	配料槽、预反应罐等。
3	按反应工序确定位置	蒸馏塔、蒸发罐、离心机、干燥机等

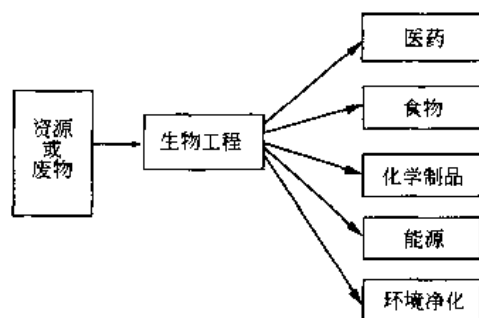


图 18.59 复杂共生工程

工艺管道的管径以产品中最大负荷量来选定,因产品变换时工艺管道拆装较频繁,可适当增加活络连接,其材质应尽可能采用防腐材质。对于工艺流程中管道和机械设备较复杂部位,每当产品变换时,要清洗干净就较困难。为此,日本旭工程株式会社提出机器移动式流程和中间槽移动式流程。

机器移动式流程能完全取消管道及输送机器,物料靠上下位差流动,由于其无配管、洗净部分少,这样产品纯度能保证。单元操作顺序可任意变换、机器相互间联结方便等优点。而中间槽移动式流程,其生产设备固定,主原料可用配管,多数辅料可用活动槽,中间物料用活动中间槽输送。

(3) 设备的多功能化

多品种生产化工产品,不仅要求工厂生产车间设备布置多变,而且要求设备能多功能化。设备的多功能化,一般有两种形式:

① 并联多功能设备 日本三菱重工业公司制造的高分子反应设备,对不同产品,尽管它们的特性、物相操作条件不同,但是可以在同一个设备中进行操作。例如一种称为 VCR 型设备,能适用于低(或较高)粘度液系、浆状、粉体(或颗粒)物料,进行本体聚合、溶液聚合和缩聚反应等。

② 串联多功能设备 日车神钢公司制造的 Hi-干燥设备,其外形为可转动的圆筒形设备。正向安放可作反应、萃取、结晶操作;反向安放可作洗涤、过滤等操作,再正向可进行加热或减压干燥操作,最后将物料排出。

此外,国外有将溶解、反应、沉淀、过滤、干燥等组合的作业反应器,各种反应精馏、反应萃取、反应吸收相结合的装置。为了保障操作者的安全,有将搅拌器采用磁钢密封,或用压缩空气气体涡轮传动装置。

在分离方面采用波纹网填料、降膜蒸发、树脂吸附、超滤膜浓缩、超临界萃取、旋带式精馏柱、浮滤式液固浸提、分子蒸馏等新装置、新技术。有关专利甚多,不胜枚举。

综上所述,简要地讨论了四种基本类型的共生工程。在此基础上可以组合成各种复杂的共生系统,在一个系统中又可以有不同种的共生系统并存,一个大共生系统中可以包括许多子共生系统。共生的目的在于用系统的指标确定组成系统的各部分的指标,协调系统内部各事物的关系,从而保证总体性能在能源、物质、信息等方面合理利用的最佳化。

参 考 文 献

- 1 Johns W L. Energy Engineering. 1982, 79 (5): 7
- 2 Kalhammer F R. Energy Conversion and Management. 1982, 22 (4): 324
- 3 邱生鲁, 贡长生. 现代化工. 1986, 6 (3): 60
- 4 Roszkowski T R. Chem Eng Prog. 1983, 39 (1): 1
- 5 Chiogioji M H. Industrial Energy Conversion. Marcel Dekker. INC, 1979
- 6 NASA. Cogeneration Technology Alternative Study. Vol 1, United Technology Corp CR-159759. 1980
- 7 Spotnitz R M. J Appl. Electrochem. 1981, 11: 403
- 8 贡长生, 邱生鲁. 自然. 1983, 12: 894
- 9 John W L. Energy Engineering. 1982, 76 (6): 33
- 10 赵宏升. 化学工程师. 1992, 26 (2): 45

18.15 导电高聚物的合成与应用

18.15.1 概述

当 1978 年美国宾夕法尼亚大学发现用碘掺杂的聚乙炔电导率竟提高了 12 个数量级,由绝缘体变成金属导体,导电高聚物的研究领域应运而生并迅速发展起来。导电高聚物是含有 1 价对阴离子的具有非定域 π 电子共轭体系的高聚物,如聚乙炔、聚吡咯、聚苯胺等。它们最显著特点是:

① 通过掺杂,其电导率在较宽范围内变化 ($10^{-9} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$),且其物理变化和电化学特性强烈依赖于高聚物的主链结构、掺杂剂性质和掺杂程度;

② 具有颗粒或纤维结构的微观形貌;

③ 具有优异的物理化学特性,如室温电导率较高、氧化-还原性可逆等。

但它们也有在空气中不稳定、加工性和机械性能差的缺点。经近十年的努力,已得到一定改善,为其在技术上的实际应用打下了基础。

18.15.2 导电机制

由于导电聚合物难于得到单晶或缺陷少的样品,导电机制的研究有相当的难度。现已提出了多种理论模型,如孤子、极化子等,可作出较合理解释,为多数物理学家所接受。

“孤子”的概念主要是用来解释聚乙炔这类具有规则单、双键交替主链的导电聚合物的电导及物理性能。这种一维主链导致电子态间强相互作用。从拓扑学角度,该体系存在两个不同链结构的最低能态,在两者交界处形成“畴壁”,即“孤子”,它可以带电或不带电,而且也可在链上运动,实验证明这是造成聚乙炔具有异常性质的原因。

但聚吡咯、聚苯胺和聚噻吩等具有非简并基态,不能形成孤子,而只能形成极化子和双极化子。尽管孤子、极化子和双极化子来自不同简并态,但其物理实质都是能隙间的定域态,为此可认为导电高聚物的载流子是孤子、极化子和双极化子。此理论可成功地解释导电高聚物的电导性及独特的物化性质。

18.15.3 典型的导电高聚物

导电高聚物的掺杂从化学角度讲是一个完成电子得失的氧化-还原过程;从物理角度讲1价对阴离子嵌入的完全可逆过程。并有P掺杂(部分氧化)和N掺杂(部分还原)之分。迄今已发现了一系列新型导电高聚物,以下对聚乙炔、聚苯胺和聚吡咯为例作出介绍。附表中列出了一系列合成导电聚合物的具体实例。

18.15.3.1 聚乙炔(PA)

传统导电PA是以Shirakawa法将乙炔催化聚合并完成掺杂而得。此法中乙炔气体的压力范围是几托至1个大气压,且需要Ziegler型催化剂。一般顺式PA是在低温下($\leq -78^{\circ}\text{C}$)合成。加热时顺式PA可转变成热力学上更稳定的反式PA。

Shirakawa法不足在于合成的PA中常有残余Ziegler催化剂。因此Edward和Feast发展了多步合成法,这样导电PA可不受任何污染。而Haarman教授就提高电导率对Shirakawa法做出改进,得到的PA经碘掺杂并拉伸取向后电导率高达 $1.5 \times 10^5 \text{ S/cm}$,可与铜比拟,但质量只有铜的1/12,这使导电聚合物的研究推向新高潮。

18.15.3.2 聚苯胺(PAn)

典型的PAn电化学氧化是在恒流或恒压的胶质电解质或通过循环电势的阴极如 1 mol/L HCl , $0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 的 -0.2 V 或 $+0.8 \text{ V}$ 的SCE中进行。而聚苯胺的掺杂机制与其他导电高聚物不同,即质子进入高聚物链上使链带正电,为维持电子中性,对阴离子也进入高聚物链。

18.15.3.3 聚吡咯(PPy)

1968年Dallolo用电化学方法从含硫酸的水溶液中制备出导电PPy(σ 约 8 S/cm),并显示出较强ESR讯号。后又发现可从1%水的醇溶液中制备出具有全金属电导和热电动势稳定的PPy。

值得一提的是电化学制备的PPy经碱处理后电导率没有明显变化,但PAn经碱处理后电导率急剧下降,说明PAn的电导率是由氧化-还原程度和掺杂程度共同控制的。

导电多聚物合成实例见表18.65。

18.15.4 应用前景

由于导电高聚物的优异特性,使之在技术应用上展现了诱人的前景。

18.15.4.1 聚合物二次电池

随着仪器向小型、轻便和高性能的方向发展,对电池也提出了同样的要求。而导电高聚物具有完全可逆的电化学氧化-还原特性,较高的室温电导率,较大的比表面和密度轻等特点,正好作为二次电池的极好电极材料。日本住友电工研制的输出为 106.9 W ,电容量为 $855.2 \text{ W} \cdot \text{h}$ 的高输出大容量的锂-聚合物二次电池,正极是聚苯胺,负极为 Li/Cl 合金,电解液为 LiBF_4 /硫酸丙烯酸酯,比普通铅蓄电池具有能量密度高、转换效率高且便于管理等优点,可作为家庭贮存电力用途,近期内可实用化。

18.15.4.2 电致变色器(ECD)

由于发生绝缘体-金属相变造成了吸收光谱的改变,聚合物颜色也随之改变。因此导电高聚物作为ECD是极具有潜力的。如以聚噻吩为工作电极,奈塞导电玻璃对电极, LiBF_4 /乙腈为电解液的ECD显示速度与液晶相近,只是循环次数略低,为改善性能可通过缩小导电聚合物中纤维状结构的尺寸来增加形态均匀性。

18.15.4.3 透明导电膜

透明导电膜是在透明的高分子膜表面上形成的对可见光透明的导电性薄膜。若用高分子膜来代替玻璃作透明导电膜基片,可有效利用聚合物可挠曲、耐冲击、轻便易加工等特点,用于电子致发光面板和电磁屏蔽等材料。

18.15.4.4 传感器

导电高聚物的电导率随温度及掺杂剂的种类用量发生明显变化。利用此特点可将其用作温度敏感器。如美国研究的一种导电高聚物敏感器就是用于指示冷冻食物解冻而用的。

尽管对导电高聚物的研究历史不长,但已有理论及应用方面的实质进展。目前科学家们正沿着以下方向

表 18.65 导电高聚物合成实例

聚合物	介质	电解质	合成方法	基 层	预 处 理
PA	H ₂ O	~0.5mol/L NaAsF ₆ + 52% HF	化学方法	自由态 PA 膜	电化学氧化
PA	H ₂ O	7.4mol/L HBF ₄ 或 Pb(ClO ₄) ₂	化学法及 Shirakawa 法	—	电化学氧化 y = 0.02 ~ 0.04
PA	H ₂ O	0.5mol/L KI	化学法	自由态 PA 膜	PS 氧化(+9V) y = 0.07V
PA	CH ₂ Cl ₂	0.5mol/L Ba ₂ NClO ₄	化学法	自由态 PA 膜	PS 氧化(+9V) y = 0.06 或电化学氧化 y = 0.08
PA	CH ₂ Cl ₂	Bu ₄ NAsF ₆	化学法, Shirakawa	—	—
PA	THF 或 PC	0.5mol/L Bu ₄ NClO ₄	化学法	自由态 PA 膜	电化学氧化 y = 0.05
PA	THF 或 PC	0.3mol/L LiClO ₄	化学法	自由态 PA 膜	电化学氧化 y = 0.06
PA	PC	1mol/L Bu ₄ NClO ₄	Shirakawa 法	Pt 片, 恒压	由刚玉砂纸打磨
PA	THF 或 PC	0.5mol/L Bu ₄ NClO ₄	化学法	自由态 PA 膜	电化学还原 y = 0.02 ~ 0.07
PA	THF 或 PC	0.3mol/L Bu ₄ NPF ₆	化学法	自由态 PA 膜	电化学还原 y = 0.06
PA	THF	LiClO ₄	化学法	自由态 PA	电化学还原 y = 0.06
PA	THF	1mol/L LiClO ₄	化学法	自由态 PA 膜	GS 还原 0.18mA·cm ⁻² y = 0.10
PA	THF	1mol/L LiClO ₄ 或 1mol/L NaPF ₆	Shirakawa 法	Pt 网	GS 还原 (0.14mA·cm ⁻²) y = 0.10
PA	PC	1mol/L LiClO ₄	化学法/Shirakawa 法	Pt 片恒压	电化学还原 y = 0.02 ~ 0.05
PA _n (粉)	H ₂ O	NH ₄ F, HF	用 0.04mol/L (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 化学氧化	Al 屏	80℃ 真空干燥
PA _n (粉)	H ₂ O	0.1mol/L HCl	用 (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 氧化	Pt 屏	混以 20% PTFE
PA _n (粉)	H ₂ O	HCl	同上	—	干燥
PA _n (粉)	H ₂ O	1mol/L HCl	同上	Pt 碟片	用 0.1mol/L NH ₄ OH 水胶处理
PA _n (粉)	AN	A _n —HBF ₄ ·AN = 1:15	以 Cu(BF ₄) ₂ 氧化	—	—
PA _n (粒)	H ₂ O	0.5mol/L H ₂ SO ₄	GS 氧化 (5mA·cm ⁻²)	Pt 片	室温真空干燥
PA _n (粉末)	H ₂ O	1mol/L HClO ₄	GS 氧化 (5mA·cm ⁻²)	Pt 片	室温真空干燥
PA _n (枝状)	H ₂ O(10℃)	2mol/L HBF ₄	1mA·cm ⁻² GS 氧化	GC	干燥克表尼膜
PA _n (薄膜)	H ₂ O	HClO ₄	1mA·cm ⁻² 氧化	镀 PtTi	干燥, 以 60~80 网研磨
PA _n (300μm 膜)	H ₂ O	2mol/L HClO ₄	1mA·cm ⁻² 氧化	Pt	100℃ 真空干燥
PA _n (薄膜)	H ₂ O	2mol/L HBF ₄	5mA·cm ⁻² GS 氧化	Au	干燥
PA _n (薄膜)	H ₂ O	1mol/L HCl	50mV·s ⁻¹ (~0.2V/+0.8V) 氧化	Pt 或 SnO ₂	90℃ 真空干燥 48h

续表

聚合物	介质	电解质	合成方法	基 层	预 处 理
PA _n (薄膜)	H ₂ O	1mol/L HCl	+0.15/+1.0V(NHE)氧化	Au 或 Ge	—
PA _n (聚酰胺)	AN	0.1mol/L Et ₄ NBF ₄	PS 氧化	Pt	—
PA _n	PC	0.1mol/L LiClO ₄	0.3mA·cm ⁻² 氧化	Pt	—
聚(苯-共吡咯)	PC	0.1mol/L LiClO ₄	+4.2V(Li/Li ⁺)PS 氧化	Pt	—
PFI(聚芳)	AN	0.1mol/L Bu ₄ NBF ₄	PS 氧化	Pt, Ge	洗涤(可干燥)
PFI	MS	—	PS 氧化	Pt, W	—
PF _n (聚吡喃)	AN + 0.01mol/L H ₂ O	0.1mol/L Bu ₄ NBF ₄	PS 氧化(>+1.85V)	Pt	—
PF _n	CHCl ₃ 蒸气	Lewis 酸催化剂	在 CHCl ₃ 中与 FeCl ₃ 反应	玻璃板	—
PC ₂ (聚咖啡唑)(膜)	DMF	0.1mol/L Bu ₄ NClO ₄	≤2.5mA·cm ⁻² GS 氧化	Pt, Au	—
PC ₂ (粉)	H ₂ O 或有机溶剂	—	与 NOBF ₄ 反应	—	洗涤
PC ₂	AN	0.5mol/L LiClO ₄ + 0.55mol/L H ₂ O	+1.0—+1.2VPS 氧化	Pt	—
p(py-CO-C ₆) 聚(吡咯-卡-吡唑)	AN	Bu ₄ NClO ₄	+1.2V(Ag/Ag ⁺)Ps 氧化	Pt	—
PVF ₂ (聚乙烯基吡唑)	CH ₂ Cl ₂	0.1mol/L Bu ₄ NClO ₄	自由基聚合(在苯中)	Pt	以 CH ₂ Cl ₂ 洗涤后真空干燥
PPy(粉)	H ₂ O	—	以 0.7mol/L Fe(ClO ₄) ₃ 氧化	SS	加压洗涤
PPy(膜)	H ₂ O	0.01mol/L K ₄ Fe(CN) ₆	+0.5/0.68V(SCE)氧化	Pt	洗涤
PPy(膜)	AN + 1% H ₂ O	0.1mol/L Et ₄ NTos	1.6mA·cm ⁻² 以 FeCl ₃ 氧化	GC	—
PPy(化合物)	H ₂ O + 甲基纤维素 (或羟乙基纤维素)	—	FeCl ₃ 氧化	—	—
PPy(膜)	PC + 示踪水	ClO ₄ ⁻	0.25mA·cm ⁻² FGS 氧化	金属	去表面膜
PPy(膜)	PC	0.5mol/L LiClO ₄	0.006~4mA·cm ⁻² 氧化	Pt 线	—
PPy(膜)	PC	0.1mol/L LiClO ₄	1mA·cm ⁻² GS 氧化	Pt	—
PPy(膜)	PC	0.2mol/L LiPF ₆	+3.9V(Li/Li ⁺)氧化	Pt 片	—
PPy(膜)	AN	0.05mol/L LiClO ₄	GS 氧化	Pt	恒流氧化

续表

聚合物	介质	电解质	合成方法	基 层	预 处 理
PPy(膜)	AN	0.1mol/L Et_4NClO_4	$0.7\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ GS 氧化	Pt	—
PPy(膜)	AN	0.1mol/L Et_4NBF_4	PS 或 GS 氧化 + 1V(CE)	Au	—
PPy(膜)	AN	0.1mol/L Bu_4NBF_4	$0.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 氧化	CFP	—
PPy	真空	—	以 FeCl_3 氧化	Pt	乙酸洗涤, 室温真空干燥
PPy(化合膜)	PC	基酚	$0.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 氧化	—	—
PIIn(聚吡咯)	AN/ H_2O	0.1mol/L Et_4NBF_4	+ 0.7V(Ag/AgCl) PS 氧化	Pt	AN 漂洗, 真空干燥
PIIn	AN	0.1mol/L LiClO_4	PS 氧化 + 0.9V(Ag/AgCl)	ITO	—
PT(聚噻吩)	AN	Bu_4NClO_4	—	Pt, Au	—
	THF, CH_2Cl_2				
PT	PC	0.03mol/L Et_4NPF_6	$10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ GS 氧化	ITO, Pt	—
PT	BN	0.5mol/L LiBF_4	$20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下氧化	ITO	—
PT	AN	0.5mol/L LiClO_4	$50\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下氧化	Pt, ITO	洗涤
PT	AN	0.5mol/L LiClO_4	$1\sim7\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ GS 氧化	Pt	洗涤
PT	CHCl_3 二氧杂环己烷	FeCl_3	化学氧化(置于玻璃板上)	—	—
PT	—	2,5-二噻吩	2,5-二噻吩噻吩脱卤	CFP	溶于 CHCl_3
PT(膜)	PC	0.5mol/L LiClO_4	$\geq 1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下氧化	Pt	洗涤
PT	AN	0.5mol/L LiClO_4	$1.6\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ GS 氧化	Pt, ITO	—
PT	AN	0.5mol/L LiClO_4	$1.6\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ GS 氧化	Pt 纱网	—
PBT(聚二噻吩)	PC	0.5mol/L LiClO_4	$0.25\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ GS 氧化	Pt	洗涤
PBT	AN	0.5mol/L LiClO_4	$1.6\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ GS 氧化	SS	洗涤
PTT	CH_2Cl_2	0.2mol/L Bu_4NClO_4	$1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ GS 氧化	Pt, ITO	—
(聚噻吩并噻吩)	CH_2Cl_2	0.2mol/L Bu_4NClO_4	$0.4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ GS 氧化	C	—
PTT	AsFs	—	气-固反应	—	再掺杂
PPP(聚对亚苯基)	PC	0.5mol/L Et_4NPF_6	化学法	—	研成粉磨后预掺杂
PPP(粉)	H_2O	$14\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 或 11.3mol/L HClO_4 或 8mol/L HBF_4	化学法	弹丸	加 7.5% 烟灰压粉成型

续表

聚合物	介质	电解质	合成方法	基层	预处理
PPP	PC	LiClO ₄	化学法	Pt 网	400℃退火后压于 Pt 板上
PPP	THF	LiClO ₄	化学法	—	—
PPP	NB	0.1mol/L CuCl ₂ + 0.1mol/L LiAsF ₆	+ 30V 氧化	LTO, Pt	脱掺杂(还原)
PPP	EN	0.1mol/L CuCl ₂ + 0.1mol/L LiBF ₄	—	—	—
PPP	THF	1: BPh ₄ 或 NaBPh ₄	化学法	Ni 屏	硬化(175℃)
PPP	S ₂ (-40℃)	0.1mol/L Bu ₄ NPF ₆	—	—	—
PPP	NB	0.1mol/L CuCl ₂ + 0.1mol/L LiAsF ₆	+ 30V(3mA·cm ⁻²)氧化	ITO	脱掺杂, 苯洗, 真空退火(24h, 400℃)
PVF _c	CH ₂ Cl ₂	0.1mol/L Bu ₄ NClO ₄	在苯中自由基聚合	Pt	以石墨(1:1)制粒
PVF _c	THF, 苯	—	聚合物成品	Pt	118℃干燥 2min
PVC ₂ (膜) (聚乙烯基唑啉)	CH ₂ Cl ₂	0.2mol/L Bu ₄ NClO ₄ 或 0.1mol/L Bu ₄ NClO ₄	1~2mA·cm ⁻² 下氧化(Ag/Ag ⁺)	Pt	CH ₂ Cl ₂ 洗涤, 真空干燥
NClO ₄	1~2mA·cm ⁻² 下氧化(Ag/Ag ⁺)	Pt	CH ₂ Cl ₂ 洗涤, 真空干燥	—	—
PVC ₈ (膜)	AN	0.1mol/L LiClO ₄	PS 氧化	Pt	—
PVC ₈ (膜)	TLCH(1:1)	—	聚合物成品	Pt	90℃加热干燥
BC ₂ N	VP	—	CH ₃ CN + HCl ₃	—	制成弹丸
CN _z (z = 0.02~ 0.08)	VP	—	9000~1000℃降解	Cu	研成粉
B _{0.05} C _{0.95}	VP	—	900℃(C ₆ H ₆ 与BCl ₃ 反应)	Cu	—
C ₆₀ -F	—	—	以 Texas 烟灰萃取	Pt	甲苯洗涤
C ₇₀ -F	—	—	同上, 纯化	Ni	—
PP(焦磷酸聚合物)	—	—	加热反应	—	—
BC ₃ N	—	—	PAN 和 BCl ₃ 在 N ₂ 中加热至 1000℃(1h)	—	—
BC ₇ N	—	—	Al ₁₃ S 和 BCl ₃ 在 N ₂ 中加热至 400℃	—	—

开展更深入的研究和探索:

① 在不同的体系采用多种手段深入进行结构-性能-机理的研究,以便从分子设计探索新型的高性能导电聚合物;

② 边界条件下电导率的研究;

③ 改善和提高导电高聚物的可溶性和加工性为实现工业技术上的应用努力。

参 考 文 献

- 1 PetrNovak, KlausMuller K S.VSanthanam, OttoHaas, Chem Rev. 1997, 97: 207~281
- 2 雀部博之编, 导电高分子材料. 北京: 科学出版社, 1994
- 3 黄维垣, 阚建勋编. 高技术有机高分子材料进展. 北京: 化学工业出版社, 1994.188~215
- 4 叶成. 电活性聚合物. 高分子科学的今天与明天. 北京: 化学工业出版社, 1994
- 5 Wang B, Li G, Wang F.J Pouser Sources. 1988, 24: 115
- 6 Walker C W.J Appl Electrochem. 1992, 22: 817
- 7 Wampler W A, Wei C, Rajeshwari K.J Electrochem Soc. 1994, 141: 113
- 8 Tolgysci M, Szucs A, Visy C NovakM.Electrochim Acta. 1995, 40: 1127
- 9 Sotomura T, Uemachi H, Takeyamak, et al.Electrochim Acta. 1992, 37: 1851
- 10 MacInnes D Jr, Druy MA, Nigrey D J, et al.J Chem Soc Chem Commun. 1981: 317

第 19 章 化工物性数据

19.1 物质的一般性质

19.1.1 气体和液体的膨胀和压缩系数

表 19.1.1.1 气体的等压膨胀系数 α_V

$$\alpha_V = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

V_0 : 气体在 0℃ 时的体积。

气 体	p, kPa	$10^6 \alpha_V^\oplus, \text{K}^{-1}$	气 体	p, kPa	$10^6 \alpha_V^\oplus, \text{K}^{-1}$
空气	101.325	3671	N_2	101.325	3671
	133.322	3674		132.522	3673
He	101.325	3659	Cl_2	101.325	3833
	132.522	3658		101.325	3790
Ne	101.325	3661	SO_2	101.325	3880
	134.255	3660		101.325	3808
Ar	101.325	3672	N_2O	101.325	3732
	133.322	3676		133.322	3707
Kr	114.923	3692	CO	101.325	3672
	133.322	3697		101.325	3722
Xe	133.322	3740	HCl	101.325	3734
	101.325	3660		101.325	3870
H_2	145.985	3659	$(\text{CN})_2$	101.325	3681
	101.325	3675		101.325	3735
	133.322	3676	CH_4		
O_2			C_2H_4		

① 表中 α_V 数据适用的温度范围为 0~100℃。

表 19.1.1.2 气体的等容压力系数 α_p

$$\alpha_p = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

p_0 : 气体 0℃ 时的压力。

气 体	p^\oplus, kPa	$10^6 \alpha_p^\oplus, \text{K}^{-1}$	气 体	p^\oplus, kPa	$10^6 \alpha_p^\oplus, \text{K}^{-1}$
空气	101.325	3672	N_2	133.322	3676
	133.322	3675		101.325	3672
	101.35	3661		132.522	3674
He	132.322	3661	Cl_2	101.325	3807
	101.325	3663		101.325	3768
Ne	181.691	3662	SO_2	101.325	3840
	68.927	3668		101.325	3719
Ar	101.325	3672	CO	101.325	3673
	133.322	3675		101.325	3710
	133.322	3690		133.322	3726
Kr	133.322	3720	HCl	101.325	3721
	101.325	3663		101.325	3830
H_2	145.987	3662	C_2N_2	101.325	3678
	101.325	3674		101.325	3722
O_2			C_2H_4		

① 表中 p 的数据为开始的压力。

② α_p 数据适用的温度范围为 0~100℃。

表 19.1.1.3 液体单质的等温压缩系数 β

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

物质	$t, ^\circ\text{C}$	$10^{11}\beta, \text{Pa}^{-1}$	物质	$t, ^\circ\text{C}$	$10^{11}\beta, \text{Pa}^{-1}$	物质	$t, ^\circ\text{C}$	$10^{11}\beta, \text{Pa}^{-1}$	物质	$t, ^\circ\text{C}$	$10^{11}\beta, \text{Pa}^{-1}$
Bi	271	4.25	In	56	3.2	Pb	327	3.5	Sn	232	3.1
Cd	321	3.2	K	64	40.2	Rb	39	49.1	Tl	302	4.1
Cs	29	67.3	Na	98	21.0	S	115	34.6	Zn	420	2.4
Ga	30	2.4									

表 19.1.1.4 液体无机化合物的等温压缩系数 β

β^* 为流体在 101325 Pa 时等温压缩系数。在任意压力时的等温压缩系数由公式 $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{C}{B+p}$ 计算出, 式中 B 的单位是 Pa, C 为无因次量。

化学式	$t, ^\circ\text{C}$	β		$10\beta^*, \text{Pa}^{-1}$	化学式	$t, ^\circ\text{C}$	β		$10\beta^*, \text{Pa}^{-1}$
		C	$10^{-8}B, \text{Pa}$				C	$10^{-8}B, \text{Pa}$	
AsCl ₃	30			66.9	H ₂ O	0			50.1
CCl ₄	0			88.5		10			47.8
	20			103.4		20			45.8
	25	0.09246	0.867 ₀	106.7		25	0.1368	2.996	45.7
	30			111.8		30			44.6
	35	0.09246	0.800 ₅	119.5		35	0.1368	3.055	44.8
	45	0.09246	0.737 ₇	125.4		45	0.1368	3.081	44.4
	55	0.09246	0.678 ₅	136.3		55	0.1368	3.078	44.4
	65	0.09246	0.622 ₁	148.7		65	0.1368	3.052	44.8
CS ₂	20			91.9		75	0.1368	3.005	45.5
	30			99.6		85	0.1368	2.939	46.5
SO ₂	-20	0.0963 ₇	0.985			100			48.0
	0	0.0963 ₇	0.790		GeCl ₄	30			129.3
	20	0.0963 ₇	0.652		PCl ₃	30			104.4
NH ₃	-20	0.110 ₁	1.355		SiCl ₄	30			167.7
	0	0.110 ₁	1.050		SnCl ₄	30			105.2
	25	0.110 ₁	0.724		TiCl ₄	30			85.4
	40	0.110 ₁	0.575						

表 19.1.1.5 液体有机化合物的等温压缩系数 β

在任意压力 p 时的等温压缩系数由公式 $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{C}{B+p}$ 计算出, 式中 B 的单位是 Pa, C 为无因次量。

化学式	名 称	$t, ^\circ\text{C}$	β		化学式	名 称	$t, ^\circ\text{C}$	β	
			C	$10^{-8}B, \text{Pa}$				C	$10^{-8}B, \text{Pa}$
CCl ₄	四氯化碳	25	1.038	10.66	C ₆ H ₁₄	正己烷	25	0.9433	5.868
CHCl ₃	三氯甲烷	25	1.038	10.66			40	0.9433	5.154
CH ₃ OH	甲醇	25	0.9589	7.64	C ₆ H ₅ NH ₂	苯胺	25	0.9377	20.066
CH ₂ OHCH ₂ OH	乙二醇	25	0.9452	25.44			45	0.9377	17.983
		45	0.9452	23.63	C ₆ H ₅ Cl	氯苯	25	0.9377	12.49
CH ₂ ClCH ₂ Cl	1,2-二氯乙烷	25	0.970	12.47			45	0.9377	10.98
CHCl ₂ CH ₃	1,1-二氯乙烷	25	0.997	8.91	C ₆ H ₅ NO ₂	硝基苯	25	0.9377	18.65
CHClCCl ₂	三氯乙烯	25	1.053	12.29			45	0.9377	16.79
CCl ₂ CCl ₂	四氯乙烯	25	0.962	12.72	C ₆ H ₅ Br	溴苯	25	0.9377	14.04
CH ₃ COCH ₃	丙酮	25	1.023	8.26			45	0.9377	12.47
C ₆ H ₆	苯	25	0.9377	9.70	C ₇ H ₁₆	庚烷	25	0.9433	6.618
		35	0.9377	8.99			40	0.9433	5.907
		45	0.9377	8.29					

19.1.2 气体状态方程常数

表 19.1.2.1 气体的范德华 (van der Waals) 常数

实际气体的范德华状态方程为:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = RT$$

式中, a 、 b 称范德华常数。

化学式	名 称	$a, \text{N} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-2}$	$10^3 b, \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	化学式	名 称	$a, \text{N} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-2}$	$10^3 b, \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Ar	氩	0.1363	0.003219	$\text{HCO}_2\text{C}_3\text{H}_7$	甲酸丙酯	1.920	0.1280
CHCl_3	氯仿	1.537	0.1022	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	乙酸乙酯	2.072	0.1412
CH_3OH	甲醇	0.9650	0.06702	C_4H_{10}	正丁烷	1.466	0.1226
CH_3Cl	氯甲烷	0.7570	0.06483	C_4H_{10}	异丁烷	1.304	0.1142
CH_3F	氟甲烷	0.4692	0.05264	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	乙醚	1.761	0.1344
CH_3NH_2	甲胺	0.7224	0.05992	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	乙硫醚	1.900	0.1214
CH_4	甲烷	0.2283	0.04278	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	二乙基胺	1.940	0.1392
CO	氧化碳	0.1505	0.03985	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	二丙基胺	2.809	0.1820
COS	氧硫化碳	0.3985	0.05817	C_5H_{10}	正戊烯	1.611	0.1207
CO_2	二氧化碳	0.3640	0.04267	C_5H_{10}	异戊烯	1.832	0.1405
CS_2	一硫化碳	1.177	0.07685	$\text{HCO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	甲酸异丁酯	2.284	0.1476
Cl_2	氯	0.6579	0.05622	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	丙酸乙酯	2.471	0.1615
CCl_4	四氯化碳	2.066	0.1383	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{CH}_3$	异丁酸甲酯	2.482	0.1637
C_2H_2	乙炔	0.4448	0.05136	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{CH}_3$	丁酸甲酯	2.426	0.1569
CH_3CN	乙腈	1.781	0.1168	C_5H_{12}	正戊烷	1.926	0.1460
C_2H_4	乙烯	0.4530	0.05714	C_5H_{12}	异戊烷	1.829	0.1417
CH_3COOH	醋酸	1.782	0.1068	C_6H_6	苯	1.824	0.1154
$(\text{CH}_2\text{Br})_2$	1,2-二溴乙烷	1.417	0.08664	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	溴苯	2.894	0.1539
$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	1,2-二氯乙烷	1.713	0.1086	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	氯苯	2.577	0.1453
CH_3CHCl_2	1,1-二氯乙烷	1.571	0.1073	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	碘苯	3.352	0.1656
HCO_2CH_3	甲酸甲酯	1.098	0.08086	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	氟苯	2.019	0.1286
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	氯乙烷	1.105	0.08651	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2$	己胺	2.685	0.1369
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	乙醇	1.218	0.08407	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CN}$	己腈	3.461	0.1984
C_2H_6	乙烷	0.5562	0.06380	C_6H_{14}	己烷	2.471	0.1735
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	乙硫醇	1.139	0.08098	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	乙酸异丁酯	2.888	0.1833
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	甲醚	0.8180	0.07246	$\text{HCO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$	甲酸戊酯	2.795	0.1730
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	甲硫醚	1.304	0.09213	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\text{CH}_3$	戊酸甲酯	2.934	0.1845
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	二甲基胺	1.052	0.08570	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	丁酸乙酯	3.047	0.1919
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	乙胺	1.074	0.08409	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	异丁酸乙酯	2.925	0.1994
C_2N_2	氰	0.7769	0.06901	C_6H_{12}	环己烷	2.311	0.1424
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	丙腈	1.666	0.1064	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	二异丙基	2.344	0.1669
C_3H_6	丙烯	0.8490	0.08272	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	三乙基胺	2.753	0.1831
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	丙酮	1.409	0.0994	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	苯基氰	3.383	0.1724
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	丙酸	2.038	0.1187	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3$	甲苯	2.438	0.1463
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	氯丙烷	1.612	0.1141	C_7H_{16}	庚烷	3.193	0.2065
C_3H_8	丙烷	0.8779	0.08445	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	间甲酚	3.180	0.1607
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	丙醇	1.512	0.1019	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	乙苯	2.898	0.1667
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	丙胺	1.519	0.1090	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	苯乙醚	3.563	0.1963
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	三甲基胺	1.319	0.1084	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	二甲基苯胺	3.799	0.1970
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	噻吩	2.099	0.1270	C_8H_{18}	二异丁烷	3.543	0.2296
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	乙酸酐	2.016	0.1263	C_8H_{18}	正辛烷	3.781	0.2368
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$	丁腈	2.606	0.1596	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	间-二甲苯	3.076	0.1772
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	异丁醇	1.726	0.1143	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	邻二甲苯	3.038	0.1755
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$	丙酸甲酯	2.017	0.1360	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	对二甲苯	3.134	0.1800

续表

化学式	名称	$a, \text{N} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-2}$	$10^3 b, \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	化学式	名称	$a, \text{N} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-2}$	$10^3 b, \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$	异丙基苯	3.611	0.2085	H_2O	水	0.5536	0.03049
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$	丙基苯	3.633	0.2028	Hg	汞	0.8200	0.01696
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5$	1,3,5-三甲基苯	3.477	0.1979	Kr	氪	0.2349	0.03978
C_{10}H_8	萘	4.027	0.1937	Ne	氖	0.02135	0.01709
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	癸烷	4.919	0.2905	N_2	氮	0.1408	0.03913
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	甲基异丙基苯	4.272	0.2336	NH_3	氨	0.4225	0.03707
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	1,2,4,5-四甲基苯	4.592	0.2424	NO	一氧化氮	0.1358	0.02789
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_9$	异丁基苯	3.910	0.2144	NO_2	二氧化氮	0.5354	0.04424
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	联苯	5.349	0.2480	N_2O	一氧化二氮	0.3832	0.04415
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	二苯甲烷	3.871	0.2240	O_2	氧	0.1378	0.03183
GeCl_4	四氯化锗	2.290	0.1485	P	磷	5.364	0.1566
He	氦	0.003457	0.02370	PH_3	磷化氢	0.4692	0.05156
HBr	溴化氢	0.4509	0.04431	PH_4Cl	氯化磷	0.4108	0.04545
HCl	氯化氢	0.3716	0.04081	SiF_4	四氟化硅	0.4251	0.05571
H_2	氢	0.02476	0.02661	SiH_4	硅烷	0.4377	0.05786
H_2S	硫化氢	0.4490	0.04287	SO_2	二氧化硫	0.6803	0.05636
H_2Se	硒化氢	0.5338	0.04637	Xe	氙	0.4250	0.05105

表 19.1.2.2 Redlich-Kwong 方程常数

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \quad b = \frac{\Omega_b RT_c}{p_c}$$

式中, Ω_a 和 Ω_b 为无因次常数, 由临界点一点数据定出的值为: $\Omega_a = 0.4278$; $\Omega_b = 0.08664$ 。

由各组分饱和蒸气的 p - V - T 数据确定出来的 Ω_a 和 Ω_b 值列举于表中。

R-K 方程中常数 Ω_a 和 Ω_b (对饱和蒸气)

组分	甲烷	氮	乙烯	硫化氢	乙烷	丙烯	丙烷	异丁烷	乙炔	丁烯-1
Ω_a	0.4278	0.4290	0.4323	0.4340	0.4340	0.4370	0.4380	0.4420	0.4420	0.4420
Ω_b	0.0867	0.0870	0.0876	0.0882	0.0880	0.0889	0.0889	0.0898	0.0902	0.0902
组分	正丁烷	环己烷	苯	异戊烷	二氧化碳	正戊烷	正己烷	正庚烷	正辛烷	
Ω_a	0.4450	0.4440	0.4450	0.4450	0.4470	0.4510	0.4590	0.4680	0.4760	
Ω_b	0.0906	0.0903	0.0904	0.0906	0.0911	0.0919	0.0935	0.0952	0.0968	

表 19.1.2.3 Patel-Teza 方程常数

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+c(V-b)}$$

式中, $a(T)$ 、 b 、 c 为方程的三个常数, $a(T)$ 与温度有关。

P-T 方程参数

组分	ζ_c	F	C	组分	ζ_c	F	C
氦	0.328	0.450751	0.524130	异戊烷	0.314	0.741095	0.854607
氮	0.329	0.516798	0.673567	正己烷	0.305	0.801605	0.868531
氧	0.327	0.487035	0.545990	正庚烷	0.305	0.868855	0.890894
甲烷	0.324	0.455336	0.526324	正辛烷	0.304	0.918544	1.057530
乙烷	0.317	0.561567	0.708265	正壬烷	0.301	0.984750	1.247160
乙烯	0.318	0.554369	0.642236	正癸烷	0.297	1.021919	1.299741
丙烷	0.317	0.648049	0.763276	正十一烷	0.297	1.080416	1.291079
丙烯	0.324	0.661305	0.750739	正十二烷	0.294	1.115585	1.339256
乙炔	0.310	0.664179	0.659602	正十三烷	0.295	1.179982	1.319388
正丁烷	0.309	0.678389	0.831715	正十四烷	0.291	1.188785	1.427823
异丁烷	0.315	0.683133	0.775633	正十七烷	0.283	1.297054	1.354358
1-丁烯	0.315	0.696483	0.744573	正十八烷	0.276	1.276058	1.538738
正戊烷	0.308	0.746470	0.851904	正二十烷	0.277	1.409671	1.741225

续表

组分	ζ_c	F	C	组分	ζ_c	F	C
二氧化碳	0.309	0.707727	0.865847	苯	0.310	0.704657	0.880833
一氧化碳	0.328	0.535060	0.678260	甲醇	0.272	0.972708	0.939465
二氧化硫	0.307	0.754966	0.871496	乙醇	0.300	1.230395	1.221152
硫化氢	0.320	0.583165	0.855553	1-丙醇	0.303	1.244347	1.806248
水	0.269	0.689803	0.987468	1-丁醇	0.304	1.199787	3.503814
氮	0.282	0.627090	1.405590	1-戊醇	0.311	1.242855	2.811893

表 19.1.2.4 BWR 方程常数

$$p = RT\rho + (B_0RT - A_0 - C_0T^{-2})\rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a\rho^6 + cT^{-2}\rho^3(1 + \gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2)$$

式中, A_0 、 B_0 、 C_0 、 a 、 b 、 c 、 α 、 γ 是 BWR 方程中 8 个常数, 其值分别列表如下。

(p , MPa; V , L/mol; T , K; $R=0.08206$)

物 质	A_0	B_0	C_0	a	b
氧	9.7319×10^{-2}	1.8041×10^{-2}	3.8914×10^2	-9.2211×10^{-3}	1.7976×10^{-4}
氮	1.1925	0.0458	5.8891×10^3	0.0149	1.98154×10^{-3}
氩	0.872086	2.81066×10^{-2}	7.81375×10^3	3.12319×10^{-2}	3.2351×10^{-3}
氧	1.4988	4.6524×10^{-2}	3.8617×10^3	-4.0507×10^{-2}	-2.7963×10^{-4}
一氧化碳	1.34122	5.45425×10^{-2}	8.562×10^3	3.665×10^{-2}	2.6316×10^{-3}
二氧化碳	1.03115	0.040	1.124×10^4	3.665×10^{-2}	2.6316×10^{-3}
二氧化硫	2.7374	4.9909×10^{-2}	1.38564×10^5	1.3681×10^{-1}	7.2105×10^{-3}
三氧化硫	2.51604	4.48842×10^{-2}	1.474405×10^5	1.3681×10^{-1}	4.12381×10^{-3}
一氧化氮	2.7634	4.5628×10^{-2}	1.1333×10^5	5.1689×10^{-2}	3.0819×10^{-3}
二氧化氮	7.08538	0.10896	4.43966×10^5	6.87046×10^{-2}	1.93727×10^{-3}
三氧化二氮	2.12042	2.61817×10^{-2}	7.93840×10^5	0.844680	1.46531×10^{-2}
一氧化二氮	3.0868	5.1953×10^{-2}	1.2725×10^5	0.10946	3.7755×10^{-3}
硫化氢	3.10377	3.48471×10^{-2}	1.9721×10^5	0.144984	4.42477×10^{-3}
氨	3.78928	5.16461×10^{-2}	1.78567×10^5	0.10354	7.19561×10^{-4}
氟甲烷	4.56359	5.07705×10^{-2}	5.83918×10^5	0.180052	5.19665×10^{-3}
甲烷	1.8550	4.2600×10^{-2}	2.257×10^4	0.0494	3.38004×10^{-3}
乙烷	1.79894	4.54625×10^2	3.18382×10^4	0.04352	2.52033×10^{-3}
丙烷	4.15556	6.27724×10^{-2}	1.79592×10^5	0.34516	1.1122×10^{-2}
丁烷	3.33958	5.56833×10^{-2}	1.31140×10^5	0.259	0.00860
戊烷	1.5307	5.5851×10^{-3}	2.1586×10^5	-0.10001	-3.7810×10^{-5}
己烷	6.87225	9.7313×10^{-2}	5.08256×10^5	0.9477	0.0225
庚烷	6.11220	8.50647×10^{-2}	4.39182×10^5	7.74056×10^1	1.87059×10^{-2}
辛烷	5.10806	6.9779×10^{-2}	6.40624×10^5	0.69714	1.4832×10^{-2}
异丁烷	10.23264	1.37544×10^{-1}	8.49943×10^5	1.93763	4.24352×10^{-2}
正丁烷	10.0847	1.24361×10^{-1}	0.99283×10^6	1.88231	3.99983×10^{-2}
1-丁烯	9.05497	0.116019	9.27248×10^5	1.68197	3.4815×10^{-2}
顺-2-丁烯	9.82266	0.121971	1.0719×10^6	1.91732	3.8444×10^{-2}
1,3-丁二烯	7.41998	9.5452×10^{-2}	1.03999×10^6	1.39146	2.8002×10^{-2}
异丁烯	8.95325	1.16025×10^{-1}	9.2728×10^5	1.6927	3.48156×10^{-2}
戊烷	12.1794	0.156751	2.12121×10^6	4.0748	6.6812×10^{-2}
异戊烷	12.7959	0.160053	1.74632×10^6	3.7562	6.6812×10^{-2}
2,2-二甲基丙烷	14.9413	0.19534	1.07186×10^6	2.72334	5.71607×10^{-2}
2,2-二甲基丙烷	7.06955	5.17798×10^{-2}	1.62085×10^6	2.06202	4.62003×10^{-2}
1-戊烯	11.05352	1.27921×10^{-1}	1.38870×10^6	2.262816	4.2286×10^{-2}
己烷	14.4373	1.77813×10^{-1}	3.31935×10^6	7.11671	1.09131×10^{-1}
庚烷	17.5206	1.99005×10^{-1}	4.75574×10^6	10.36475	1.51954×10^{-1}
壬烷	-41.456199	-9.64946×10^{-1}	2.75136×10^6	37.17914	6.04989×10^{-1}
癸烷	19.38795	-9.46923×10^{-1}	3.43152×10^6	59.87797	9.86288×10^{-1}
物 质	c	α	γ	有效的范围温度, °C 至 ΔT	p_{max} , MPa
氢	-2.4613×10^2	-0.34215×10^{-5}	1.89×10^{-3}	(0)~(150) 2.5	253.31
氮	5.48064×10^2	2.91545×10^{-4}	7.5×10^{-3}	(-163)~(200) 1.25	60.80
氩	5.47364×10^2	7.093×10^{-5}	4.5×10^{-1}	(-170)~(100) 2.0	
氧	-2.0376×10^2	8.641×10^{-6}	3.59×10^{-3}	(-110)~(125) 0.8	
一氧化碳	1.04×10^3	1.350×10^{-4}	0.006	(-140)~(-25)	101.33

续表

物 质	c	a	γ	有效的范围温度, $^{\circ}\text{C}$ 至 dr	p_{\max} , MPa
一氧化碳	1.04×10^3	1.350×10^{-4}	0.006	(-25)~(200)	101.33
二氧化碳	1.49183×10^4	8.4658×10^{-5}	5.393×10^{-3}	(10)~(150)	70.93
二氧化碳	1.49183×10^4	8.4658×10^{-5}	5.253×10^{-3}	(150)~(250)	70.93
二氧化碳	7.0672×10^3	1.1271×10^{-4}	4.94×10^{-3}	(0)~(275) 2.1	70.93
二氧化硫	5.85038×10^4	5.86479×10^{-4}	8.687×10^{-3}	(10)~(250) 2.0	20.27
二氧化硫	1.13356×10^5	7.1951×10^{-5}	5.923×10^{-3}	(10)~(250) 2.0	20.27
一氧化二氮	1.3794×10^4	9.377×10^{-5}	5.301×10^{-3}	(-30)~(150) 2.0	20.27
硫化氢	1.87032×10^4	7.0316×10^{-5}	4.555×10^{-3}	(5)~(170) 2.2	70.93
氨	1.57536×10^2	4.651890×10^{-6}	1.980×10^{-2}	(0)~(300) 1.5	111.46
氯甲烷	6.87309×10^4	4.13840×10^{-4}	1.131×10^{-2}	(40)~(220) 2.1	30.40
甲烷	2.545×10^3	1.24359×10^{-4}	0.006	(-70)~(200) 1.8	40.53
甲烷	3.5878×10^3	3.30×10^{-4}	1.05×10^{-2}	(0)~(350) 1.8	40.53
乙烷	3.2767×10^4	2.43389×10^{-4}	1.18×10^{-2}	(0)~(275) 1.6	30.40
乙烯	2.112×10^4	1.78×10^{-4}	9.23×10^{-3}	(0)~(200) 1.6	30.40
乙炔	6.0162×10^3	-5.549×10^{-5}	7.14×10^{-3}	(20)~(250) 1.6	15.20
丙烷	1.29×10^5	6.07175×10^{-4}	0.022	(100)~(275) 1.75	
丙烯	1.02611×10^5	4.55696×10^{-4}	1.829×10^{-2}	(25)~(300) 1.45	
丙炔	1.09855×10^5	2.7363×10^{-4}	1.245×10^{-2}	(50)~(200)	30.40
异丁烷	2.8601×10^5	1.07408×10^{-3}	0.034	(100)~(240) 1.8	
丁烷	3.1640×10^5	1.10132×10^{-3}	3.4×10^{-2}	(150)~(300) 1.8	
1-丁烯	2.7493×10^5	9.1084×10^{-4}	2.96×10^{-2}	(150)~(250)	25.33
顺-2-丁烯	3.33972×10^5	1.05693×10^{-3}	3.27×10^{-2}		
1,3-丁二烯	2.45052×10^5	7.09881×10^{-4}	2.35×10^{-2}		
异丁烯	2.7492×10^5	9.10889×10^{-4}	2.96×10^{-2}	(150)~(275) 1.8	
戊烷	8.2417×10^5	1.810×10^{-3}	4.75×10^{-2}	(140)~(280) 1.5	20.27
异戊烷	0.695×10^6	1.70×10^{-3}	4.63×10^{-2}	(130)~(280) 1.5	20.27
2,2-二甲基丙烷	4.73969×10^5	2.24898×10^{-3}	5.352×10^{-2}	(160)~(275) 2.1	25.33
2,2-二甲基丙烷	4.31017×10^5	2.51254×10^{-3}	5.342×10^{-2}	(30)~(200) 1.7	7.09
1-戊烯	4.53779×10^5	1.219208×10^{-3}	3.595×10^{-2}		
己烷	1.51276×10^6	2.81086×10^{-3}	6.668×10^{-2}	(275)~(350) 1.8	
庚烷	2.47×10^6	4.35611×10^{-3}	9×10^{-2}	(275)~(350) 1.8	
壬烷	2.516085×10^6	3.230516×10^{-3}	12.23×10^{-2}	(40)~(250)	70.93
癸烷	7.822297×10^6	4.35394×10^{-3}	15.3×10^{-2}	(40)~(250)	70.93

19.1.3 物质的临界常数

表 19.1.3.1 有机化合物的临界温度和临界压力

化学式	名 称	$t_c, ^{\circ}\text{C}$	p_c , MPa	化学式	名 称	$t_c, ^{\circ}\text{C}$	p_c , MPa
CHClF_2	一氯二氟甲烷	96	4.91	CH_3S	甲硫醇	196.8	7.23
CHCl_2F	二氯一氟甲烷	178.5	5.17	CH_3N	甲胺	156.9	4.07
CHCl_3	三氯甲烷	263	5.47	CBrF_3	一溴三氟甲烷	67	5.10
CHF_3	三氟甲烷	25.9	4.75	CClF_3	一氯三氟甲烷	28.85	3.87
CH_2Cl_2	二氯甲烷	237	6.1	CCl_2F_2	二氯二氟甲烷	111.50	4.01
CH_3NO_2	硝基甲烷	314.8	6.31	CCl_3F	三氯一氟甲烷	198	4.38
CH_3Br	一溴甲烷	194	8.451	CCl_4	四氯化碳	283.1	4.6
CH_3Cl	一氯甲烷	143.8	6.68	CF_4	四氟甲烷	-45.7	4.19
CH_3F	一氟甲烷	44.6	5.9	C_2H_2	乙炔	35.5	6.24
CH_3I	一碘甲烷	254.8	7.36	$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	1,1-二氟乙烯	30.1	
CH_4	甲烷	-82.1	4.64	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	乙腈	274.7	4.83
CH_4O	甲醇	240	7.95	$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$	1,1,1-三氟乙烷	73.1	

续表

化学式	名 称	$t_c, ^\circ\text{C}$	p_c, MPa	化学式	名 称	$t_c, ^\circ\text{C}$	p_c, MPa
C_2H_4	乙烯	9.9	5.12	C_4H_8	反式 2-丁烯	155	4.20
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	乙醛	187.8	5.54	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1,2-氧化丁烯	243	
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	环氧乙烷	195.8	7.2	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	甲基乙基酮	262	4.15
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	醋酸	321.6	5.79	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	丁酸	355	5.3
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	甲酸甲酯	214	5.99	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	对-二氧杂环己烷	314.8	5.21
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	1,1-二氯乙烷	249.8	5.07	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	醋酸乙酯	250.4	3.83
$\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$	1,1-二氟乙烷	386.7		$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	丙酸甲酯	257.4	3.98
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	溴乙烷	230.8	6.23	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	甲酸丙酯	264.9	4.06
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	氯乙烷	187.2	5.3	C_4HCl	氯代正丁烷	269	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	氟乙烷	102.16	5.03	C_4H_{10}	丁烷	152	3.80
C_2H_6	乙烷	32.2	4.88	C_4H_{10}	异丁烷	135	3.6
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	二甲醚	127	5.33	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	正丁醇	289.8	4.42
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	乙醇	243	6.4	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	仲丁醇	263	4.19
$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	二甲硫醚	229.9	5.52	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	叔丁醇	235	3.97
$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	乙硫醇	225.5	5.49	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	乙醚	192.6	3.61
$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	二甲基胺	164.6	5.31	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	异丁醇	277	4.28
$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	乙基胺	183.2	5.62	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$	二缩乙二醇	407	
$\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$	二溴四氟乙烷	214.5		$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$	二乙基硫醚	283.8	3.96
C_2ClF_5	一氯五氟乙烷	80		$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	丁胺	287.9	
$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$	1,2-二氯四氟乙烷	145.7		$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	二乙胺	223.3	3.71
$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	三氯三氟乙烷	214.2	3.41	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$	异丁胺	266.7	
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	四氯二氟乙烷	278	3.33	C_4F_{10}	全氟丁烷	113.2	2.33
C_2F_6	六氟乙烷	24.3		$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$	吡啶	340.8	
C_3H_4	丙二烯	120	4.42	C_3H_5	环戊烯	232.94	4.78
C_3H_4	丙炔	127.8	5.35	C_5H_{10}	环戊烷	238.6	4.51
$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$	丙腈	290.8	4.18	C_5H_{10}	1-戊烯	191	4.04
$\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}$	环氧氯丙烷	323		$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	二乙酮	287.8	3.74
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$	氯丙烯	240.3	4.71	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	丙酸乙酯	272.9	3.3
C_3H_6	丙烯	91.9	4.60	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	正丁酸甲酯	281.3	3.48
C_3H_6	环丙烷	124.7		$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	醋酸正丙酯	276	3.33
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	丙酮	235.5	4.8	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	正戊酸	378	3.81
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	丙烯醇	272	5.62	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	六氢吡啶	320.8	4.47
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	环氧丙烷	209	4.92	C_5H_{12}	2-甲基丁烷	187.8	3.33
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	甲酸乙酯	235.3	4.69	C_5H_{12}	新戊烷	160.6	3.20
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	乙酸甲酯	233.7	4.69	C_5H_{12}	正戊烷	196.6	3.37
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	丙酸	337.6	5.37	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	异戊醇	309.77	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	氯代丙烷	230	4.58	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	溴苯	397	4.52
C_3H_8	丙烷	96.8	4.3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	氯苯	359.2	4.52
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	甲基乙基醚	164.7	4.40	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	氟苯	286.95	4.52
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	异丙醇	235	4.8	C_6H_6	苯	288.9	4.92
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	正丙醇	263.6	5.2	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	苯酚	421.1	6.13
$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	异丙胺	209.7		$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	苯胺	425.6	5.30
$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	正丙胺	223.8	4.74	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	α -皮考啉	348	
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$	呋喃	213.8	5.32	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	β -皮考啉	371.7	
$\text{C}_4\text{H}_6\text{S}$	噻吩	307	5.69	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	γ -皮考啉	372.5	
C_4H_6	1,2-丁二烯	171	4.50	C_2H_{10}	环己烯	287.3	
C_4H_6	1,3-丁二烯	152	4.32	C_6H_{10}	1,5-己二烯	234.4	3.30
C_4H_8	正丁烯	146	4.02	C_6H_{12}	环己烷	280.4	4.1
C_4H_8	顺式 2-丁烯	160	4.10	C_6H_{12}	甲基环戊烷	259.5	3.79

续表

化学式	名 称	$t_c, ^\circ\text{C}$	p_c, MPa	化学式	名 称	$t_c, ^\circ\text{C}$	p_c, MPa
C_6H_{12}	1-己烯	231	3.15	C_7F_{16}	全氟正庚烷	201.7	1.6
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	甲酸正戊酯	302.6	3.45	C_8H_8	苯乙烯	374.4	3.99
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	乙酸正丁酯	305.9	3.11	C_8H_{10}	乙基苯	343.9	3.74
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	正丁酯乙酯	293	3.06	C_8H_{10}	邻二甲苯	359	3.62
C_6H_{14}	2,3-二甲基丁烷	226.8	3.13	C_8H_{10}	间二甲苯	346	3.52
C_6H_{14}	正己烷	234.2	3.02	C_8H_{10}	对二甲苯	345	3.43
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	二异丙醚	226.9	2.88	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	苯乙醚	374	3.42
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	正己醇	313.5		$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	二甲基苯酚	449.7	5.71
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$	三缩乙二醇	(437)		$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$	N,N-二甲基苯胺	414.4	3.63
$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	二丙胺	277	3.1	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$	N-乙基苯胺	425.4	
$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	己胺	318.8		C_8H_{16}	正辛烯	305	2.58
$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	三乙胺	258.9	3.0	C_8H_{18}	2,2,3,3-四甲基丁烷	270.8	2.48
$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$	苯甲腈	426.2	4.22	C_8H_{18}	4-甲基庚烷	290	2.59
C_7H_8	甲苯	320.8	4.22	C_8H_{18}	2,4-二甲基己烷	282	2.61
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	苯甲醚	368.5	4.18	C_8H_{18}	正辛烷	296	2.51
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	邻甲酚	424.4	5.01	C_8H_{18}	2,2,3-三甲基戊烷	294	2.86
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	间甲酚	432	4.56	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	正辛醇	385.5	2.68
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	对甲酚	431.4	5.14	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$	二丁基胺	322.6	
$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	甲基苯胺	428.4	5.20	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	喹啉	508.8	
$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	2,3-二甲基吡啶	382.3		C_9H_{12}	正丙基苯	365	3.16
$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	2,4-二甲基吡啶	374		C_9H_{12}	1,2,3-三甲基苯	391.3	3.1
$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	2,6-二甲基吡啶	350.6		C_9H_{12}	异丙基苯	362.7	3.16
$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	3,4-二甲基吡啶	410.6		C_9H_{20}	正壬烷	321	2.28
$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	3,5-二甲基吡啶	394.1		$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}$	三丙胺	304.3	
C_7H_{14}	甲基环己烷	299.1	3.48	C_{10}H_8	萘	474.8	4.11
C_7H_{14}	乙基环戊烷	296.3	3.39	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$	二苯醚	494	3.13
C_7H_{14}	1-庚烯	264.1		$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	1,2,3,5-四甲基苯	402.8	2.90
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	醋酸异戊酯	326.1	2.8	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	2-异丙基-5-甲基酚	425.1	3.3
C_7H_{16}	正庚烷	267.1	2.7	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	顺-氢化萘	418	2.91
C_7H_{16}	2,2,3-三甲基丁烷	258.3	3.02	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	反-氢化萘	408	2.91
C_7H_{16}	2-甲基己烷	257.9	2.76	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	正癸烷	344.4	2.11
C_7H_{16}	3-乙基戊烷	267.6	2.90	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$	1-甲基萘	498.8	3.25
C_7H_{16}	2,4-二甲基戊烷	247.1	2.78	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$	联苯	495	3.22
$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	正庚醇	365.3	2.98	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$	六甲基苯	494	2.38

表 19.1.3.2 无机化合物的临界常数

 T_c : 临界温度, p_c : 临界压力, ρ_c : 临界密度

化学式	T_c, K	p_c, MPa	$\rho_c, \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	化学式	T_c, K	p_c, MPa	$\rho_c, \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
AlCl_3	629	2.63	510	CO_2	304.2	7.38	466
AlBr_3	763	2.89	860	COCl_2	455	5.67	520
BCl_3	452.0	3.87		COS	375	5.88	440
BBr_3	573		900	ClFO_3	368.4	5.37	637
BF_3	260.8	4.99		CBrF_3	340.05	3.957	717
BiCl_3	1179	11.96	1210	CClF_3	302.0	3.870	578
B_2H_6	289.8	4.05		CS_2	552.2	7.90	440
CCl_2F_2	384.95	4.136	558	D_2O	643.89	21.66	362
CCl_3F	471.2	4.41	554	DCI	323.5	5.39	195
CCl_4	556.4	4.56	558	F_2O	215.2	4.95	553
CO	132.91	3.491	299.7	GeCl_4	552	3.85	650

续表

化学式	T_c, K	p_c, MPa	$\rho_c, kg \cdot m^{-3}$	化学式	T_c, K	p_c, MPa	$\rho_c, kg \cdot m^{-3}$
HBr	363.2	8.55	736	NOCl	440.7	9.1	470
HCl	324.6	8.31	450	NOF	349.4		
HCN	456.8			NOF ₃	302.7		593
HF	461	6.48	290	NO ₂ F	349		
HI	424.0	8.31	947	PH ₃	324.8	6.54	301
HgCl ₂	973		1560	SbCl ₃	794		840
H ₂ O	647.30	22.12	315.46	SF ₆	318.7	3.779	729
H ₂ S	373.2	8.94	346	SO ₂	430.8	7.884	525
ND ₃	405.5	11.2	274	SO ₃	491.0	8.21	630
NF ₃	233.9	4.53		SiH ₄	269.7	4.84	
NHF ₂	403	9.4		SiClF ₃	307.6	3.47	
NH ₃	405.6	11.28	235	SiCl ₂ F ₂	369.0	3.50	
N ₂ H ₄	653	14.7	334	SiCl ₃ F	438.6	3.58	
N ₂ F ₄	309.4	3.75		SiCl ₄	507	3.75	521
NO	180	6.48	520	SiF ₄	259.0	3.72	
N ¹⁸ O	181	6.6	540	SnCl ₄	592.0	3.75	742
N ¹⁵ O	181	6.6	530	TiCl ₄	638	4.66	560
ND ₃	431	10.1	561	UF ₆	503.4	4.91	1390
N ₂ O	309.56	7.24	452	ZrCl ₄	778	5.97	730
N ₂ O ₄	431	10.13	550	(CN) ₂	400	5.98	

表 19.1.3.3 单质和空气的临界常数

 T_c : 临界温度, p_c : 临界压力, ρ_c : 临界密度

化学式	T_c, K	p_c, MPa	$\rho_c, kg \cdot m^{-3}$	化学式	T_c, K	p_c, MPa	$\rho_c, kg \cdot m^{-3}$
Ar	150.7	4.865	536	Kr	209.4	5.50	919
Br ₂	584.2	10.34	1180	N ₂	126.2	3.400	314
Cs	2079		440	¹⁵ N ₂	126.4	3.39	322
Cl ₂	417	7.70	573	Na	2573	35.5	198
n-D ₂	38.4	1.66		Ne	44.1	2.66	483
p-D ₂	38.2	1.65	66.9	O ₂	154.58	5.043	436
F ₂	144.3	5.215	574	O ₃	261.0	5.57	540
n-H ₂	33.2	1.316	31.6	P	994		340
p-H ₂	32.98	1.293	31.4	Rb	2105		
HD	36.0	1.48	48.2	Rn	377	6.28	1600
H ³ e	3.31	0.114	41.4	S	1314	11.75	
He	5.20	0.2275	69.6	Si	269.7	4.84	
Hg	1735	160		Xe	289.73	5.840	1110
I ₂	819	11.7	1610	空气	132.5	3.766	313

19.1.4 真实气体的逸度系数和压缩因子

表 19.1.4.1 真实气体的逸度系数 γ p_r : 对比压力, T_r : 对比温度

$p_r = \frac{p}{p_c}$	$T_r = \frac{T}{T_c}$														
	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	2.0	2.2	2.4	2.7	3.0	3.5
0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1	0.612	0.735	0.814	0.870	0.906	0.926	0.948	0.956	0.964	0.976	0.990	1.000	1.006	1.010	1.014
2	0.385	0.560	0.668	0.760	0.824	0.822	0.898	0.914	0.930	0.956	0.980	1.000	1.012	1.020	1.028
3	0.288	0.435	0.560	0.668	0.748	0.806	0.854	0.880	0.902	0.940	0.974	1.000	1.020	1.032	1.046

续表

$p_r = \frac{p}{p_c}$	$T_r = \frac{T}{T_c}$														
	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	2.0	2.2	2.4	2.7	3.0	3.5
4	0.248	0.370	0.494	0.602	0.690	0.764	0.824	0.858	0.882	0.930	0.972	1.000	1.030	1.048	1.062
5	0.226	0.338	0.464	0.566	0.654	0.736	0.802	0.842	0.866	0.922	0.972	1.008	1.042	1.062	1.080
6	0.210	0.318	0.442	0.544	0.634	0.720	0.788	0.834	0.860	0.920	0.978	1.014	1.052	1.074	1.098
7	0.202	0.310	0.430	0.532	0.626	0.710	0.780	0.832	0.860	0.926	0.988	1.026	1.068	1.092	1.112
8	0.200	0.308	0.428	0.528	0.624	0.712	0.784	0.834	0.868	0.934	1.000	1.040	1.086	1.110	1.136
9	0.200	0.310	0.430	0.532	0.630	0.720	0.792	0.840	0.878	0.948	1.014	1.058	1.106	1.130	1.158
10	0.202	0.312	0.434	0.542	0.640	0.730	0.806	0.852	0.890	0.964	1.034	1.076	1.128	1.153	1.180
11			0.460	0.552	0.654	0.746	0.810	0.866	0.908	0.982	1.054	1.100	1.152	1.174	1.204
12			0.474	0.566	0.668	0.760	0.834	0.884	0.928	1.008	1.078	1.126	1.174	1.198	1.226
13			0.490	0.582	0.686	0.778	0.852	0.906	0.952	1.014	1.106	1.152	1.202	1.222	1.250
14			0.510	0.598	0.706	0.798	0.874	0.930	0.978	1.066	1.134	1.180	1.228	1.248	1.280
15			0.532	0.620	0.728	0.826	0.902	0.958	1.006	1.100	1.166	1.214	1.256	1.280	1.310
16			0.545	0.646	0.758	0.854	0.934	0.996	1.036	1.114	1.198	1.240	1.290	1.310	1.340
17			0.565	0.672	0.786	0.890	0.970	1.026	1.072	1.172	1.230	1.274	1.322	1.342	1.368
18			0.578	0.706	0.824	0.930	1.006	1.066	1.110	1.208	1.270	1.310	1.354	1.374	1.402
19			0.604	0.738	0.860	0.970	1.050	1.106	1.150	1.248	1.308	1.348	1.392	1.414	1.434
20			0.628	0.768	0.894	1.006	1.088	1.142	1.180	1.288	1.340	1.386	1.432	1.442	1.468
21										1.328	1.406	1.418	1.472	1.476	1.504
22										1.366	1.426	1.466	1.514	1.522	1.534

$p_r = \frac{p}{p_c}$	$T_r = \frac{T}{T_c}$														
	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22	25	30	35
0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
5	1.076	1.071	1.063	1.056	1.057	1.048	1.043	1.038	1.036	1.030	1.028	1.024	1.019	1.015	1.012
10	1.167	1.152	1.135	1.120	1.117	1.102	1.088	1.072	1.070	1.061	1.052	1.048	1.039	1.031	1.028
15	1.274	1.244	1.214	1.194	1.181	1.160	1.136	1.110	1.108	1.087	1.080	1.072	1.058	1.045	1.042
20	1.402	1.346	1.302	1.274	1.248	1.210	1.182	1.152	1.148	1.127	1.110	1.100	1.082	1.060	1.054
25	1.540	1.450	1.398	1.356	1.318	1.284	1.234	1.192	1.188	1.158	1.142	1.128	1.106	1.084	1.070
30	1.686	1.570	1.502	1.444	1.392	1.352	1.292	1.234	1.228	1.192	1.176	1.156	1.130	1.106	1.086
35	1.868	1.708	1.612	1.534	1.470	1.424	1.350	1.284	1.270	1.228	1.208	1.184	1.160	1.126	1.104
40	2.028	1.854	1.728	1.630	1.554	1.492	1.410	1.328	1.312	1.266	1.240	1.212	1.178	1.146	1.118
45	2.228	2.018	1.850	1.736	1.644	1.570	1.470	1.380	1.354	1.306	1.274	1.242	1.202	1.168	1.134
50	2.450	2.190	1.986	1.850	1.744	1.654	1.534	1.432	1.400	1.346	1.308	1.272	1.228	1.188	1.152
55	2.694	2.372	2.126	1.968	1.844	1.740	1.598	1.486	1.448	1.388	1.342	1.302	1.252	1.208	1.168
60	2.966	2.570	2.274	2.098	1.952	1.828	1.664	1.546	1.500	1.432	1.380	1.334	1.278	1.230	1.182
65								1.602	1.552	1.476	1.416	1.368	1.306	1.252	1.196
70								1.662	1.608	1.526	1.454	1.380	1.332	1.272	1.214
75								1.728	1.668	1.590	1.494	1.438	1.362	1.292	1.238
80								1.794	1.728	1.622	1.538	1.472	1.390	1.314	1.248
85								1.862	1.790	1.672	1.582	1.512	1.426	1.338	1.268
90								1.930	1.862	1.726	1.626	1.548	1.456	1.360	1.288
95								2.002	1.912	1.774	1.668	1.590	1.490	1.380	1.308
100								2.070	1.978	1.828	1.712	1.628	1.528	1.402	1.328

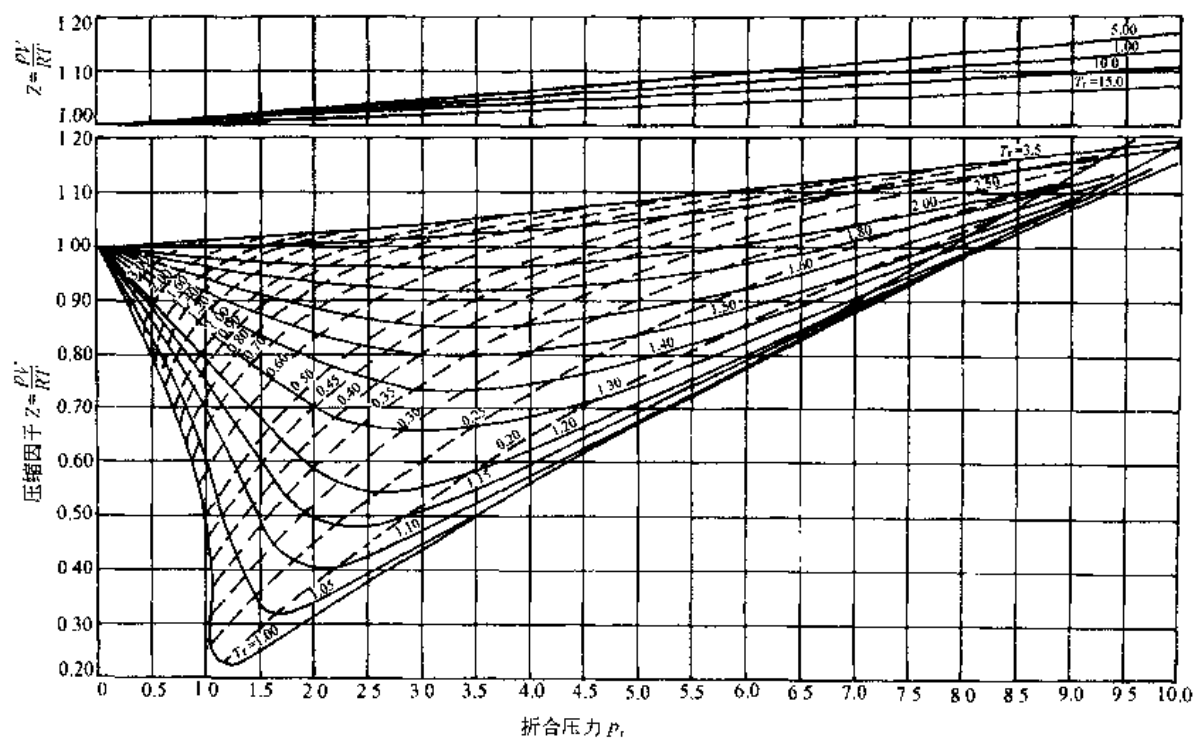


图 19.1.4.1 (a) 纳尔逊-奥伯特通用压缩性图 (中压区)

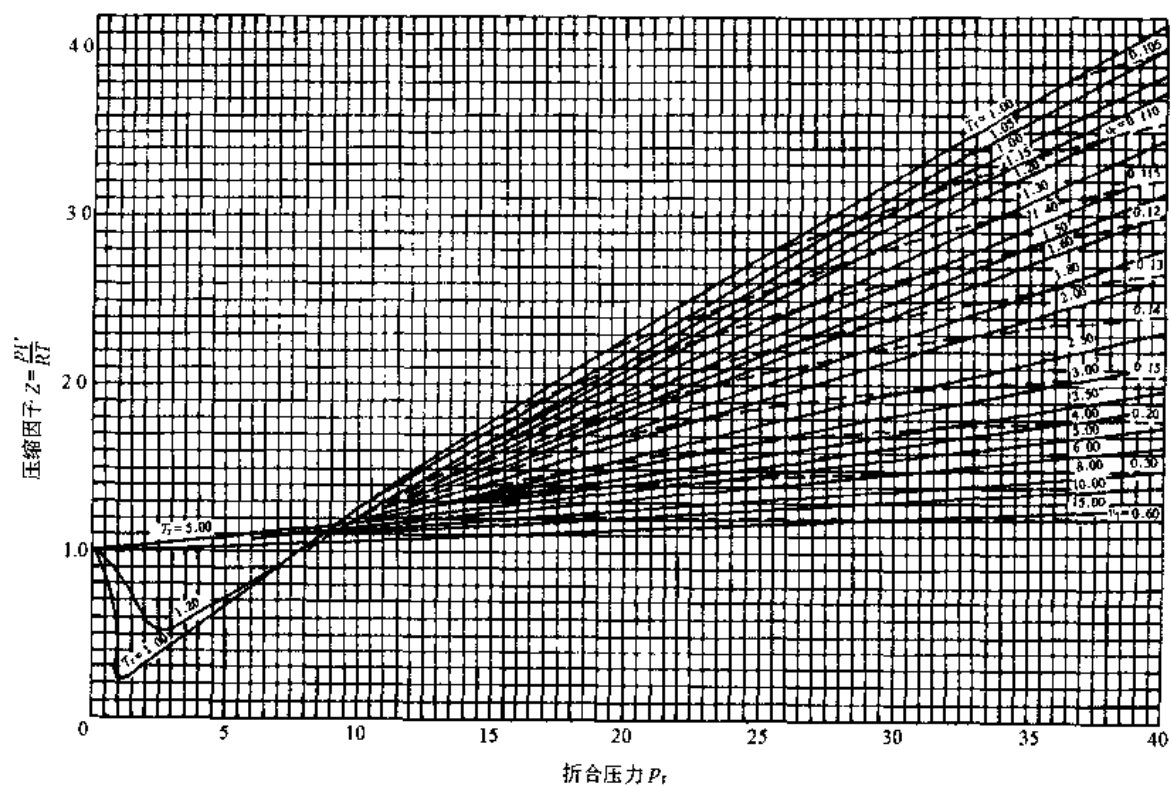


图 19.1.4.1 (b) 纳尔逊-奥伯特通用压缩性图 (高压区)

19.1.5 扩散系数

表 19.1.5.1 气体的自扩散系数 (101.325kPa)

气体	T, K	D, cm ² /s	气体	T, K	D, cm ² /s	气体	T, K	D, cm ² /s	气体	T, K	D, cm ² /s
He	14.4	0.0115	Ne	194.7	0.0260	O ₂	77.5	0.0153	CO ₂	195	0.0510
	296	1.56		273.2	0.0484		194.5	0.104		298	0.113
Ne	77.5	0.0492	H ₂	77.5	0.133		298.2	0.232	NH ₃	273	0.151
	298.2	0.516		192.0	0.673	HBr	295.3	0.0792	CH ₄	273	0.206
Ar	77.5	0.0134		273.1	1.29	HCl	295.0	0.1246	UF ₆	273	0.0131
	298.2	0.178	N ₂	77.5	0.0168	CO	194.7	0.109			
Kr	295.0	0.097	N ₂	298.2	0.212		273.2	0.190			

表 19.1.5.2 二组分气体体系的相互扩散系数 D

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{l} = \frac{\eta}{\rho}$$

式中 \bar{v} : 气体的平均速度; \bar{l} : 分子的平均自由程; ρ : 气体的密度; η : 气体的粘度, kg·m⁻¹·s⁻¹。

(表中所列扩散系数 D 是指压力 p = 101325Pa 时的数据)

体 系	T, K	10 ⁵ D, m ² ·s ⁻¹	体 系	T, K	10 ⁵ D, m ² ·s ⁻¹
He—Ne	295	10.7	—CO ₂	293	6.29
—Ar	295	7.34	—N ₂ O	273	5.35
—Kr	295	6.43	—SO ₂	273	4.80
—Xe	295	5.49	—CS ₂	273	3.69
—O ₂	298	7.29	—SF ₆	298	4.18
—CO ₂	295	5.71	—CH ₄	298	7.26
—CH ₃ OH	423	10.32	—HCOOH	273	5.131
—C ₂ H ₅ OH	423	8.21	—C ₂ H ₄	273	6.02
—C ₆ H ₆	298	3.84	—CH ₃ NO ₂	303.2	4.81
Ne—Ar	295	3160	—C ₂ H ₆	298	5.37
—Kr	295	2570	—CH ₃ COCH ₃	296	4.24
—Xe	295	2180	—n-C ₃ H ₇ I	303.1	3.39
—H ₂	274	9740	—n-C ₄ H ₉ Br	303.2	3.33
—CO ₂	295	2600	—n-C ₆ H ₁₄	288.7	2.90
Ar—Kr	295	1360	—C ₆ H ₁₂ (环己烷)	288.5	3.19
—Xe	295	1110	—n-C ₈ H ₁₈	302.8	2.71
—H ₂	295	7390	—n-C ₁₀ H ₂₂	364.1	3.06
—O ₂	293	200	—CH ₃ OH	273	5.001
—N ₂	293	2.0	—CH ₃ COOH	273	4.040
—CO ₂	293	1.4	—C ₂ H ₅ OH	273	3.806
—NH ₃	254.7	1.50	—CH ₃ COOCH ₃	273	3.277
—CH ₃ NO ₂	303.2	1.08	—n-C ₁₁ H ₂₄	399.6	3.08
—n-C ₆ H ₁₄	288.6	0.66	—(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃) ₂	288.8	3.01
—C ₆ H ₁₂ (环己烷)	288.7	0.72	—n-C ₃ H ₇ OH	273	3.153
—(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃) ₂	288.9	0.64	—n-C ₄ H ₉ OH	273	2.716
—n-C ₈ H ₁₈	303.0	0.64	—CH ₃ COOC ₂ H ₅	273	2.373
Kr—Xe	295	0.74	—(C ₂ H ₅) ₂ O	273	2.960
—H ₂	295	6.68	—C ₆ H ₆	273	2.940
—NH ₃	254.7	1.21	N ₂ —CO	273	1.92
—CHCl ₃	293.1	0.501	—CO ₂	293	1.60
—CH ₃ COCH ₃	293.3	0.654	—H ₂ O	307.4	2.56
Xe—H ₂	274	5.08	—Hg	273	1.19
H ₂ —O ₂	295	6.97	—I ₂	273	0.70
—N ₂	294.8	7.66	—CH ₃ NO ₂	303.2	1.17
—CO	273	6.51	—n-C ₃ H ₇ I	303.2	0.79

续表

体 系	T, K	$10^5 D, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	体 系	T, K	$10^5 D, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
—C ₂ H ₄	298	1.63	—C ₂ H ₂	273	1.16
—C ₂ H ₆	298	1.48	CO ₂ —CS ₂	273	0.63
—n-C ₄ H ₁₀	298	0.960	—N ₂ O	273	0.96
—n-C ₄ H ₉ Br	303.2	0.81	—H ₂ O	273	1.38
—(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃) ₂	288.7	0.75	—CH ₄	273	1.53
—n-C ₆ H ₁₄	288.6	0.76	—HCOOH	273	0.879
—C ₆ H ₁₂ (环己烷)	288.6	0.76	—CH ₃ OH	273	0.880
—n-C ₈ H ₁₈	303.0	0.71	—C ₂ H ₅ OH	273	0.693
—n-C ₁₀ H ₂₂	363.6	0.84	—CH ₃ COOH	273	0.713
—n-C ₁₁ H ₂₄	399.4	0.81	—n-C ₃ H ₇ OH	273	0.577
O ₂ —CO	273	1.85	—n-C ₄ H ₉ OH	273	0.476
—N ₂	273	1.81	—(C ₂ H ₅) ₂ O	273	0.552
—CO ₂	273	1.39	—C ₆ H ₆	273	0.527
—H ₂ O	307.9	2.82	—CH ₃ COOCH ₃	273	0.557
—CCl ₄	296	0.75	—CH ₃ COOC ₂ H ₅	273	0.450
—n-C ₆ H ₁₄	288.6	0.75	SO ₂ —CH ₃ Cl	303.0	0.693
—C ₆ H ₁₂ (环己烷)	288.6	0.74	—(CH ₃) ₂ O	303.0	0.672
—(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃) ₂	288.4	0.75	H ₂ O—C ₂ H ₄	307.6	2.04
—n-C ₈ H ₁₈	303.1	0.71	CH ₃ Cl—(CH ₃) ₂ O	303.0	0.677
CO—CO ₂	273	1.37			

表 19.1.5.3 某些气体二组分扩散系数 (101.325kPa)

物 质	气体二组分扩散系数 $D, \text{cm}^2/\text{s}$									
	t, °C	空气	氦	氢	氧	氮	二氧化碳	一氧化二氮	甲烷	乙烷
醋酸	0	0.1064		0.416			0.0716			
丙酮	0	0.109		0.361						
氨		0.247 (22°C)	0.232 (22°C)	0.745 (0°C)		0.248 (22°C)				
苯胺	0	0.0610								
	30	0.075								
氙	20					0.194				
苯	0	0.077		0.306	0.0797	0.102 (38.2°C)	0.0528			
正丁醇	0	0.0703		0.2716			0.0476			
	30	0.088								
异丁醇	0	0.0727		0.2771			0.0483			
二氧化碳	0	0.138		0.550	0.139			0.096	0.153	
	20					0.163				
	25		0.1652 (44°C)					0.0996 ^①	0.00215 ^②	
二硫化碳	0	0.0892		0.369			0.063			
一氧化碳	0		0.188 (22.6°C)	0.651	0.185		0.137			0.116
四氯化碳	0			0.293	0.0636					
氯苯	30	0.075								
氯仿	0	0.091								
联苯	0	0.0610								
乙烷	0			0.459						
乙醇	0			0.377			0.0686			

续表

物 质	气体二组分扩散系数 $D, \text{cm}^2/\text{s}$										
	$t, ^\circ\text{C}$	空气	氩	氢	氧	氮	二氧化碳	一氧化二氮	甲烷	乙烷	乙烯
乙醚	0	0.0778		0.298			0.0546				
醋酸乙酯	0	0.0715		0.273			0.0487				
	30	0.089									
乙醇	0	0.102		0.375			0.0685				
乙烯	0			0.486							
甲酸	0	0.1308		0.510			0.0874				
氨	0		0.641								
	20					0.705					
氢	0	0.611			0.697	0.674	0.550	0.535	0.625	0.459	0.486
	25		0.828 (14.8 $^\circ\text{C}$)				0.646		0.726	0.537	0.726
	500				4.2						
氟化氢	0	0.173									
过氧化氢	60	0.188									
碘	0	0.07				0.070					
汞	0	0.112		0.53		0.13					
甲烷	500				1.1						
甲醇	0	0.132		0.506			0.0879				
萘	0	0.0513									
氮	0				0.181						
	20		0.194								
	25						0.165		0.216	0.148	0.163
一氧化二氮	0			0.535			0.096				
氧	0	0.178		0.697		0.181	0.139				
正丙醇	0	0.085		0.315			0.0577				
异丙醇	0	0.0818									
	30	0.101									
甲苯	0	0.076	0.071								
	30	0.088									
水	0	0.220		0.75			0.138				
	450				1.3						

① 320mmHg; ② 40atm。

表 19.1.5.4 气体和蒸气在空气中的扩散系数 D D_0 : 在 0°C 时的值, D_{25} : 在 25°C 时的值

物 质	$10^4 D_0, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$10^4 D_{25}, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	物 质	$10^4 D_0, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$10^4 D_{25}, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
苯胺	0.061	0.072	氢	0.61	0.71
氨	0.20	0.23	二氧化碳	0.14	0.16
乙醇	0.10	0.12	二乙胺	0.088	0.11
乙醚	0.079	0.093	氮	0.18	
辛烷	0.051	0.060	甲苯	0.071	0.084
氟仿	0.091		萘	0.051	0.052
氟苯		0.073	二硫化碳	0.094	0.11
二甲苯	0.059	0.071	1-丁醇	0.070	0.090
甲酸	0.11	0.13	丁胺	0.082	0.10
乙酸甲酯	0.072	0.085	1-丙醇	0.085	0.10
乙酸乙酯	0.084	0.10	1-戊醇	0.059	0.070
氧	0.18	0.21	甲醇	0.13	0.16

表 19.1.5.5 有机溶剂中的扩散系数 D

扩散质	扩散介质	$t, ^\circ\text{C}$	$10^9 D, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	扩散质	扩散介质	$t, ^\circ\text{C}$	$10^9 D, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
丙酮	乙酸乙酯	20	3.18	间-二氯苯	苯	7.6	1.57
	四氯化碳	20	1.86	对-二氯苯	苯	7.6	1.42
	甲苯	20	2.93	四溴化碳	四氯化碳	25	1.07*
安息香酸	丙酮	25	2.62	硝基苯	丙酮	20	2.94
	甲苯	20	1.74		苯	15	1.84
醋酸	乙酸乙酯	20	2.18	联苯	苯	25	1.558*
	四氯化碳	25	1.49		苯	35	1.847*
	甲苯	25	2.265	苯酚	苯	15	1.27
二乙胺	甲苯	20	2.36		甲醇	15	1.40
四氯化碳	异辛烷	25	2.57*	溴苯	乙苯	7.3	1.44
	二噻烷	25	1.02*		苯	7.3	1.41
	环己烷	25	1.49*		苯	15	1.86
	甲苯	25	2.19*	碘	四氯化碳	25	1.50*
	己烷	25	3.70*		1,4-二噻烷	25	1.07*
	庚烷	25	3.17*		甲苯	25	2.13*
	苯	25	2.00*		己烷	25	4.05*
	甲醇	25	2.30*		庚烷	25	3.42*
					苯	25	2.13*
邻二氯苯	苯	7.6	1.62				

* 无限稀释时的扩散系数。

19.1.6 物质的热物理性质

下列表中的符号表示:

 μ ——动力粘度, $\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$; ν ——运动粘度, m^2/s ; λ ——导热系数, $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$; α ——热扩散率, m^2/s ; Pr ——普朗特 (Prandtl) 准数; β ——体积膨胀系数, K^{-1} ; c_p ——比热容, $\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$; ρ ——密度, kg/m^3 。

表 19.1.6.1 未饱和水 (1.013bar) 与饱和水的热物理性质

t $^\circ\text{C}$	p bar	ρ kg/m^3	c_p $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	$\lambda \times 10^2$ $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	$\alpha \times 10^7$ m^2/s	$\mu \times 10^4$ $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$	$\nu \times 10^6$ m^2/s	$\beta \times 10^4$ $1/\text{K}$	Pr
0	1.013	999.9	4.212	55.1	1.31	17.89	1.789	-0.63	13.67
10	1.013	999.7	4.191	57.5	1.37	13.06	1.306	+0.70	9.52
20	1.013	998.2	4.183	59.5	1.43	10.04	1.006	1.82	7.02
30	1.013	995.7	4.174	61.8	1.49	8.02	0.805	3.21	5.42
40	1.013	992.2	4.174	63.4	1.53	6.54	0.659	3.87	4.31
50	1.013	988.1	4.174	64.8	1.57	5.49	0.556	4.49	3.54
60	1.013	983.2	4.179	65.9	1.61	4.70	0.478	5.11	2.98
70	1.013	977.8	4.187	66.8	1.63	4.06	0.415	5.70	2.55
80	1.013	971.8	4.195	67.5	1.66	3.55	0.365	6.32	2.21
90	1.013	965.3	4.208	68.0	1.68	3.15	0.326	6.95	1.95
100	1.013	958.4	4.220	68.3	1.69	2.83	0.295	7.52	1.75
110	1.43	951.0	4.233	68.5	1.70	2.59	0.272	8.08	1.60
120	1.99	943.1	4.250	68.6	1.71	2.38	0.252	8.64	1.47
130	2.70	934.8	4.267	68.6	1.72	2.18	0.233	9.19	1.36
140	3.62	926.1	4.287	68.5	1.73	2.01	0.217	9.72	1.26
150	4.76	917.0	4.313	68.4	1.73	1.86	0.203	10.3	1.17
160	6.18	907.4	4.346	68.3	1.73	1.73	0.191	10.7	1.10
170	7.92	897.3	4.380	67.9	1.73	1.62	0.181	11.3	1.05
180	10.03	886.9	4.417	67.5	1.72	1.53	0.173	11.9	1.00

续表

t ℃	p bar	ρ kg/m ³	c_p kJ/(kg·K)	$\lambda \times 10^2$ W/(m·K)	$\alpha \times 10^7$ m ² /s	$\mu \times 10^4$ kg/(m·s)	$\nu \times 10^6$ m ² /s	$\beta \times 10^4$ 1/K	Pr
190	12.55	876.0	4.459	67.0	1.71	1.45	0.165	12.6	0.96
200	15.55	863.0	4.505	66.3	1.71	1.36	0.158	13.3	0.93
210	19.08	852.8	4.55	65.5	1.69	1.30	0.153	14.1	0.91
220	23.20	840.3	4.614	64.5	1.66	1.24	0.148	14.8	0.89
230	27.98	827.3	4.681	63.7	1.64	1.20	0.145	15.9	0.88
240	33.48	813.6	4.756	62.8	1.62	1.15	0.141	16.8	0.87
250	39.78	799.0	4.844	61.8	1.59	1.09	0.137	18.1	0.86
260	46.95	784.0	4.949	60.5	1.56	1.06	0.135	19.1	0.87
270	55.06	767.9	5.070	59.0	1.51	1.02	0.133	21.6	0.88
280	64.20	750.7	5.230	57.5	1.46	0.983	0.131	23.7	0.90
290	74.45	732.3	5.485	55.8	1.39	0.945	0.129	26.2	0.93
300	85.92	712.5	5.736	54.0	1.32	0.912	0.128	29.2	0.97
310	98.70	691.1	6.071	52.3	1.25	0.885	0.128	32.9	1.03
320	110.94	667.1	6.574	50.6	1.15	0.854	0.128	38.2	1.11
330	128.65	640.2	7.244	48.4	1.04	0.813	0.127	43.3	1.22
340	146.09	610.1	8.165	45.7	0.917	0.775	0.127	53.4	1.39
350	165.38	574.4	9.504	43.0	0.789	0.724	0.126	66.8	1.60
360	186.74	528.0	13.98	39.5	0.536	0.665	0.126	109	2.35
370	210.54	450.5	40.32	33.7	0.186	0.568	0.126	264	6.79

注: 1bar = 10⁵Pa。

表 19.1.6.2 干饱和水蒸气的热物理性质

t ℃	p bar	ρ kg/m ³	c_p kJ/(kg·K)	$\lambda \times 10^2$ W/(m·K)	$\alpha \times 10^3$ m ² /s	$\mu \times 10^3$ kg/(m·s)	$\nu \times 10^3$ m ² /s	Pr
100	1.013	0.598	2.14	2.37	18.6	11.97	20.02	1.08
110	1.43	0.826	2.18	2.49	13.8	12.45	15.07	1.09
120	1.99	1.121	2.21	2.59	10.5	12.85	11.46	1.09
130	2.70	1.496	2.26	2.69	7.970	13.20	8.85	1.11
140	3.62	1.966	2.32	2.79	6.130	13.50	6.89	1.12
150	4.76	2.547	2.39	2.88	4.728	13.90	5.47	1.16
160	6.18	3.258	2.48	3.01	3.722	14.30	4.39	1.18
170	7.92	4.122	2.58	3.13	2.939	14.70	3.57	1.21
180	10.03	5.157	2.71	3.27	2.340	15.10	2.93	1.25
190	12.55	6.394	2.86	3.42	1.870	15.60	2.44	1.30
200	15.55	7.862	3.02	3.55	1.490	16.00	2.03	1.36
210	19.08	9.588	3.20	3.72	1.210	16.40	1.71	1.41
220	23.20	11.62	3.41	3.90	0.983	16.80	1.45	1.47
230	27.98	13.99	3.63	4.10	0.806	17.30	1.24	1.54
240	33.48	16.76	3.88	4.30	0.658	17.80	1.06	1.61
250	39.78	19.78	4.16	4.51	0.544	18.20	0.913	1.68
260	46.95	23.72	4.47	4.80	0.453	18.80	0.794	1.75
270	55.06	28.09	4.82	5.11	0.378	19.30	0.688	1.82
280	64.20	33.19	5.23	5.49	0.317	19.90	0.600	1.90
290	74.45	39.15	5.69	5.83	0.261	20.60	0.526	2.01
300	85.92	46.21	6.28	6.27	0.216	21.30	0.461	2.13
310	98.70	54.58	7.12	6.84	0.176	22.00	0.403	2.29
320	110.94	64.72	8.21	7.51	0.141	22.80	0.353	2.50
330	128.65	77.10	9.88	8.26	0.108	23.90	0.310	2.86
340	146.09	92.76	12.35	9.30	0.0811	25.20	0.272	3.35
350	165.38	113.6	16.25	10.7	0.0580	26.60	0.234	4.03
360	186.74	144.0	23.03	12.8	0.0386	29.10	0.202	5.23
370	210.54	203.0	56.52	17.1	0.0150	33.70	0.166	11.10

注: 1bar = 10⁵Pa。

表 19.1.6.3 1.013bar 下气体的热物理性质
烟炱 (质量成分为: $r_{\text{CO}_2}=0.13$, $r_{\text{H}_2\text{O}}=0.11$, $r_{\text{N}_2}=0.76$)

t ℃	ρ kg/m ³	c_p kJ/(kg·℃)	$\lambda \times 10^2$ W/(m·℃)	$\alpha \times 10^6$ m ² /s	$\mu \times 10^6$ kg/(m·s)	$\gamma \times 10^6$ m ² /s	Pr
0	1.295	1.042	2.28	16.9	15.8	12.20	0.72
100	0.950	1.068	3.13	30.8	20.4	21.54	0.69
200	0.748	1.097	4.01	48.9	24.5	32.80	0.67
300	0.617	1.122	4.84	69.9	28.2	45.81	0.65
400	0.525	1.151	5.70	94.3	31.7	60.38	0.64
500	0.457	1.185	6.56	121.1	34.8	76.30	0.63
600	0.405	1.214	7.42	150.9	37.9	193.61	0.62
700	0.363	1.239	8.27	183.8	40.7	112.1	0.61
800	0.330	1.264	9.15	219.7	43.4	131.8	0.60
900	0.301	1.290	10.00	258.0	45.9	152.5	0.59
1000	0.275	1.306	10.90	303.4	48.4	174.3	0.58
1100	0.257	1.323	11.75	345.5	50.7	197.1	0.57
1200	0.240	1.340	12.62	392.4	53.0	221.0	0.56
氮 (He)							
0	0.179	5.192	14.42	155.3	18.53	103	0.66
100	0.172	5.192	16.63	186.1	22.65	132	0.71
200	0.102	5.200	19.70	371.4	27.50	269.6	0.72
300	0.082	5.200	22.09	518	30.6	373	0.72
400	0.071	5.200	24.6	666	34.0	480	0.72
氨 (NH ₃)							
0	0.793	2.177	2.20	12.74	9.35	11.79	0.92
50	0.649	2.177	2.70	19.11	11.04	17.01	0.89
100	0.559	2.236	3.27	26.16	12.89	23.06	0.88
150	0.493	2.315	3.91	34.26	14.67	29.76	0.87
200	0.441	2.395	4.67	44.22	16.49	37.39	0.85

表 19.1.6.4 1.013bar 下干空气的热物理性质

t ℃	ρ kg/m ³	c_p kJ/(kg·℃)	$\lambda \times 10^2$ W/(m·℃)	$\alpha \times 10^6$ m ² /s	$\mu \times 10^6$ kg/(m·s)	$\nu \times 10^6$ m ² /s	Pr
-50	1.584	1.013	2.04	12.7	14.6	9.24	0.728
-40	1.515	1.013	2.12	13.8	15.2	10.04	0.728
-30	1.453	1.013	2.20	14.9	15.7	10.80	0.723
-20	1.395	1.009	2.28	16.2	16.2	11.61	0.716
-10	1.342	1.009	2.36	17.4	16.7	12.43	0.712
0	1.293	1.005	2.44	18.8	17.2	13.28	0.707
10	1.247	1.005	2.51	20.0	17.6	14.16	0.705
20	1.205	1.005	2.50	21.4	18.1	15.06	0.703
30	1.165	1.005	2.67	22.9	18.6	16.00	0.701
40	1.128	1.005	2.76	24.3	19.1	16.96	0.699
50	1.003	1.005	2.83	25.7	19.6	17.95	0.698
60	1.060	1.005	2.90	26.2	20.1	18.97	0.696
70	1.029	1.009	2.96	28.6	20.6	20.02	0.694
80	1.000	1.009	3.05	30.2	21.1	21.09	0.692
90	0.972	1.009	3.13	31.9	21.5	22.10	0.690
100	0.946	1.009	3.21	33.6	21.9	23.13	0.688
120	0.898	1.009	3.34	36.8	22.8	25.45	0.686
140	0.854	1.013	3.49	40.3	23.7	27.80	0.684
160	0.815	1.017	3.64	43.9	24.5	30.09	0.682

续表

t ℃	ρ kg/m ³	c_p kJ/(kg·℃)	$\lambda \times 10^2$ W/(m·℃)	$\alpha \times 10^6$ m ² /s	$\mu \times 10^3$ kg/(m·s)	$\nu \times 10^6$ m ² /s	Pr
180	0.779	1.022	3.78	47.5	25.3	32.49	0.681
200	0.746	1.026	3.93	51.4	26.0	34.85	0.680
250	0.674	1.038	4.27	61.0	27.4	40.61	0.677
300	0.615	1.047	4.60	71.6	29.7	48.33	0.674
350	0.566	1.059	4.91	81.9	31.4	55.46	0.676
400	0.524	1.068	5.21	93.1	33.0	63.09	0.678
500	0.456	1.093	5.74	115.3	36.2	79.38	0.687
600	0.404	1.114	5.22	138.3	39.1	96.89	0.699
700	0.362	1.135	6.71	163.4	41.8	115.4	0.700
800	0.329	1.156	7.18	188.8	44.3	134.8	0.713
900	0.301	1.172	7.63	216.2	46.7	155.1	0.717
1000	0.277	1.185	8.07	245.9	49.0	177.1	0.719
1100	0.257	1.197	8.50	276.2	51.2	199.3	0.722
1200	0.239	1.210	9.15	316.5	53.5	233.7	0.724

注: 1bar = 10⁵Pa。

表 19.1.6.5 (1) 液体的热物理性质

液 体	t ℃	ρ kg/m ³	c_p kJ/(kg·K)	$\lambda \times 10^2$ W/(m·℃)	$\alpha \times 10^7$ m ² /s	$\gamma \times 10^6$ m ² /s	Pr	$\beta \times 10^3$ 1/K
水 (1bar)	0	999.8	4.217	56.9	1.35	1.751	13.0	-0.06
	10	999.7	4.193	58.7	1.40	1.301	9.29	0.07
	20	998.3	4.182	60.3	1.44	1.002	6.94	0.18
	30	995.7	4.179	61.8	1.48	0.801	5.39	0.32
	40	992.3	4.179	63.2	1.52	0.656	4.31	0.39
	50	988.0	4.181	64.3	1.56	0.552	3.54	0.45
	60	983.2	4.185	65.4	1.59	0.471	2.96	0.51
	70	977.7	4.190	66.2	1.62	0.409	2.52	0.57
	80	971.6	4.196	67.0	1.64	0.361	2.20	0.63
	90	965.2	4.205	67.6	1.67	0.322	1.93	0.70
氨(NH ₃) 饱和液体	-50	701.7	4.463	54.7	1.75	0.439	2.50	1.69
	-40	690.1	4.467	54.7	1.77	0.403	2.28	1.78
	-30	677.5	4.476	54.9	1.81	0.389	2.15	1.88
	-20	664.9	4.509	54.7	1.82	0.381	2.09	1.96
	-10	651.9	4.564	54.3	1.83	0.378	2.07	2.04
	0	638.6	4.635	54.0	1.82	0.373	2.05	2.16
	10	624.6	4.714	53.1	1.80	0.368	2.04	2.28
	20	610.1	4.798	52.1	1.78	0.358	2.02	2.42
	30	595.2	4.890	50.7	1.74	0.349	2.01	2.57
	40	579.4	4.999	49.3	1.70	0.340	2.00	2.76
	50	562.7	5.116	47.6	1.65	0.328	1.99	3.07
二氧化碳(CO ₂) 饱和液体	-50	1156.3	1.84	8.55	0.40	0.119	2.97	14.0
	-40	1117.8	1.88	10.11	0.48	0.118	2.46	
	-30	1076.8	1.97	11.16	0.53	0.117	2.21	
	-20	1032.4	2.05	11.51	0.54	0.115	2.13	
	-10	983.4	2.18	10.99	0.51	0.113	2.21	
	0	927.0	2.47	10.45	0.46	0.108	2.35	
	10	860.0	3.14	9.71	0.36	0.101	2.81	
	20	772.6	5.0	8.72	0.23	0.094	4.09	
	30	597.8	36.4	7.03	0.032	0.087	27.19	

续表

液 体	t ℃	ρ kg/m ³	c_p kJ/(kg·K)	$\lambda \times 10^2$ W/(m·℃)	$\alpha \times 10^7$ m ² /s	$\gamma \times 10^6$ m ² /s	Pr	$\beta \times 10^3$ 1/K
氟里昂-12 (CF ₂ Cl ₂) 饱和液体	-50	1546.1	0.875	6.7	0.495	0.310	6.27	
	-40	1517.0	0.885	6.9	0.514	0.279	5.43	1.83
	-30	1487.0	0.896	6.9	0.518	0.253	4.38	1.93
	-20	1456.0	0.907	7.1	0.538	0.235	4.37	2.05
	-10	1424.9	0.920	7.3	0.557	0.222	3.98	2.19
	0	1394.1	0.935	7.3	0.560	0.213	3.80	2.35
	10	1362.0	0.950	7.3	0.564	0.203	3.60	2.53
	20	1329.1	0.966	7.3	0.569	0.198	3.48	2.71
	30	1293.0	0.984	7.1	0.558	0.194	3.48	2.91
	40	1255.0	1.002	6.9	0.549	0.191	3.48	3.19
	50	1213.0	1.022	6.7	0.540	0.190	3.52	

注: 1bar = 10⁵Pa。

表 19.1.6.5 (2) 液体的热物理性质(续)

液 体	t ℃	ρ kg/m ³	c_p kJ/(kg·K)	$\lambda \times 10^2$ W/(m·℃)	$\alpha \times 10^7$ m ² /s	$\nu \times 10^6$ m ² /s	Pr
酒精(甲醇) (CH ₃ OH)	0	810	2.43	21.4	1.087	1.01	9.29
	20	792	2.47	21.2	1.084	0.74	6.83
	50	765	2.55	20.7	1.061	0.52	4.93
酒精(乙醇) (C ₂ H ₅ OH)	0	806	2.30	18.5	0.998	2.21	22.2
	20	789	2.47	18.3	0.939	1.51	16.1
	50	763	2.81	17.8	0.830	0.91	10.96
甘油 [C ₃ H ₅ (OH) ₃]	20	1264	2.39	28.6	0.947	1.18 × 10 ³	12460
	30	1258	2.45	28.6	0.928	0.50 × 10 ³	5388
	40	1252	2.51	28.6	0.910	0.22 × 10 ³	2418
	50	1245	2.58	28.7	0.893	0.15 × 10 ³	1680
柴油	20	908	1.84	12.8	0.766	620	8094
	40	896	1.91	12.6	0.736	135	1834
	60	882	1.98	12.4	0.710	45	634
	80	870	2.05	12.3	0.690	20	290
	100	857	2.12	12.2	0.671	10.8	161
变压器油	20	866	1.89	12.4	0.758	36.5	482
	40	852	1.99	12.3	0.725	16.7	230
	60	842	2.09	12.2	0.693	8.7	126
	80	830	2.20	12.0	0.657	5.2	79
	100	818	2.29	11.9	0.635	3.8	59
润滑油 (未使用过的 新机油)	20	888	1.88	14.5	0.869	900	10356
	40	876	1.96	14.4	0.839	240	2861
	60	864	2.05	14.0	0.790	84	1063
	80	852	2.13	13.8	0.760	38	500
	100	840	2.22	13.7	0.735	20	272
苯(C ₆ H ₆)	20	879	1.74	12.6	0.824	0.74	9
	50	847	1.80	12.2	0.800	0.52	6.4
汞(Hg) (熔点 -38.9℃ 沸点 357℃)	20	13550	0.139	790	0.419	0.114	2.72
	100	13350	0.137	895	0.489	0.094	1.92
	150	13230	0.137	965	0.532	0.086	1.62
	200	13120	0.137	1030	0.573	0.080	1.40
	300	12880	0.137	1170	0.663	0.071	1.07

表 19.1.6.6 某些气体的导热系数

温度, K	空气	导热系数 $\lambda \times 10^2, \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$													
		NH ₃	Ar	CCl ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	He	H ₂	Kr	CH ₄	Ne	N ₂	O ₂	H ₂ O	Xe
100	0.93	—	0.66	—	—	—	7.2	6.7	—	1.08	2.19	0.96	0.93		
150	1.38	—	0.96	—	—	—	9.5	10.1	0.50	1.84	3.04	1.39	1.38		
200	1.80	1.53	1.26	—	0.94	—	11.5	13.1	0.68	2.17	3.62	1.83	1.83	—	0.38
250	2.21	1.96	1.52	—	1.30	—	13.4	15.7	0.80	2.75	4.29	2.22	2.26	—	0.48
300	2.62	2.47	1.77	0.69	1.66	2.15	15.1	18.3	1.00	3.42	4.89	2.59	2.66	67	0.58
350	3.00	3.04	2.00	0.85	2.04	2.84	16.6	20.4	1.13	4.00	5.46	2.93	2.98	67	0.66
400	3.38	3.70	2.22	1.01	2.43	3.56	18.4	22.5	1.26	4.93	6.01	3.27	3.30	2.66	0.74
450	3.73	4.40	2.44	1.16	2.83	4.36	20.1	24.7	1.38	5.79	6.53	3.59	3.63	3.10	0.82
500	4.07	5.25	2.66	1.30	3.25	—	21.8	26.6	1.51	6.68	7.03	3.89	4.12	3.58	0.90
600	4.69	6.70	3.07	1.44	4.07	—	25.0	30.5	1.75	8.52	7.97	4.46	4.73	4.63	1.05
700	5.24	—	3.41	1.58	4.81	—	27.8	34.2	1.98	10.46	8.86	4.98	5.28	5.81	1.20
800	5.73	—	3.74	—	5.51	—	30.4	37.8	2.21	—	9.71	5.48	5.89	7.08	1.35
900	6.20	—	4.06	—	6.18	—	33.0	41.2	2.42	—	10.53	5.97	6.49	8.41	1.49
1000	6.67	—	4.4	—	6.82	—	35.4	44.8	2.62	—	11.34	6.47	7.10	9.78	1.64
1200	7.63	—	4.9	—	8.0	—	40.5	52.8	2.98	—	12.16	7.6	8.2	—	1.95

表 19.1.6.7 固体材料的导热系数

材料名称	温度 T, K	密度 $\rho, \text{kg}/\text{m}^3$	导热系数 $\lambda, \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	材料名称	温度 T, K	密度 $\rho, \text{kg}/\text{m}^3$	导热系数 $\lambda, \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
钢(C=0.5%~1.5%)	293	7750~7830	36.3~53.5	沥青蛭石板管	293	350~400	0.08~0.10
普通灰铸铁	293		41.7~50.1	石棉粉	295	744~1400	0.098~0.185
4号工业纯铜(T4)	403	8940	380.4	石棉绳		590~730	0.10~0.20
普通黄铜(H68)	293	8500	117.1	石棉绒		35~230	0.054~0.076
9-2铝青铜	293	7600	70.9	碳酸镁石棉灰		240~490	0.076~0.085
2号工业纯铝(L2)	293		216.9	硅藻土石棉灰		280~380	0.084~0.113
铸铝(ZL-2)	293		138~146	软木板	293	105~437	0.044~0.078
镍(99.9%)	293	8900	89.7	硬泡沫塑料	303	29.5~56.3	0.04~0.047
铅	293	11340	24.1	软泡沫塑料	303	41~162	0.042~0.055
锡	293	7290	63.9	聚苯乙烯	303	24.7~37.8	0.039~0.043
锌	293	7130	111.8	聚四氟乙烯	293	2240	0.185
银	293	10490	417.6	聚氯乙烯	303		0.139~0.15
超细玻璃棉	309	33.4~50	0.03	耐火砖			1.05
玻璃棉毡	301	18.4~38.3	0.043	普通砖			0.69~0.81
矿渣棉	303	207	0.058	搪瓷			0.87~1.16
珍珠岩(散料)	293	44~288	0.041~0.077	玻璃			0.52~1.05
沥青膨胀珍珠岩	304	233~282	0.068~0.075	水垢	338		1.31~3.13
水泥珍珠岩制品	298	255~435	0.069~0.112	木材(横向)			0.139~0.174
膨胀蛭石	293	100~130	0.052~0.069	木材(纵向)			0.38

表 19.1.6.8 金属和合金材料的热物理性质

[illegible]

续表

	金 属	20℃时的热物性值						导热系数λ, W/(m·K)							
		ρ kg/m ³	c _p × 10 ⁻³ J/(kg·K)	λ W/(m·K)	a × 10 ⁵ m ² /s	-100℃	0℃	100℃	200℃	300℃	400℃	600℃	800℃	1000℃	1200℃
硅钢	Si≈0%	7897	0.452	73	2.026										
	Si≈1%	7769	0.46	42	1.164										
	Si≈2%	7673	0.46	31	0.888										
	Si≈5%	7417	0.46	19	0.555										
铜	纯铜	8954	0.3831	386	11.234	407	386	379	374	369	363	353			
	铝青铜 95Cu, 5Al	8666	0.410	83	2.330										
	青銅 75Cu, 25Sn	8666	0.343	26	0.859										
	紅銅 85Cu, 9Sn, 6Zn	8714	0.385	61	1.804		59	71							
	黃銅 70Cu, 30Zn	8522	0.385	111	3.412	88		128	144	147	147				
	鋅鍍銅(白銅)合金 62Cu, 15Ni, 22Zn	8618	0.394	24.9	0.733	19.2		31	40	45	48				
	康銅 60Cu, 40Ni	8922	0.410	22.7	0.612	21		22.2	26						
	純鎂 Mg-Al(可電解的) 6Al~8Al, 1Zn~2Zn Mg-Mn 2Mn	1746 1810 1778	1.013 1.000 1.000	171 66 114	9.708 3.605 6.382	178 93	171 52 111	168 62 125	163 74 130	157 83 	109 	106 	102 	99 	92
鋁	純鋁(99.9%)	8906	0.4459	90	2.266	104	93	83	73	64	59				
	不純鋁(99.2%) Ni-Cr 90Ni, 10Cr	8906	0.444	69	1.747		69	64	59	55	52	55	62	67	69
	Ni-Cr 80Ni, 20Cr	8666	0.444	17	0.444		17.1	18.9	20.9	22.8	24.6				
	最純的銀 純銀(99.9%)	8314 10524 10524	0.444 0.2340 0.2340	12.6 419 407	0.343 17.004 16.563	 419 419	12.3 417 410	13.8 415 415	15.6 412 374	17.1 362	18.9 360	22.5 			
鈎	純鈎(99.9%)	19350	0.1344	163	6.271		166	151	142	133	126	112	76		
	純鉍	7144	0.3843	112.2	4.106	114	112	109	106	100	93				
純錫	純錫	7304	0.2265	64	3.884	74	65.9	59	57						

表 19.1.6.9 非金属材料的热物理性质

材 料	T ℃	ρ kg/m ³	$c_p \times 10^{-3}$ J/(kg·K)	λ W/(m·K)	$\alpha \times 10^6$ m ² /s
硅石空气凝胶	120	136.2		0.022	
石棉	-200	469.3		0.074	
石棉	0	469.3		0.156	
石棉	0	576.7	0.816	0.151	
石棉	100	576.7	0.816	0.192	
石棉	200	576.7		0.208	
石棉	400	576.7		0.223	
石棉	-200	696.8		0.156	
石棉	0	696.8		0.234	
干砖	20	1762~1810	0.84	0.38~0.52	0.028~0.034
电木	20	1273.5	1.59	0.232	0.0114
波纹形纸板				0.064	
粘土	20	1457.7	0.88	1.279	0.101
混凝土	20	1906~2307	0.88	0.81~1.40	0.049~0.070
无烟煤	20	1201~1506	1.26	0.26	0.13~0.15
煤粉	30	737	1.30	0.116	0.013
棉花	20	80	1.30	0.059	0.194
软木板	30	160		0.043	
多孔软木屑	20	44.9~118.5	1.88	0.036	0.015~0.044
磨碎的软木	30	150.6		0.043	
硅藻土	38	320.4		0.062	
硅藻土	871	320.4		0.142	
粗砂砾土	20	2050	1.84	0.52	0.0139
羊毛毡	30	330.0		0.05	
绝缘硬化纸板	21	237.1		0.048	
红色硬化纸板	20	1289.5		0.47	
玻璃板	20	2707	0.8	0.76	0.034
硼硅玻璃	30	2227		1.09	
玻璃绒	20	200.2	0.67	0.040	0.028
花岗石				1.7~4.0	
冰	0	913	1.93	2.22	0.124
云石(大理石)	20	2499~2707	0.808	2.8	0.139
硬橡皮	0	1198.2		0.151	
砂石	20	2162~2307	0.71	1.63~2.10	0.106~0.126
丝	20	57.7	1.38	0.036	0.044
具有径向纹理的橡木	20	609~801	2.39	0.17~0.21	0.0111~0.0121
具有径向纹理的冷杉木(含水分20%)	20	416.5~421.3	2.72	0.14	0.0124

表 19.1.6.10 机油的热物理性质

T, °C	ρ kg/m ³	$c_p \times 10^{-3}$ J/(kg·K)	$\nu \times 10^3$ m ² /s	$\lambda \times 10^3$ W/(m·K)	$\alpha \times 10^{10}$ m ² /s	$Pr \times 10^{-3}$	$\beta \times 10^3$ K ⁻¹
0	899.12	1.796	4.28	147	911	47.1	
20	888.23	1.880	0.90	145	872	10.4	0.70
40	876.05	1.964	0.24	144	834	2.87	
60	864.04	2.047	0.0839	140	800	1.05	
80	852.02	2.131	0.0375	138	769	0.49	
100	840.01	2.219	0.0203	137	738	0.276	
120	828.96	2.307	0.0124	135	710	0.175	
140	816.94	2.395	0.0080	133	686	0.116	
160	805.89	2.483	0.0056	132	663	0.084	

注: 摘自 Analysis of Heat & Mass Transfer by Eckert & Drake. Copyright 1972 by McGraw-Hill, Inc.

19.1.7 介电常数

如果将两块带有相反电荷的平板放在真空中,它们之间就会产生一定的吸引力。正如 Coulomb 定律所述:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2}$$

式中 F 为作用在电荷 q_1 和 q_2 上的力, N; r 为电荷之间的距离, m; ϵ 为两板之间介质的介电常数; ϵ_0 为自由空间的介电常数; q_1 、 q_2 为电荷电量, C。

如果另一种物质,例如一种溶剂存在于两种电荷(或溶液中的离子)之间,则它们彼此间的吸引力减小。介电常数是溶剂对带有两种相反电荷的平板彼此吸引力的相对作用的量度。介电常数是没单位的。

表 19.1.7.1 气体的介电常数

ϵ : 标准压力 p^θ 下的介电常数

物 质	$t, ^\circ\text{C}$	ν, Hz	ϵ	物 质	$t, ^\circ\text{C}$	ν, Hz	ϵ
乙醚	100	$<3 \times 10^6$	1.0213	氯化氢	0	$<3 \times 10^6$	1.0046
	0	2×10^6		碘化氢	0	$<10^6$	1.00234
丙酮			1.0159		100	$<3 \times 10^6$	
乙醚氯	0	$<3 \times 10^6$	1.0217	硫化氢	0	$<10^6$	1.00030
乙炔	0	$<3 \times 10^6$	1.00134		100	$<3 \times 10^6$	
空气			1.000590	汞	180	$<3 \times 10^6$	1.00074
氮	0	$<3 \times 10^6$	1.0072	甲烷	0	$<3 \times 10^6$	1.000944
β -戊烯			1.0028	甲醇	0	$<3 \times 10^6$	1.0057
氮	23	10^{10}	1.000545	溴甲烷	0	$<3 \times 10^6$	1.00095
苯	400	3×10^8	1.0028	氯甲烷	0	$<3 \times 10^6$	1.00094
溴	0	$<3 \times 10^6$	1.0128	碘甲烷	110	$<3 \times 10^6$	1.0063
丁烯			1.00319	甲胺	120	$<3 \times 10^6$	1.0038
二氧化碳	100	$<3 \times 10^6$	1.000985	氟			1.000127
二硫化碳	23	10^{10}	1.0029	氮			1.000580
一氧化碳	23	10^{10}	1.00070	硝基甲烷	23	10^{10}	1.0247
四氯化碳	100	$<3 \times 10^6$	1.0030	一氧化二氮	23	2.5×10^{10}	
氯仿	100	$<3 \times 10^6$	1.0042		0	$<3 \times 10^6$	1.00113
二氯-氯代甲烷	100	$<3 \times 10^6$	1.00029	氧	100	$<3 \times 10^6$	1.000523
	0	$<3 \times 10^6$			23	10^{10}	1.0025
乙烷	0	$<3 \times 10^6$	1.00150	正戊烷	20	$<3 \times 10^6$	1.0143
乙胺			1.00053	正氯丙烷	20	$<3 \times 10^6$	1.0152
溴乙烷	20	$<3 \times 10^6$	1.0139	异氯丙烷	20	$<3 \times 10^6$	1.00075
氯乙烷	20	$<3 \times 10^6$	1.0132	二氧化硫	100	$<3 \times 10^6$	1.0043
乙醚	23	10^{10}	1.0049	甲苯	100	$<3 \times 10^6$	
甲酸乙酯	126	$<3 \times 10^6$	1.0083		20	$<3 \times 10^6$	1.0081
				溴乙烯	100	$<3 \times 10^6$	
碘乙烷	20	$<3 \times 10^6$	1.0140		0	$<3 \times 10^6$	1.0126
			1.0089	水蒸气	0	$<3 \times 10^6$	1.00785
乙烯	110	$<3 \times 10^6$	1.00144	氯	140	$<3 \times 10^6$	1.0000684
氢	100	$<3 \times 10^6$	1.000264	正庚烷	20	$<3 \times 10^6$	1.0035
溴化氢	20	$<3 \times 10^6$	1.00313				

表 19.1.7.2 (1) 标准液体的介电常数

$$\alpha = -\frac{d\epsilon}{dt} \quad \alpha = -\frac{d}{dt}(\lg \epsilon)$$

t_1, t_2 : α 、 α 适用的温度范围; ϵ : 介电常数; t : $^\circ\text{C}$

化学式	$\epsilon(20^\circ\text{C})$	$\epsilon(25^\circ\text{C})$	$\alpha(\text{或 } \alpha)^\oplus$	化学式	$\epsilon(20^\circ\text{C})$	$\epsilon(25^\circ\text{C})$	$\alpha(\text{或 } \alpha)^\oplus$
C_6H_{12}	2.023	2.015	0.0016	CH_3O	33.62	32.63	0.00260(α)
CCl_4	2.238	2.228	0.0020	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	35.7	34.82	0.00225(α)
C_6H_4	2.284	2.274	0.0020	H_2O	80.37	78.54	0.00200(α)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	5.708	5.621	0.00133(α)	H_2	在 20.4K 时为 1.228		0.0034
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	10.65	10.36	0.00240(α)	O_2	在 80.0K 时为 1.507		0.0034

① 表中的 α 或 α 值是室温附近导出的, 可用于计算 15~30 $^\circ\text{C}$ 之间的介电常数值, 而不引入显著误差。

表 19.1.7.2 (2) 无机液体的介电常数
 符号同表 19.1.7.2 (1)

化学式	ϵ	$t, ^\circ\text{C}$	$10^2 a$ (或 α)	t_1, t_2	化学式	ϵ	$t, ^\circ\text{C}$	$10^2 a$ (或 α)	t_1, t_2
Ar	1.538	-191	0.34	-191, -184	NH ₃	25	-77.7		
AlBr ₃	3.38	100	0.33	100, 240		22.4	-33.4		
AsH ₃	2.50	-100	0.43	-116, -72		18.9	5		
BBr ₃	2.58	0	0.28	70, 80		17.8	15		
Br ₂	3.09	20	0.7	0, 50		16.9	25		
CO ₂	1.60	20				16.3	35		
Cl ₂	2.101	-50	0.31	-65, -33	NOBr	13.4	15		
	1.91	14	0.32	-22, 14	NOCl	18.2	12		
	1.72	77			N ₂	1.454	-203	0.29	-210, -195
	1.54	142			N ₄ H ₄	52.9	20	0.21(α)	0, 25
D ₂	1.277	20K	0.4	18.8, 21.2K	N ₂ O	1.97	-90		
D ₂ O	78.25	25	d	0.4, 98		1.61	0	0.6	-6, 14
F ₂	1.54	-202	0.19	-216, -190	N ₂ O ₄	2.5	15		
GeCl ₄	2.43	25	0.240	0, 55	O ₂	1.507	-193	0.24	-218, -183
HBr	7.00	-85	0.26(α)	-85, -70	P	4.10	34		
HCl	6.35	-15	0.288(α)	-85, -15		4.06	46		
	12	-113				3.86	85		
	4.6	28			PCl ₃	3.43	25	0.84	17, 60
HF	175	-73			PCl ₅	2.84	160		
	134	-42			POCl ₃	13.3	22		
	111	-27			PSCl ₃	5.8	22		
	84	0			PbCl ₄	2.78	20		
HI	3.39	-50	0.8	-51, -37	S	3.52	118		
H ₂	1.228	20.4K	0.34	14, 21K		3.48	231		
H ₂ O	78.54	25		0, 100	SOBr ₂	9.06	20	3.0	20
	34.59	200	s	100, 370	SOCl ₂	9.25	20	3.9	20
H ₂ O ₂	84.2	0	s	-30, 20	SO ₂	17.6	-20	0.287(α)	-65, -15
H ₂ S	9.26	-85.5				15.08	0		
	9.05	-78.5				14.1	20	7.7	14, 140
He	1.0554	2.06K				2.10	154		
	1.0559	2.30			SO ₃	3.11	18		
	1.0553	2.63			S ₂ Cl ₂	4.79	15	0.146(α)	-41, 15
	1.0539	3.09			SO ₂ Cl ₂	10.0	22		
	1.0518	3.58			SbCl ₅	3.22	20	0.46	2, 47
	1.048	4.19			Se	5.40	250	0.25	237, 301
I ₂	6.8	400			SiCl ₄	2.40	16		
	11.7	140			SnCl ₄	2.87	20	0.30	-30, 20
	130	168			TiCl ₄	2.80	20	0.20	-20, 20

 注: d $\epsilon = 78.25[1 - 4.617(10^{-3})(t - 25) + 1.22(10^{-5})(t - 25)^2 - 1.7(10^{-8})(t - 25)^3]$

 s $\epsilon = 84.2 - 0.62t + 0.0032t^2$

 表 19.1.7.2 (3) 有机液体的介电常数
 符号同表 19.1.7.2 (1)

化学式	物 质	ϵ	$t, ^\circ\text{C}$	$10^2 a$ (或 α)	t_1, t_2
CCl ₄	四氯化碳	2.238	20	0.200	-10, 60
CS ₂	二硫化碳	2.641	20	0.268	-90, 130
CO ₂	二氧化碳	1.604	0		
CHBr ₃	溴仿	4.39	20	0.105(α)	10, 70
CHCl ₃	氯仿	4.806	20	0.160(α)	0, 50

续表

化学式	物 质	ϵ	$t, ^\circ\text{C}$	$10^2 a(\text{或 } \alpha)$	t_1, t_2
CH_2Br_2	二溴甲烷	7.77	10		
CH_2Cl_2	二氯甲烷	9.08	20	j	-80, 25
CH_2I_2	二碘甲烷	5.32	25		
CH_2O_2	甲酸	58.5	16		
CH_3Br	溴甲烷	9.82	0	k	-80, 0
CH_3Cl	氯甲烷	12.6	-20	l	-70, -20
CH_3I	碘甲烷	7.00	20	m	-70, 40
CH_4O	甲醇	32.63	25	0.264(α)	5, 55
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$	1,1,2,2-四溴乙烷	7.0	22		
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	1,1-二氯乙烯	4.67	16		
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	醋酸	6.15	20		
CH_3CONH_2	乙酰胺	50	83		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	硝基乙烷	28.06	30	11.4	30, 35
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	乙醇	24.30	25		
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	甲醚	5.02	25	2.38	25, 100
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	乙二醇	37.7	25	0.224(α)	20, 100
C_3H_6	丙烯	1.875	20		
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	丙酮	20.70	25	0.205(α)	-60, 40
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	丙酸	3.30	10		
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	甲酸乙酯	7.16	25		
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	醋酸甲酯	6.68	25	2.2	25, 40
C_3H_8	丙烷	1.61	0	0.20	-90, 15
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	正丙醇	20.1	25	0.293(α)	20, 90
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	2-丙醇	18.3	25	0.310(α)	20, 70
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	甘油	42.5	25	0.208(α)	0, 100
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$	呋喃	2.95	25		
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	噻吩	2.76	16		
$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	吡咯	7.48	18		
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	醋酸酐	20.7	19		
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	2-丁酮	18.51	20	0.207(α)	-60, 60
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	丁酸	2.97	20	-0.23	10, 70
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	甲酸丙酯	7.72	19		
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	乙酸乙酯	6.02	25	1.5	25
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	丙酸甲酯	5.5	19		
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	正丁醇	17.8	20	0.300(α)	-40, 20
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	乙醚	4.345	20	0.217(α)	-40, 30
$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	糠醛	41.9	20		
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	吡啶	12.3	25		
C_5H_{10}	正戊烯	2.100	20		
C_5H_{10}	环戊烷	1.965	20		
C_5H_{12}	正戊烷	1.844	20	0.160	-50, 30
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	正戊醇	13.9	25	0.23(α)	15, 35
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	邻二氯苯	9.93	25	0.194(α)	0, 50
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	间二氯苯	5.04	25	0.120(α)	0, 50
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	对二氯苯	2.41	50	0.18	50, 80
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	溴苯	5.40	25	0.115(α)	0, 70
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	氯苯	5.71	20	0.130(α)	0, 80
$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	碘苯	4.63	20		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	硝基苯	34.82	25	0.225(α)	10, 80

续表

化学式	物 质	ϵ	$t, ^\circ\text{C}$	$10^2\alpha$ (或 α)	t_1, t_2
C_6H_6	苯	2.284	20	0.200	10, 60
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$	邻硝基苯胺	34.5	90	3	90, 110
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$	对硝基苯胺	56.3	160	6	160, 180
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	酚	9.78	60	0.32(α)	40, 70
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	苯胺	6.89	20	0.148(α)	0, 50
C_6H_{10}	环己烯	2.220	25		
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	环己酮	18.3	20		
C_6H_{12}	环己烷	2.023	20	0.160	10, 60
C_6H_{14}	正己烷	1.890	20	0.155	-10, 60
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	正己醇	13.3	25	0.35(α)	15, 35
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	丙醚	3.39	26		
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	邻氯甲苯	4.45	20		
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	间氯甲苯	5.55	20		
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	对氯甲苯	6.08	20		
$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	邻硝基甲苯	27.4	20	15	20
$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	间硝基甲苯	23.8	20		
$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	对硝基甲苯	22.2	58		
C_7H_8	甲苯	2.379	25	0.243	0, 90
$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	邻甲苯胺	6.34	18		
$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	间甲苯胺	5.95	18		
$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	对甲苯胺	4.98	54		
C_8H_{10}	邻二甲苯	2.568	20	0.266	-20, 130
C_8H_{10}	间二甲苯	2.374	20	0.195	-40, 180
C_8H_{10}	对二甲苯	2.270	20	0.160	20, 130
$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	喹啉	9.00	25		
C_9H_{20}	壬烷	1.972	20	0.135	-10, 90

注: $j \quad \epsilon = (3320/T) - 2.24$; $l \quad \epsilon = 12.6 - 0.061(t+20) + 0.0005(t+20)^2$ $k \quad \epsilon = (3320/T) - 2.34$; $m \quad \epsilon = (2160/T) - 0.39$ 表 19.1.7.2 (4) H_2O 的介电常数

$t, ^\circ\text{C}$	ϵ^*	ϵ^+	$t, ^\circ\text{C}$	ϵ^*	ϵ^+	$t, ^\circ\text{C}$	ϵ^*	ϵ^+	$t, ^\circ\text{C}$	ϵ^*	ϵ^+
0	87.74	87.90	25	78.30	78.36	50	69.91	69.88	80	61.03	60.93
5	85.76	85.90	30	76.55	76.58	55	68.34	68.30	85	59.66	59.55
10	83.83	83.95	35	74.83	74.85	60	66.81	66.76	90	58.32	58.20
15	81.95	82.04	38	73.82	73.83	65	65.32	65.25	95	57.01	56.88
18	80.84	80.93	40	73.15	73.15	70	63.86	63.78	100	55.72	55.58
20	80.10	80.18	45	71.51	71.50	75	62.43	62.34			

*、+ 表示不同的数据来源。

表 19.1.7.2 (5) D_2O 的介电常数

$t, ^\circ\text{C}$	ϵ	$-\frac{d\epsilon}{dt}$	$-\frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dt}$	$t, ^\circ\text{C}$	ϵ	$-\frac{d\epsilon}{dt}$	$-\frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dt}$
4	85.877	0.3974	4.627×10^{-3}	55	67.896	0.3112	4.583×10^{-3}
5	85.480	0.3956	4.628	60	66.358	0.3038	4.578
10	83.526	0.3862	4.624	65	64.857	0.2967	4.575
15	81.618	0.3771	4.620	70	63.391	0.2898	4.571
20	79.755	0.3681	4.615	75	61.959	0.2830	4.567
25	77.936	0.3594	4.611	80	60.561	0.2765	4.565
30	76.161	0.3509	4.607	85	59.194	0.2701	4.563
35	74.427	0.3425	4.602	90	57.859	0.2640	4.563
40	72.735	0.3344	4.597	95	56.554	0.2581	4.564
45	71.083	0.3265	4.593	100	55.278	0.2523	4.564
50	69.470	0.3187	4.587				

注: 摘自 Robert C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 66th ed (1985~1986), E-49~57.

表中水 (H_2O) 的介电常数摘自该手册的 58 th edition (1977~1978), E-61。

表 19.1.7.3 固体的介电常数
 ϵ : 介电常数, 固体温度为 17~22℃

物 质	γ, Hz	ϵ	物 质	γ, Hz	ϵ
乙酰胺	4×10^8	4.0	苯酚(10℃)	4×10^8	4.3
乙酰替苯胺		2.9	红磷	10^8	4.1
乙酸(2℃)	4×10^8	4.1	黄磷	10^8	3.6
油酸铝	4×10^8	2.40	硫酸钾铝	10^6	3.8
溴化铝	10^8	7.1	碳酸钾(15℃)	10^8	5.6
氯化铝	10^8	7.0	氯酸钾	6×10^7	5.1
三氯化铋	10^8	5.34	氯化钾	10^1	5.03
磷灰石(⊥光轴)	3×10^8	9.50	硫酸钡(15℃)	10^8	11.4
磷灰石(//光轴)	3×10^8	7.41	绿柱石(⊥光轴)	10^4	7.02
沥青	$< 3 \times 10^6$	2.68	绿柱石(//光轴)	10^4	6.08
氯化钡(无水)	6×10^7	11.4	方解石(⊥光轴)	10^4	8.5
氯化钡(2H ₂ O)	6×10^7	9.4	方解石(//光轴)	10^4	8.0
硝酸钡	6×10^7	5.9	碳酸钙	10^6	6.14
氯化汞	10^6	3.2	氟化钙	10^4	7.36
氯化亚汞	10^6	9.4	硫酸钙(2H ₂ O)	10^4	5.66
萘	4×10^8	2.52	锡石(⊥光轴)	10^{12}	23.4
菲	4×10^8	2.80	锡石(//光轴)	10^{12}	24
d-柯卡因	5×10^8	3.10	石英(//光轴)	3×10^7	4.27
油酸铜	4×10^8	2.80	间苯二酚	4×10^8	3.2
氧化铜(15℃)	10^8	18.1	红宝石(⊥光轴)	10^4	13.27
硫酸铜(无水)	6×10^7	10.3	红宝石(//光轴)	10^4	11.28
硫酸铜(5H ₂ O)	6×10^7	7.8	金红石(⊥光轴)	10^8	86
金刚石	10^8	5.5	金红石(//光轴)	10^8	170
二苯甲烷	4×10^8	2.7	硒	10^8	6.6
白云石(⊥光轴)	10^8	8.0	溴化银	10^6	12.2
白云石(//光轴)	10^8	6.8	氯化银	10^6	11.2
氧化铁(25℃)	10^8	14.2	氟化银	10^6	5.6
碘	10^8	4	碳酸钠(无水)	6×10^7	8.4
乙酸铅	10^6	2.6	碳酸钠(10H ₂ O)	6×10^7	5.3
碳酸铜(15℃)	10^8	18.6	氯化钠	10^4	6.12
氯化铅	10^6	4.2	硝酸钠		5.2
一氧化铅(15℃)	10^8	25.9	油酸钠	4×10^8	2.75
硝酸铅	6×10^7	37.7	高氯酸钠	6×10^7	5.4
油酸铅	4×10^8	3.27	蔗糖(平均)	3×10^8	3.32
硫酸铅	10^6	14.3	硫磺(平均)		4.0
硫化铅(15℃)	10^6	17.9	氯化铯	10^6	46.9
孔雀石(平均)	10^{12}	7.2	对甲苯胺	4×10^8	3.0
铬酸钾	6×10^7	7.3	电气石(⊥光轴)	10^4	7.10
碘酸钾	6×10^7	5.6	电气石(//光轴)	10^4	6.3
硝酸钾	6×10^7	5.0	尿素	4×10^8	3.5
硫酸钾	6×10^7	5.9	锆石(⊥, //)	10^8	12
石英(⊥光轴)	3×10^7	4.34			

19.1.8 粘度、偶极矩、折射率、表面张力与温度的关系

19.1.8.1 粘度

动力粘度, 即牛顿流体的 η 定义为在垂直于流动方向上, 使相距为单位距离的两块平行板之间保持单位运动速度梯度所需要的每单位面积上力。SI 单位是帕斯卡·秒或牛顿·秒/米² [$\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$]。粘度的 cgs 单位是泊 [P]。1cP = $1\text{mN} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ 。动态粘度随温度升高而降低, 大致遵循方程: $\lg \eta = A + B/T$ 。大量液体的 A 和 B 值见 Barrer, Trans. Faraday Soc., 39, 48 (1943)。

运动粘度 ν 是液体的动力粘度和密度之比。SI 单位是米²/秒 [m²·s⁻¹]。cgs 单位称为斯 (托克斯) [cm²·s⁻¹]，泊 = 斯 × 密度。

流动性 φ 是动态粘度的倒数。

用于粘度测量的主要参考液体是水。水在 20℃ 的绝对粘度是 1.0019 (±0.0003) mN·s·m⁻² (或 Pa·s)，是由 Swindells, Coe 和 Godfrey 测定的，见 J. Research Natl. Bur. Standards, 48, 1 (1952)。水在 25℃ 的相对粘度 ($\eta/\eta_{20^\circ\text{C}}$) 是 0.8885，30℃ 为 0.7960，40℃ 为 0.6518。15~60℃ 之间粘度值的最好表达式是 Cragoe 方程

$$\lg \frac{\eta}{\eta_{20^\circ\text{C}}} = \frac{1.2348(20-t) - 0.001467(t-20)^2}{t+96}$$

一个管子里液流的雷诺数定义为 $d\bar{v}\rho/\eta$ 。式中 d 是管的直径， \bar{v} 是液体沿管子流动的平均速度， ρ 是液体的密度， η 是液体的动态粘度。当流动速度与大于 2000 的雷诺数值相对应时，产生湍流。

19.1.8.2 偶极矩

一个单独分子的永久偶极矩取决于电荷的大小和正负电荷间的距离。偶极矩定义为：

$$\mu = (\sum q_i r_i)$$

即分子中所有电荷 (电子与核子) 贡献的加和。

偶极矩数值用 cgs 单位表示，单位是 D (德拜)，1D = 10⁻¹⁸ 静电单位 × 厘米，转换成 SI 单位的因数是

$$1\text{D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m} [\text{库伦} \cdot \text{米}]$$

19.1.8.3 折射率

折射率 n 是光在特定物质中和真空中传播的速度之比。文献中报道的 n 是指光在空气中的速度与在包含空气的物质中速度之比。常采用钠光的黄色双线，它们的加权平均数为 589.26nm，并用 D 表示。

19.1.8.4 表面张力与温度的关系

纯液体的表面张力 σ ，是液体每单位长度抵抗表面积膨胀的力。cgs 单位制用 dyn·cm⁻¹ 表示。按 SI 系统 1dyn·cm⁻¹ = 1mN·m⁻¹。

表面张力与温度关系为：

$$\sigma = a - bt$$

a 、 b 为常数 (见表 19.1.8.7)，利用它们可计算各个化合物处于液态的 σ 值。其他的预测 σ 计算方法见表 19.1.7.1。

表 19.1.8.1 高温下无机气体的粘度 η

$\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$

物质	T, K														
	270	290	310	330	350	370	470	570	670	770	870	970	1100	1200	1300
Ar	20.81	22.09	23.33	24.54	25.72	26.86	32.17	36.9	41.3	45.3	49.0	52.5	56.8	59.9	62.8
Br ₂	—	15.1	16.0	16.9	17.9	18.8	23.6	28.4	33.2	37.8					
Cl ₂	12.36	13.27	14.16	15.04	15.92	16.78	20.88	24.7	28.3	31.6					
CO	16.38	17.34	18.27	19.18	20.05	20.91	24.85	28.4	31.6	34.5	37.3	39.9	43.0	45.3	47.5
CO ₂	13.59	14.53	15.45	16.36	17.26	18.14	22.30	26.1	29.6	32.9	36.0	38.9	42.4	44.9	47.4
H ₂	8.32	8.73	9.14	9.54	9.94	10.33	12.21	14.0	15.6	17.3	18.8	20.3	22.2	23.6	25.0
HCl	13.12	14.16	15.18	16.19	17.19	18.17	22.91	27.4							
He	18.48	19.42	20.35	21.26	22.14	23.01	27.10	30.90	34.46	37.85	41.08	44.14	48.0	50.8	53.5
HI	17.12	18.37	19.61	20.84	22.07	23.29	29.27	35.0							
H ₂ S	11.32	12.21	13.09	13.95	14.81	15.65	19.68								
I ₂						17.28	21.66	26.0	30.1						
Kr	23.22	24.77	26.28	27.76	29.21	30.62	37.27	43.3	48.8	53.9	58.7	63.2	68.7	72.7	76.5
N ₂	16.45	17.40	18.32	19.21	20.08	20.92	24.82	28.30	31.46	34.37	37.08	39.63	42.7	45.0	47.1
Ne	29.50	30.99	32.44	33.84	35.19	36.52	42.73	48.4	53.7	58.6	63.2	67.6	73.0	76.9	
NH ₃	9.21	9.91	10.62	11.34	12.06	12.80	16.50	20.3	24.0	27.7	31.3	34.8			
N ₂ O	13.53	14.49	15.44	16.36	17.27	18.16	22.37	26.2	29.8	33.1	36.2	39.1	42.7	45.3	47.8
NO	17.69	18.76	19.80	20.81	21.80	22.75	27.18	31.1	34.7	38.1	41.2	44.1	47.6	50.2	52.7
O ₂	18.96	20.11	21.23	22.31	23.37	24.40	29.20	33.5	37.4	41.1	44.4	47.6	51.4	54.2	56.9
SO ₂	11.72	12.60	13.47	14.33	15.18	16.03	20.12	24.0	27.6	31.1	34.4	37.5	41.3	44.2	
Xe	21.09	22.57	24.03	25.48	26.90	28.29	34.95	41.1	46.8	52.1	57.1	61.8	67.6	71.7	75.7

表 19.1.8.2 高温下有机气体的粘度 η $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$

化学式	名 称	T, K												
		270	290	310	330	350	370	420	470	520	570	670	770	870
CHClF_2	一氟二氯甲烷	11.72	12.57	13.41	14.24	15.06	15.88	17.87	19.80					
CHCl_3	氯仿	9.29	9.98	10.66	11.34	12.02	12.69	14.35	15.98	17.6	19.1			
CH_3Cl	氯甲烷	9.96	10.65	11.34	12.04	12.73	13.43	15.16	16.89	18.6	20.3			
CH_4	甲烷	10.21	10.87	11.52	12.15	12.77	13.37	14.81	16.18	17.50	18.7	21.0	23.2	25.2
CH_3OH	甲醇	8.91	9.55	10.19	10.84	11.49	12.15	13.80	15.47	17.1	18.8			
CCl_2F_2	二氟二氯甲烷	11.40	12.21	13.00	13.78	14.54	15.29	17.10	18.83					
CCl_4	四氯化碳		9.64	10.30	10.96	11.60	12.23	13.76	15.23	16.7	18.0	20.6	23.0	
C_2H_2	乙炔	9.35	10.00	10.66	11.30	11.93	12.56	14.09	15.55	16.97	18.33			
C_2H_4	乙烯	9.42	10.07	10.71	11.34	11.96	12.57	14.04	15.45	16.8	18.1	20.5	22.8	24.9
C_2H_6	乙烷	8.56	9.15	9.74	10.32	10.88	11.44	12.78	14.08	15.3	16.5	18.7	20.8	22.8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	乙醇	8.14	8.71	9.28	9.84	10.39	10.95	12.30	13.63	14.93	16.18			
$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$	1,1,2-三氟三氯乙烷	9.63	10.12	10.59	11.04	11.49	11.90							
C_3H_6	丙烯	7.89	8.49	9.08	9.64	10.22								
C_3H_8	丙烷	7.47	7.99	8.52	9.04	9.56	10.08	11.35	12.58	13.77	14.93			
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	丙酮	7.15	7.56	7.99	8.44	8.90	9.38	10.64	11.95	13.3	14.7			
C_4H_{10}	丁烷	6.88	7.36	7.84	8.32	8.81	9.29	10.47	11.63	12.75				
C_4H_{10}	异丁烷	6.88	7.36	7.84	8.32	8.81	9.29	10.47	11.63	12.75				
C_2H_{12}	戊烷	6.38	6.81	7.24	7.68	8.12	8.56	9.67	10.76	11.82				
C_6H_6	苯	6.90	7.40	7.90	8.41	8.92	9.42	10.68	11.93	13.2	14.4			
C_6H_{14}	己烷	6.07	6.46	6.87	7.27	7.69	8.11	9.15	10.18	11.21	12.21	14.15	16.00	17.77
C_7H_8	甲苯				7.82	8.30	8.78	9.94	11.06	12.20				

表 19.1.8.3 不同温度下水的粘度 η

$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$
0	1.787	26	0.8705	52	0.5290	78	0.3638
1	1.728	27	0.8513	53	0.5204	79	0.3592
2	1.671	28	0.8327	54	0.5121	80	0.3547
3	1.618	29	0.8148	55	0.5040	81	0.3503
4	1.567	30	0.7975	56	0.4961	82	0.3460
5	1.519	31	0.7808	57	0.4884	83	0.3418
6	1.472	32	0.7647	58	0.4809	84	0.3377
7	1.428	33	0.7491	59	0.4736	85	0.3337
8	1.368	34	0.7340	60	0.4665	86	0.3297
9	1.346	35	0.7194	61	0.4596	87	0.3259
10	1.307	36	0.7052	62	0.4528	88	0.3221
11	1.271	37	0.6915	63	0.4462	89	0.3184
12	1.235	38	0.6783	64	0.4398	90	0.3147
13	1.202	39	0.6654	65	0.4335	91	0.3111
14	1.169	40	0.6529	66	0.4273	92	0.3076
15	1.139	41	0.6408	67	0.4213	93	0.3042
16	1.109	42	0.6291	68	0.4155	94	0.3008
17	1.081	43	0.6178	69	0.4098	95	0.2975
18	1.053	44	0.6067	70	0.4042	96	0.2942
19	1.027	45	0.5960	71	0.3987	97	0.2911
20	1.002	46	0.5856	72	0.3934	98	0.2879
21	0.9779	47	0.5755	73	0.3882	99	0.2848
22	0.9548	48	0.5656	74	0.3831	100	0.2818
23	0.9325	49	0.5561	75	0.3781		
24	0.9111	50	0.5468	76	0.3732		
25	0.8904	51	0.5378	77	0.3684		

表 19.1.8.4 有机化合物的粘度 η

液 体		$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$	液 体		$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$
化 学 式	名 称			化 学 式	名 称		
C_5H_{12}	戊烷	20	0.240			20	1.200
C_5H_{12}	异戊烷	20	0.223			30	1.003
C_6H_{14}	己烷	20	0.326	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	正丙醇	20	2.256
C_6H_{14}	异己烷	20	0.306			30	1.72
C_7H_{16}	庚烷	20	0.409	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	异丙醇	30	1.77
C_7H_{16}	异庚烷	20	0.384	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	正丁醇	20	2.948
C_8H_{18}	辛烷	20	0.542			30	2.30
C_9H_{20}	壬烷	20	0.711	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	异丁醇	15	4.703
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	癸烷	20	0.92	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	正戊醇	30	2.99
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	十一(碳)烷	20	1.17	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	异戊醇	10	6.20
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	十四(碳)烷	20	2.18	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	正庚醇	15	8.53
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	十五(碳)烷	22	2.81	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$	正辛醇	15	10.6
C_6H_{10}	环己烯	20	0.66	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	甘油	15	2.330
C_6H_{12}	环己烷	17	1.02			20	1.490
C_7H_{14}	环庚烷	13.5	1.64			25	954
C_8H_{16}	环辛烷	13.5	2.35			30	629
C_6H_6	苯	20	0.652	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$	三硝基甘油	20	36.0
		30	0.561			30	21.0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	甲苯	20	0.500	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	乙二醇	20	19.9
		30	0.526	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CHOH}$	环己醇	20	68
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	氯苯	20	0.799	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	烯丙醇	20	1.363
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	溴苯	30	0.985	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	苯甲醇	20	5.8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	苯酚	18.3	12.7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	(二)乙醚	20	0.2332
CH_3Cl	氯甲烷	20	0.1834	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7$	丙醚	15	0.448
CH_3I	碘甲烷	20	0.500	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{OC}_5\text{H}_{11}$	戊醚	15	1.188
CH_2Cl_2	二氯甲烷	15	0.449	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$	二苄醚	20	5.33
		30	0.393	CH_3CHO	乙醛	10	0.2557
CH_2Br_2	二溴甲烷	15	1.09			20	0.22
		30	0.92	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	丙醛	10	0.47
CHCl_3	氯仿	20	0.58			20	0.41
		30	0.511	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	苯甲醛	25	1.39
CHBr_3	溴仿	25	1.89	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCHO}$	糠醛	25	1.49
		30	1.741	CH_3COCH_3	丙酮	25	0.316
CCl_4	四氯化碳	20	0.969			30	0.295
		30	0.843	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	甲基-苯基甲酮	25	1.617
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	溴乙烷	20	0.402	HCOOH	甲酸	20	1.804
		30	0.348			30	1.465
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	碘乙烷	20	0.592	CH_3COOH	乙酸	15	1.31
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,2-二氯乙烷	15	0.887			18	1.30
$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$	1,2-二溴乙烷	20	1.721			25.2	1.155
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1-氯丙烷	20	0.352			30	1.04
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1-溴丙烷	20	0.524	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	丙酸	15	1.18
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	烯丙基氯	30	0.300			20	1.102
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	正丁基氯	15	0.469	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	丁酸	15	1.81
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	正丁基溴	15	0.626			20	1.540
CH_3OH	甲醇	20	0.597	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	异丁酸	15	1.44
		25	0.547			30	1.13
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	乙醇	10	1.466	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	乙酸酐	15	0.971

续表

液 体		$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$	液 体		$t, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$
化 学 式	名 称			化 学 式	名 称		
		18	0.90	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	油酸	30	25.6
$\text{HCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	甲酸乙酯	30	0.783	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	硝基苯	20	2.03
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	乙酸甲酯	20	0.381	CH_3NO_2	硝基甲烷	25	0.620
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	乙酸乙酯	15	0.473	HCONH_2	甲酰胺	25	3.30
		20	0.455	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$	异丁胺	25	0.553
		25	0.441	$(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	异戊胺	25	0.724
		30	0.400	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	苯胺	15	5.31
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7$	乙酸丙酯	20	0.59			25	3.71
$\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	甲酸(正)丁酯	20	0.689	CH_3CN	乙腈	25	0.345
$\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_5$	乙酸丁酯	20	0.732	NH_2-NH_2	联氨	20	0.97
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$	乙酸(正)戊酯	11	1.58		松节油	20	1.487
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	苯甲酸乙酯	20	2.24			30	1.272
$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{C}_3\text{H}_5$	甘油三醋酸酯	17	28.0		蓖麻油	20	986
HNO_3	硝酸	10	1.770		棉子油	20	70.4
H_2SO_4	硫酸	15	32.8		亚麻子油	30	33.1
		20	25.4		橄榄油	20	84.0
		30	15.7		菜子油	20	163
$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	水杨酸	20	2.71		豆油	20	69.3

表 19.1.8.5 一些无机物的粘度、介电常数、偶极矩和表面张力

物 质	粘 度 $\text{mN}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	偶极矩 D	表面张力 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	
				a	b
空气(20°)	0.0182	1.0005364			
AlBr_3		3.38^{100}	5.2		
$\text{Ar}(\text{g}, 20^\circ)$	0.0223	1.0005172			
(liq)		1.538^{-191}	0	34.28	0.2493
AsBr_3		8.83^{35}	1.61	54.51	0.1043
AsCl_3		12.6^{20}	1.59	41.67	0.0978
$\text{AsH}_3(\text{肿})$		2.05^{20}	0.20		
BBr_3		2.58^0	0	31.90	0.1280
BCl_3			0		
BF_3			0	-2.92	0.2030
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{乙硼烷})$		$1.872^{-92.5}$	0	-3.13	0.1785
B_3H_9			2.13		
$\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3(\text{三硼三氮})$			0		
$\text{Br}_2(\text{g}, 20^\circ)$		1.0128			
(liq)	1.03^{16}	3.09^{20}	0	45.5	0.1820
BrF_3	2.22^{20}		1.1	38.30	0.0999
BrF_5	0.62^{24}	$7.91^{24.5}$	1.51	25.24	0.1098
$\text{Cl}_2(\text{g}, 20^\circ)$	0.0132		0		
(liq)		1.91^{14}			
ClF_3	0.48^{12}	4.29^{25}	0.554	26.9	0.1660
$\text{ClO}_3\text{F}(\text{高氯酰氟})$			0.023	12.24	0.1576
$\text{CO}(\text{g})$	0.0175^{20}	1.00070^0	0.112		
(liq)				-30.20	0.2073
$\text{CO}_2(\text{g}, 20^\circ)$	0.0147	1.000922	0		
(liq)	0.071^{20}	$1.60^{0.250\text{atm}}$			

续表

物 质	粘 度 $\text{mN}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	偶极矩 D	表面张力 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	
				a	b
COCl_2		4.34^{22}	1.17	22.59	0.1456
COF_2			0.95		
COS			0.712	12.12	0.1779
COSe		3.47^{10}	0.73		
CS			1.98		
$\text{CS}_2(\text{g})$		1.0029^0	0		
(liq)	0.375^{20}	2.6^{20}			
CrO_2Cl_2 (铬酰氯)		2.6^{20}	0.47		
D_2 氘		1.277^{253}			
DH				6.537	0.1883
D_2O	1.098^{25}	78.25^{25}	1.87	$(71.72^{20})^*$	$(68.38^{40})^*$
F_2		1.54^{-202}		-16.10	0.1646
GaCl_3			0.85	35.0	0.1000
GeCl_4		2.430^{25}	0	$(22.44^{30})^*$	
$\text{H}_2(\text{g}, 20^\circ)$	0.0088	1.0002538	0		
(liq)		1.228^{204K}			
$\text{HBr}(\text{g})$		1.00313^0	0.82		
(liq)	0.83^{-67}	3.82^{25}		13.10	0.2079
$\text{HCl}(\text{g})$		1.0046^0	1.08		
(liq)	0.51^{-95}	4.60^{28}			
HCN	0.206^{18}	116^{20}	2.98	$(19.45^{10})^*$	$(18.33^{20})^*$
HCNO (异氰酸)			1.6		
HCNS (异硫代氰酸)			1.7		
HF	0.256^0	83.6^0	1.82	10.41	0.07867
$\text{HI}(\text{g})$		1.00234^0	0.44		
(liq)		2.90^{22}			
HN_3 (叠氮化物)			0.8		
H_2O			1.84		
H_2O_2	1.25^{20}	84.2^0	2.2	78.97	0.1549
HNO_3			2.17		
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$		1.0040^0	0.97		
(liq)	0.412^0	5.93^{10}		48.95	0.1758
H_2Se			0.24	22.32	0.1482
H_2SO_4	24.54^{25}	100^{25}			
HSO_3Cl (氯磺酸)	2.43^{20}	60^{20}			
HSO_2F (氟磺酸)	1.56^{25}	$\sim 120^{25}$			
H_2Te			<0.2	29.03	0.2619
$\text{He}(\text{g}, 20^\circ)$	0.0196	1.0000630	0		
Hg	1.552^{20}		0	490.6	0.2049
I_2	1.98^{116}	11.1^{117}			
IF_5			2.18	33.16	0.1318
$\text{Kr}(\text{g}, 20^\circ)$	0.0250		<0.05		
(liq)				40.576	0.2890
$\text{Ne}(\text{g}, 20^\circ)$	0.0313	1.0000639	0		
$\text{N}_2(\text{g}, 20^\circ)$	0.0176	1.0005480	0		
(liq)		1.454^{-203}		26.42	0.2265
$\text{NH}_3(\text{g})$		1.0072^0	1.47		$(35.38^{-40})^*$
(liq)	$0.254^{-33.5}$	$22.4^{-33.4}$		(37.91^{-50})	

续表

物 质	粘 度 $\text{mN} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	偶极矩 D	表面张力 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	
				a	b
N_2H_4 (联氨)	0.97 ²⁰	52.9 ²⁰	1.75		
NO			0.153	-67.48	0.5853
N_2O (g)	0.0146 ²⁰	1.00113 ⁰	0.167		0.2032
(liq)		1.52 ¹⁵		5.09	
NO_2			0.316		
N_2O_4		2.56 ¹⁵	0.5		
NOBr(亚硝酸溴)		13.4 ¹⁵	1.8		
NOCl		18.2 ¹²	1.9	29.49	0.1493
NOF			1.81	14.00	0.1165
NO_2F (硝酸氟)			0.47	8.26	0.1854
O_2 (g, 20°)	0.0204	1.0004947	0		0.2561
(liq)		1.507 ⁻¹⁹³		-33.72	
O_3			0.53	(38.1 ⁻¹⁸³) [*]	
OF_2 (二氟化氧)			0.297		
OsO_4			0		
PBr_3		3.9 ²⁰	0.5	45.34	0.1283
PCl_3		3.43 ²⁵	0.78	31.14	0.1266
PCl_5		2.7 ¹⁶⁵	0.9		
PF_5			0		
PH_3		2.9 ¹⁵	0.58		
PI_3		4.12 ⁶⁵	0	61.66	0.06771
POCl_3	1.065 ²⁵	13.7 ²⁵	2.41	35.22	0.1275
POF_3			1.76		
PSCl_3		5.8 ²²	1.42	37.00	0.1272
PbCl_4		2.78 ²⁰			
S_2Cl_2 二聚物		4.79 ¹⁵	1.0	46.23	0.1464
S_2F_2 FSSF 异构体			1.45		
S = SF_2 异构体			1.03		
SF_4			0.632	12.87	0.1734
SF			0	5.66	0.1190
S_2F_{10}		2.020 ²⁰	0		
SO_2 (g)	0.0126 ²⁰	1.0093 ⁰	1.63		
(liq)		15.0 ⁰		26.58	0.1948
SO_3		3.11 ¹⁸	0		
SOBr_2 (亚硫酸溴)		9.06 ²⁰	9.11		
SOCl_2		9.25 ²⁰	1.45	36.10	0.1416
SO_2Cl_2 (磺酰氯)		9.15 ²⁰	1.81	32.10	0.1328
SbCl_3		33.2 ⁷⁵	3.93	47.87	0.1238
SbCl_5		3.22 ²⁰	0		
SbF_5				49.07	0.1937
SbH_3			0.12		
SeF_4				38.61	0.1274
SeF_6			0		
SeOCl_2		55 ²⁵	2.64		
SiCl_4		2.40 ¹⁶	0	20.78	0.09962
SiF_4			0		
SiH_4			0		
SiHCl_3			0.86	20.43	0.1076

续表

物 质	粘 度 $\text{mN}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	偶极矩 D	表面张力 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	
				a	b
SnBr			0		
SnCl ₄		2.89 ²⁰	0	29.92	0.1134
TeF ₆			0		
TiCl ₄		2.80 ²⁰	0	(33.54 ²⁰)*	(31.06 ⁴⁰)*
UF ₆ (g)		1.00292 ⁶⁷	0		
(liq)		2.18 ⁶⁵		25.5	0.1240
VC ₄		3.05 ²⁵	0		
VOBr ₃		3.6 ²⁵			
VOCl ₃		3.4 ²⁵	0.3	(36.36 ²⁰)*	(33.60 ⁴⁰)*
Xe(g, 20°)	0.0228	1.00123	0		

* 表面张力的实际值。

表 19.1.8.6 一些有机溶剂在 20℃ 时的物理性质

物 质	粘 度 $\text{mN}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	偶极矩 D	表面张力 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	
				a^*	b^*
1,2-乙二胺	1.54 ²⁵	14.2	1.99	44.77	0.1398
乙二醇	21	38.66	2.20	(48.4 ²⁰)	
1,2-乙二醇	26.09 ¹⁵	38.66	2.28	50.21	0.0890
1,2-乙二醇二乙酸酯	3.13	13 ³⁰ (s)	2.34		
乙 苯	0.678	2.41	0.59	31.48	0.1094
2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇	3.85			(31.8 ²⁵)	(27.2 ⁷⁵)
2-乙氧基乙醇	2.05	29.6 ²⁴	2.08 ²⁵	30.59	0.0897
乙氧基苯	1.364 ¹⁵	4.22	1.36	35.17	0.1104
乙基乙烯基醚	0.2		1.26	(19.00 ²⁰)	
2-乙基-1-丁醇	5.892 ²⁵	6.19 ⁹⁰		(25.06 ¹⁵)	(24.32 ²⁵)
2-乙基-1-己醇	9.8	4.41 ⁹⁰	1.74 ²⁵	(30.0 ²²)	..
乙基环己烷	0.843	2.054	0	27.78	0.1054
2,2'-(亚乙基二氧基)二乙醇	38	23.69	5.58	47.33	0.0880
亚乙基亚胺	0.418 ²⁵	18.3 ²⁵	1.77 ²⁵	(7.9 ²⁰)	
乙 腈	0.375	37.5	3.92	29.58	0.1178
乙酰乙酸乙酯	1.508 ²⁵	15.7	3.22	34.42	0.1015
乙酰乙酸甲酯	1.704			34.98	0.0944
乙酰胺	1.46 ¹²²	59 ⁸³	3.44 ³⁰	47.66	0.1021
乙酰氯			2.72		
乙 酸	1.314 ¹⁵	6.15	1.74	29.58	0.0994
乙酸乙炔酯				(32.81 ²⁰)	(30.20 ⁴⁰)
乙酸-2-乙基己基酯	1.5				
乙酸-2-乙氧基乙酯	1.025 ²⁵	7.567 ³⁰	2.25 ³⁰	(31.8 ²⁵)	
乙酸乙烯酯	0.421		1.79 ²⁵	(23.95 ²⁰)	(22.54 ³⁰)
乙酸乙酯	0.455	6.02 ²⁵	1.81	26.29	0.1161
乙酸丁酯	0.734	5.01	1.84	27.55	0.1068
乙酸甲酯	0.385	6.68	1.72	27.95	0.1289
乙酸丙酯	0.585	6.00	1.86	26.60	0.1120
乙酸异丙酯	0.569			24.44	0.1072
乙酸戊酯	0.924	4.75	1.91	27.66	0.09943
乙酸异戊酯	0.790 ²⁵	4.63 ³⁰	1.82	26.75	0.0989
乙酸苯酯	1.399 ¹⁵	5.1	1.80		

续表

物 质	粘 度 $\text{mN}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	偶极矩 D	表面张力 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	
				a^*	b^*
乙酸酐	0.971 ¹⁵	20.7	2.8	35.52	0.1436
乙酸烯丙酯	0.207 ³⁰			28.73	0.1186
乙醇	1.078 ²⁵	24.55 ²⁵	1.69	24.05	0.0832
乙醚	0.244	21.1	2.69	23.90	0.1360
二乙胺	0.388 ¹⁰	3.6 ²²	0.92	22.71	0.1143
1,1-二乙氧基乙烷		3.80 ²⁵	1.38	(21.26 ²²)	
二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	81.4	5.3	2.84		
二乙基硫醚	0.446	5.72 ²⁵	1.54	(25.28 ²⁰)	(24.16 ³⁰)
二乙醇胺	380 ³⁰	2.81 ²⁵			
二乙醚	0.2448	4.335	1.15	18.92	0.0908
二丁胺	0.95	2.978	1.04	26.50	0.0952
二丁基醚	0.602 ³⁰	3.06 ²⁵	1.18	24.78	0.0934
邻二甲苯	0.809	2.57	0.62(g)	32.51	0.1101
间二甲苯	0.617	2.37	0.37	31.23	0.1104
对二甲苯	0.644	2.27	0	30.69	0.1074
1,2-二甲氧基乙烷	0.455 ²⁵	7.20 ²⁵	1.71 ²⁵	(48.0 ²⁵)	
二(2-甲氧基乙基)醚	0.981 ²⁵		1.97 ²⁵	32.47	0.1164
二甲氧基甲烷	0.325	0.7	2.74 ³⁴ (g)	23.59	0.1199
1,2-二甲氧基苯	3.281 ²⁵	4.09 ²⁵	1.32	34.4	0.0642
N,N-二甲基乙酰胺	0.838 ³⁰	37.78 ²⁵	3.72	(32.43 ³⁰)	(29.50 ⁵⁰)
2,2-二甲基丁烷	0.351 ²⁵	1.873 ²⁵		18.29	0.0990
2,3-二甲基丁烷	0.361 ²⁵	1.890 ²⁵		19.38	0.09998
2,3-二甲基丁醇				26.22	0.0992
N,N-二甲基甲酰胺	0.802 ²⁵	36.71 ²⁵	3.86 ²⁵	(36.76 ²⁰)	(34.40 ⁴⁰)
N,N-二甲基苯胺	1.285 ²⁵	36.7 ²⁵	1.68	38.14	0.1049
二甲基胺	0.207 ¹⁵	5.26 ²⁵		29.50	0.1265
2,2-二甲基丙烷	0.303 ³	1.80		(12.05 ²⁰)	(10.98 ³⁰)
2,3-二甲基戊烷	0.406	1.939	0	19.94	0.09565
2,4-二甲基戊烷	0.361	1.914	0	20.09	0.09715
二甲基亚砷	1.996 ²⁵	46.6 ²⁵	3.9 ²⁵	(43.54 ²⁰)	(42.41 ³⁰)
二丙胺	0.534	3.07	1.03	24.86	0.1022
二异丙胺	0.40 ²⁵			21.83	0.1077
二丙基醚	0.448 ¹⁵	3.39 ²⁶	1.21	22.60	0.1047
二异丙醚	0.379 ²⁵	3.88 ²⁵	1.22	19.89	0.1048
二戊基醚	0.922 ³⁰	2.77 ²⁵	1.20 ²⁵	26.66	0.0925
二异戊醚	1.40 ¹¹	2.82	1.23	24.76	0.0871
二苄胺		3.6		43.27	0.1086
二苄醚	3.711 ³⁵			(38.2 ³⁵)	
二苄基甲烷		2.57 ²⁵			
二苄基醚	1.158 ³⁰	2.68(s)	1.16	35.17	0.1104
1,4-二氧六烷	1.20	2.209 ²⁵	0	36.23	0.1391
二硫化碳	0.363	2.641	0.06	35.29	0.1484
1,1-二氯乙烷	0.505 ²⁵	10.0 ¹³	2.06	27.03	0.1186
1,2-二氯乙烷	0.877 ¹⁵	10.36 ²⁵	1.20 ³⁰	35.43	0.1428
1,1-二氯乙烯	0.358		1.30 ²⁵		
顺-1,2-二氯乙烯	0.467	9.20 ²⁵	1.90		
反-1,2-二氯乙烯	0.404	2.14 ²⁵	0.70 ²⁵	(25 ²⁰)	

续表

物 质	粘 度 $\text{mN}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	偶极矩 D	表面张力 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	
				a^*	b^*
二(2-氯乙基)醚	2.14 ²⁵	21.2	2.58 ²⁵	40.57	0.1306
二氯甲烷	0.449 ¹⁵	9.08	1.60 _{ga}	30.41	0.1284
1,2-二氯丙烷	0.865	8.925 ²⁶	1.46 ⁷²	31.42	0.1240
1,3-二氯丙烷			2.08	36.40	0.1233
2,2-二氯丙烷	0.769 ¹⁵	11.37	2.27	(23.62 ²⁰)	(22.53 ³⁰)
邻二氯苯	1.324 ²⁵	9.93 ²⁵	2.26 ²⁴	(26.84 ²⁰)	(35.55 ³⁰)
间二氯苯	1.045 ²⁵	5.04 ²⁵	1.38 ²⁴	38.30	0.1147
对二氯苯	0.720 ⁷⁰	2.41	0	34.66	0.0879
1,2-二溴乙烷	1.490 ³⁰	4.78	1.12	35.43	0.1428
顺-1,2-二溴乙烯		7.08			
反-1,2-二溴乙烯		2.88			
二溴甲烷		7.77 ¹⁰	1.43	42.77	0.1488
1,2-二溴四氟乙烷	0.72 ²⁵	2.34 ²⁵		(18.9 ²⁰)	(18.1 ²⁵)
二碘甲烷	2.392 ³⁰	5.316 ²⁵	1.08 ²⁵	70.21	0.1613
2-十一烷酮	1.61 ³⁰				
十一碳烷	1.186			26.46	0.09010
十二碳烷	1.508			27.12	0.08843
1-十二烷醇		2.002 ³⁰	0	31.25	0.0748
十三碳烷	18.834	5.15		27.73	0.08719
1-十三碳烯				28.01	
顺十氢化萘	3.381	2.197	0	(32.18 ²⁶)	(31.01 ³⁰)
反十氢化萘	2.128	2.172	0	(29.89 ²⁰)	(28.87 ³⁰)
八甲基环四硅氧烷	2.20		2.39		
丁二腈,琥珀腈	2.591 ⁶⁰	56.5 ⁵⁷	3.68 ³⁰	53.26	0.1079
1,3-丁二醇	130.3			(37.8 ²⁵)	
γ -丁内酯	1.7 ²⁵	39	4.12 ²⁵		
1-丁胺	0.681	4.88	1.37	26.24	0.1122
2-丁胺			1.28	23.75	0.1057
异丁胺	0.553 ²⁵	4.43 ²¹	1.27 ²⁵	24.48	0.1092
2-丁氧基乙醇	3.15 ²⁵	9.30 ²⁵	2.08 ²⁵	28.18	0.0816
丁基苯	1.035	2.36	0.36 ^{ba}	31.28	0.1025
仲丁基苯		2.36	0.37 ^{ba}	30.48	0.0979
叔丁基苯		2.25	0	30.10	0.0985
丁基乙基醚	0.421		1.24	22.75	0.1049
顺-2-丁烯-1,4-二醇			2.48		
反-2-丁烯-1,4-二醇			2.45		
异丁烯腈	0.392		3.69(g)	(24.4 ²⁰)	
异丁烯酸(甲基丙烯酸)	1.32		1.65	(26.5 ²⁵)	
丁腈	0.624 ¹⁵	20.3 ²¹	4.07 ¹⁵	29.51	0.1037
异丁腈	0.456 ³⁰	20.4 ²⁴	3.61 ²⁵	(24.93 ²⁰)	(23.84 ³⁰)
1-丁硫醇	0.501	5.07 ²⁵	1.53	28.07	0.1142
2-丁酮	0.423 ¹⁵	18.51	2.75	26.77	0.1122
丁酸	1.814 ¹⁵	2.97	1.65	28.35	0.0920
丁酸乙酯	0.672	5.10 ¹⁸	1.74	26.55	0.1045
丁酸甲酯	0.543 ²⁵	5.6		27.48	0.1145
丁酸酐	1.615	12.9		(28.93 ²⁸)	(28.44 ²⁵)
1-丁醇	3.379 ¹⁵	17.5 ²⁵	1.66	27.18	0.08983

续表

物 质	粘 度 $\text{mN} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	偶极矩 D	表面张力 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	
				a^*	b^*
2-丁醇	4.210	16.56			
1-丁醛	0.455	13.4 ²⁶	2.72	26.67	0.0925
三乙胺	613.6 ²⁵	29.36 ²⁵	3.57 ²⁵		
三乙醇胺	0.394 ¹⁵	2.42 ²⁵	0.77	22.70	0.0992
三丁胺	1.35 ²⁵			(24.9 ²⁶)	
1,2,3-三甲苯		2.64		30.91	0.1040
1,2,4-三甲苯	0.894 ¹⁵	2.38		31.76	0.1025
1,3,5-三甲苯	1.154	2.28	0	29.79	0.08966
2,2,3-三甲基丁烷	0.579	1.93		20.70	0.09726
2,2,3-三甲基戊烷	0.598	1.962		22.46	0.08950
2,2,4-三甲基戊烷	0.504	1.940	0	20.55	0.08876
顺-1,3,5-三甲基环己烷	0.632				
反-1,3,5-三甲基环己烷	0.714				
1,3,5-三甲基-2-氧杂二环[2.2.2]辛烷		4.57 ²⁴		(32.1 ²⁰)	(31.1 ²⁵)
三氟乙酸	0.926	8.55	2.28 ¹⁰⁰ (g)	15.64	0.08444
1,1,1-三氯乙烷	0.903 ¹⁵	7.68	1.79	28.28	0.1242
1,1,2-三氯乙烷	0.119	8.78 ²³		37.40	0.1351
1,1,2-三氯乙烯	0.566	3.42 ¹⁶	0.9	(29.5 ²⁰)	(28.8 ²⁵)
三氯乙腈		7.85 ¹⁹			
1,2,3-三氯丙烷				(37.8 ²⁰)	(37.05 ²⁵)
三溴甲烷	2.152 ¹⁵	4.39 ²⁰	0.99(g)	48.14	0.1308
三聚丙二醇	56.1			(34 ²⁵)	
三聚丙二醇乙基醚	5.17 ²⁵			(28.2 ²⁵)	
三聚丙二醇丁基醚	6.58 ²⁵			(28.8 ²⁵)	
三聚丙二醇甲基醚	5.96 ²⁵			(30.0 ²⁵)	
三聚丙二醇异丙基醚	7.71 ²⁵			(27.4 ²⁵)	
己烷	0.313	1.89 ²⁵	0.08 ²⁵ (1)	20.44	0.1022
1-己烯	0.26	2.051	0.34	20.47	0.10271
己腈	1.041 ¹⁵	17.26 ²⁵		29.64	0.0907
己腈(Adiponitrile)				47.88	0.0973
己酸	2.814 ²⁵	2.63 ⁷¹	1.13 ²⁵ (1)	(28.05 ²⁰)	(27.55 ²⁵)
1-己醇	4.592 ²⁵	13.3 ²⁵	1.55	27.81	0.0801
马来酸二乙酯	3.14 ²⁵	8.58 ²³	2.54 ²⁵	34.67	0.1039
马来酸二丁酯	5.63			32.46	0.0865
马来酸二甲酯	3.54		2.48 ²⁵	40.73	0.1220
五氯乙烷	2.45	3.73	0.92	37.09	0.1178
六甲基磷酰胺	3.47	30	4.31 ¹⁰⁴	(33.8 ²⁰)	
六氟化苯			0 ²⁵	(22.6 ²⁰)	
巴豆酸			2.13 ³⁰		
巴豆醛			3.50 ²⁵		
水杨酸乙酯	1.772 ⁴⁵	7.99 ³⁰		41.00	0.1091
水杨酸甲酯		9.41 ³⁰	2.47 ²⁵	42.15	0.1174
水杨醛	2.90	13.9	2.86	45.38	0.1242
壬烷	0.7129	1.972	0	24.72	0.09347
1-壬烯	0.620		0.59	24.90	0.09379
1-壬醇	14.3			29.79	0.07589
甲苯	0.587	2.568	0.45	30.90	0.1189

续表

物 质	粘 度 $\text{mN} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	偶极矩 D	表面张力 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	
				a^*	b^*
邻甲苯胺	5.195 ¹⁵	6.34 ¹⁸	1.60 ²⁵	42.87	0.1094
间甲苯胺	4.418 ¹⁵	5.95 ¹⁸	1.45 ²⁵	40.33	0.0979
对甲苯胺	1.557 ⁶⁰	4.98 ⁵⁴	1.52 ²⁵	39.58	0.0957
2-甲氧基乙醇	1.72	16.93 ²⁵	2.04 ²⁵	33.30	0.0984
2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇	3.48 ²⁵			(34.8 ²⁵)	(29.9 ⁷⁵)
2-甲氧基乙基乙酸酯		8.25	2.13 ³⁰		
甲氧基苯	0.789 ³⁰	4.33 ²⁵	1.38	38.11	0.1204
N-甲基乙酰胺	3.23 ³⁵	191.3 ³²	4.39	(33.67 ³⁰)	(30.62 ⁶⁰)
2-甲基丁烷	0.225	1.84		17.20	0.1103
2-甲基丁基乙酸酯	0.872	4.63 ³⁰	1.82 ²²	(24.62 ²¹)	
3-甲基丁酸	2.731 ¹⁵	2.64	0.63 ²⁵	27.28	0.0886
3-甲基丁酸乙酯		4.71 ¹⁸		25.79	0.1006
2-甲基-1-丁醇	5.50	14.7 ⁷⁵		(25.1 ²⁵)	
2-甲基-2-丁醇	5.48 ¹⁵	5.82 ²⁵	1.7	24.18	0.0748
3-甲基-1-丁醇	4.81 ¹⁵	14.7 ²⁵	1.82	25.76	0.0820
3-甲基-2-丁醇	3.51 ²⁵			(23.0 ²⁵)	
2-甲基己烷	0.378	1.92	0	21.22	0.09635
3-甲基己烷	0.372	1.93	0	21.73	0.09699
N-甲基甲酰胺	1.65 ²⁵	182.4 ²⁵	3.86 ²⁵	(37.96 ³⁰)	(35.02 ⁵⁰)
1-甲基丙基乙酸酯				25.72	0.1054
2-甲基丙基乙酸酯	0.697	5.29	1.85	25.59	0.1013
2-甲基丙基甲酸酯	0.680	6.41 ¹⁹	1.88 ²²	26.14	0.1122
对甲基异丙基苯	3.402	2.253	0	(29.44 ²⁰)	
甲基丙烯酸甲酯	0.632	2.9	1.68 ²⁵		
N-甲基丙酰胺	5.215 ²⁵	172.2 ²⁵	3.59 ¹¹⁰ (g)	(31.20 ³⁰)	(29.12 ⁵⁰)
α -甲基丙酸	1.213 ²⁵	2.73 ⁴⁰	1.08	(25.55 ²⁰)	(25.13 ³⁵)
2-甲基-1-丙醇	3.91 ²⁵	17.93 ²⁵	1.79	24.53	0.0795
2-甲基-2-丙醇	3.316 ³⁰	12.47 ³⁰	1.66	(20.02 ¹⁵)	(19.10 ³⁶)
2-甲基戊烷	0.310	1.88		19.37	0.09967
3-甲基戊烷	0.307 ²⁵	1.895		20.26	0.1060
4-甲基戊烷	0.980	15.5 ²²	3.53 ²⁵	28.89	0.0917
4-甲基-3-戊烯-2-酮	0.879 ²⁵	15.4			
2-甲基-1-戊醇				26.98	0.0819
3-甲基-1-戊醇				26.92	0.07894
4-甲基-1-戊醇				25.93	0.07434
2-甲基-2-戊醇				25.07	0.08606
3-甲基-2-戊醇				27.14	0.0919
4-甲基-2-戊醇	4.074 ²⁵			24.67	0.0821
2-甲基-3-戊醇				26.43	0.0914
3-甲基-3-戊醇				25.48	0.0888
4-甲基-2-戊醇	0.585	13.11		(23.64 ²⁰)	(19.62 ⁶⁰)
甲基环己烷	0.734	2.02	0	26.11	0.1130
顺-2-甲基环己醇	18.08 ²⁵	13.3 ⁺	1.95 ⁺	32.45	0.0770
反-2-甲基环己醇	37.13 ²⁵				
顺-3-甲基环己醇	19.7 ²⁵	16.47	1.91	29.08	0.0629
反-3-甲基环己醇	25.52 ¹⁶	8.05	1.75	(28.80 ³⁰)	
顺-4-甲基环己醇	0.247 ²⁵	13.3 ⁺	1.9 ⁺	29.07	0.0690

续表

物 质	粘 度 $\text{mN} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	偶极矩 D	表面张力 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	
				a^*	b^*
反-4-甲基环己醇	0.385 ²⁵				
甲基环戊烷	0.507	1.985	0	24.63	0.1163
2-甲基-2-吡咯烷酮	1.666 ²⁵	32.0 ²⁵	4.09 ³⁰		
2-甲基吡啶	0.805			36.11	0.1243
邻甲酚	3.506 ⁴⁶	11.5 ²⁵	1.41	39.43	0.1011
间甲酚	24.67 ¹⁵	11.8 ²⁵	1.54 ¹⁵	38.00	0.09237
对甲酚	5.607 ⁴⁶	9.91 ⁵⁸	1.54	38.58	0.0962
甲酰胺	3.764	111.0	3.73(g)	59.13	0.0842
甲酸	1.966 ²⁵	58.5 ¹⁶	1.41	39.87	0.1098
甲酸乙酯	0.419 ¹⁵	7.16 ²⁵	1.94	26.47	0.1315
甲酸丁酯	0.704	2.43 ⁸⁰		27.08	0.1026
甲酸甲酯	0.328 ²⁵	8.5	1.77(g)	28.29	0.1572
甲酸丙酯	0.574	7.72 ¹⁹	1.89	26.77	0.1119
甲醇	0.544 ²⁵	32.70 ²⁵	1.70	24.00	0.0773
丙二酸二乙酯	2.15	7.87 ²⁵	2.54	33.91	0.1042
1,2-丙二醇	45.66	32.0	2.25	(72.0 ²⁵)	
1,3-丙二醇	56.0	35.0	2.50	47.43	0.0903
丙三醇	945 ²⁵	42.5 ²⁵	2.56	(63.14 ¹⁷)	(62.5 ²⁵)
2-丙炔-1-醇	1.68	24.5	1.78 ²⁵	38.59	0.1270
丙胺	0.353 ²⁵	5.31	1.26	24.86	0.1243
异丙胺	0.36 ²⁵	5.45		19.91	0.09719
异丙基苯	0.791	2.38	0.79	30.32	0.1054
丙烯腈	0.35	33.0	3.87	29.58	0.1178
丙烯酸	1.3			(28.1 ³⁰)	
丙烯酸甲酯	1.398				
2-丙烯-1-醇	1.486 ¹⁵	21.6 ¹⁵	1.63	27.53	0.0902
丙烯醛			2.90 ²⁵		
丙腈	0.454 ¹⁵	27.2	3.56 ²⁵	29.63	0.1153
丙酮	0.337 ¹⁵	20.70 ²⁵	2.88	26.26	0.112
丙酸	1.175 ¹⁵	3.44 ⁴⁰	0.63 ²²	28.68	0.0993
丙酸乙酯	0.564 ¹⁵	5.65 ¹⁹	1.74	26.72	0.1168
丙酸甲酯	0.477	6.21		27.58	0.1258
丙酸酐	1.144	18.3 ¹⁶		(30.30 ²⁰)	(29.70 ²⁵)
1-丙醇	2.237	20.33	1.657	25.26	0.0777
2-丙醇	1.765 ³⁰	18.3 ²⁵	1.66	22.90	0.0789
1-丙醛	0.317 ²⁷	18.5 ¹⁷	2.57		
顺-1,3-戊二烯		2.32 ²⁵			
2,4-戊二酮	0.6	25.7	3.05	33.28	0.1144
1,5-戊二醇	128			(43.2 ²⁶)	
戊烷	2.152 ²⁵	1.84	0	18.25	0.11021
1-戊胺	1.018			(24.4 ¹⁵)	
1-戊烯	0.24 ⁰	2.100	0.34 ^{ba}	18.20	0.1099
顺-2-戊烯				19.73	0.1172
反-2-戊烯				18.90	0.09972
戊腈	0.779 ¹⁵	17.4 ²⁷	3.57 ²⁵	29.28	0.0937
2-戊酮	0.473 ²⁵	15.4		24.89	0.06547
3-戊酮	0.478	17.00	2.82 ²⁵	27.36	0.1047

续表

物 质	粘 度 $\text{mN}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	偶极矩 D	表面张力 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	
				a^*	b^*
1-戊酸	2.359 ¹⁵	2.66		28.90	0.0887
1-戊醇	3.347 ²⁵	13.9 ²⁵	1.8	27.54	0.0874
2-戊醇	2.780 ³⁰	13.82 ²²	1.66 ²²	25.96	0.1004
3-戊醇	3.306 ³⁰	13.02 ²²	1.64 ²²	(24.60 ²⁰)	(23.76 ³⁰)
1,1,3,3-四甲基脲		23.06	3.47 ²⁵		
四甘醇	44.9 ²⁵			(45 ²⁵)	
四氢呋喃	0.55	7.58 ²⁵	1.75 ²⁵	(26.5 ²⁵)	
四氢-2-呋喃甲醇	6.24	13.61 ²³	2.12 ³⁵ (1)	39.96	0.1008
四氢吡喃	0.764 ²⁵	5.61 ²⁵	1.55 ²⁵		
四氢吡喃-2-甲醇	11.0			(34.1 ²⁴)	
1,2,3,4-四氢萘	2.202	2.77	0.60 ^{h9}	35.55	0.0954
四硝基甲烷	1.76	2.32	0.0		
1,1,2,2-四氯乙烷	1.844 ¹⁵	8.20	1.32	38.75	0.1268
1,1,2,2-四氯乙烯	1.932 ¹⁵	2.30 ²⁵	0	(32.86 ¹⁵)	(31.27 ³⁰)
1,1,2,2-四氯二氟乙烷	1.21 ²⁵	2.52 ²⁵		(22.73 ³⁰)	(21.56 ⁴⁰)
四氯化碳	0.965	2.238	0	29.49	0.1224
1,1,2,2-四溴乙烷	9.79	7.0 ²²	1.29	52.37	0.1463
吗啉	2.23	7.42 ²⁵	1.50 ²⁵	(37.63 ²⁰)	(36.24 ³⁰)
肉桂酸乙酯	8.7	6.1 ¹⁸	2.14	39.99	0.1045
肉桂醛		16.9 ²¹			
辛烷	0.546	1.95	0(1)	23.52	0.09509
1-辛烯	0.470	2.084	0.34 ^{h9}	23.68	0.09581
辛腈	1.356 ³⁰	13.90 ²⁵		29.61	0.0802
辛酸	5.828	2.45 ²⁵	1.15 ^{h9}	(29.2 ²⁰)	(28.7 ²⁵)
1-辛醇	8.925	10.34	1.68	29.09	0.0795
2-辛醇				27.96	0.08197
呋喃	0.380	2.94	0.66	(24.10 ²⁰)	(23.38 ²⁵)
吡啶	0.952	12.3 ²⁵	2.20	39.82	0.1306
吡咯	1.352	7.48 ¹⁸	1.80 ²⁵	39.81	0.1100
2-吡咯烷酮	13.3		3.55 ²⁵		
苄基乙基醚		3.9		(32.82 ²⁰)	(29.97 ⁴⁰)
苄基氯	1.400	7.0 ¹¹		39.92	0.1227
庚烷	0.418	1.92 ²⁰	0	22.10	0.0980
1-庚烯	0.35	2.07	0.34 ^{h9}	22.28	0.09908
庚酸	3.40 ³⁰				
2-庚醇	5.06 ²⁵	9.21 ²²	1.71 ²²		
庚醛	0.977 ¹⁵			(25.68 ⁴⁰)	
油酸	38.80	2.46	1.18	(32.80 ²⁰)	27.94 ⁹⁰
油酸丁酯		4.0			
油酸甲酯	4.88 ³⁰	3.211		(31.3 ²⁵)	25.4 ¹⁰⁰
乳酸	40.33 ²⁵	22 ¹⁷			
乳酸乙酯	2.44 ²⁵	13.1	2.4	30.72	0.0983
苯	0.6028 ²⁵	2.275 ²⁵	0	(28.88 ²⁰)	(27.56 ³⁰)
苯乙腈	0.751	2.426	0.13 ^{h9}	(32.3 ²⁰)	(30.98 ³⁰)
苯乙腈	1.93 ²⁵	18.7 ²⁷	3.47 ²⁵	44.57	0.1155
苯乙酮	1.642 ²⁵	17.39 ²⁵	3.02 ²⁵	41.92	0.1154
邻苯二甲酸二丁酯	16.47 ²⁵	6.436 ³⁰	2.4	(33.40 ²⁰)	

续表

物 质	粘 度 $\text{mN} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	偶极矩 D	表面张力 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	
				a^*	b^*
邻苯二甲酸二甲酯	9.18 ³⁵	8.5 ²⁴			
苯甲腈	1.447 ¹⁵	25.20 ²⁵	4.18	41.69	0.1159
苯甲酰氯		23		41.34	0.1084
苯甲酸乙酯	2.407 ¹⁵	6.02	1.99	37.16	0.1059
苯甲酸甲酯	2.298 ¹⁵	6.59	1.86 ²⁵	40.10	0.1171
苯甲酸苄酯	8.292 ²⁵	4.9	1.90 ²⁵	48.07	0.1065
苯甲醇	7.760 ¹⁵	13.1	1.66	38.25	0.1381
苯甲醛	1.321 ²⁵	17.8	2.77	40.72	0.1090
苯胺	4.400	6.89	1.53	44.83	0.1085
苯酚	4.076 ⁴⁶	9.78 ⁶⁰	1.45 ³⁰	43.54	0.1068
苯硫醇	1.239	4.38 ²⁵	1.23	41.41	0.1202
苯酸丙酯				39.55	0.1069
环丁酮	10.286 ³⁰	43.3 ³⁰	4.81 ²⁵	(35.5 ³⁰)	
环己烷	0.980	2.02	0	27.62	0.1188
联环己烷	3.75		<0.4	34.61	0.0951
环己胺	1.662	4.73	1.32	34.19	0.1188
环己烯	0.650	2.20	0.28	29.23	0.1223
环己基苯	3.681 ⁰				
环己酮	2.453 ¹⁵	18.3	3.01	37.67	0.1242
环己醇	41.07 ³⁰	15.0 ²⁵	1.86 ²⁵	35.33	0.0966
环戊烷	0.439	1.965	0	25.53	0.1462
1,2-环氧丁烷	0.41		2.01	(23.9 ²⁰)	
草酸二乙酯	2.311 ¹⁵	8.1 ²¹	2.49 ²⁵	34.32	0.1119
嘧啶	1.362 ²⁵	5.8	1.19 ²⁵	31.79	0.1153
癸二酸二丁酯	9.03	4.540 ³⁰	2.48		
癸烷	0.928	1.991	0	25.67	0.09197
1-癸烯	0.805		0.42	25.84	0.09190
1-癸醇				30.34	0.07324
邻氟代甲苯	0.680	4.22 ³⁰	1.37(g)		
间氟代甲苯	0.608	5.42 ³⁰	1.86(g)	32.31	0.1257
对氟代甲苯	0.622	5.86 ³⁰	2.00(g)	30.44	0.1109
氟代苯	0.620 ¹⁵	5.42 ²⁵	1.61	29.67	0.1204
桉树脑		4.57 ²⁵			
氧化丙烯*	0.327		2.01		
2,2'-氧代二乙醇	35.7	31.69	2.31	46.97	0.0880
2,2'-氧代双(氯乙烷)	2.41	21.2	2.58		
2-氧代六亚甲基亚胺	9 ⁷⁸		3.88 ²⁵		
2-氨基乙醇	19.35 ²⁵	37.72 ²⁵	2.27 ²⁵	51.11	0.1117
1-氨基-2-甲基丙烷	21.7 ²⁵	4.43 ²¹	1.27 ²⁵	24.48	0.1092
烯丙胺	0.375 ²⁵		1.31 ²⁵	27.49	0.1287
4-羟基-4-甲基-2-戊酮	2.9	18.2 ²⁵	3.24	(31.0 ²⁰)	
萘	0.780 ¹⁰⁰	2.54 ⁸⁵	0	42.84	0.1107
硬脂酸丁酯	8.26 ²⁵	3.11 ³⁰	1.88 ²⁵	(33.0 ²⁵)	(32.7 ³⁰)
硝基乙烷	0.661 ²⁵	28.06 ³⁰	3.65	35.27	0.1255
硝基甲烷	0.595 ³⁰	35.87 ³⁰	3.46	40.72	0.1678
1-硝基-2-甲氧基苯			4.81	48.62	0.1185
1-硝基丙烷	0.798 ²⁵	23.24 ³⁰	3.66(g)	32.62	0.1009

续表

物 质	粘 度 $\text{mN} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	偶极矩 D	表面张力 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	
				a^*	b^*
2-硝基丙烷	0.750 ²⁵	25.52	3.73(g)	32.18	0.1158
硝基苯	1.634	34.82 ²⁵	4.22	46.34	0.1157
邻硝基茴香醚			4.83	48.62	0.1185
2-硫杂丁烷	0.372			24.9	23.4
2-硫杂丙烷	0.289	6.2	1.45 ²⁵	(26.50 ¹¹)	(23.33 ²³)
3-硫杂戊烷	0.446	5.72 ²⁵	1.61 ²⁵	(25.2 ²⁰)	(23.9 ³⁰)
硫杂环丁烷	0.638			(36.3 ²⁰)	(35.0 ³⁰)
硫杂环己烷				(36.06 ²⁰)	(33.74 ⁴⁰)
硫杂环戊烷	0.971 ²⁵		1.90 ²⁵	38.44	0.1342
硫酸二乙酯		29.2		35.47	0.0976
硫酸二甲酯		42.6		41.26	0.1163
喹啉	3.37 ²⁵	9.00 ²⁵	2.18 ²⁵	42.25	0.1063
异喹啉	3.253 ³⁰	10.7	2.73		
DL- α -萜烯	1.61 ²⁵	2.64 ²⁵	0.80	28.35	0.09444
L- β -萜烯	1.70	2.76		28.26	0.09343
氰乙酸乙酯	2.50 ²⁵	26.9	2.17	38.80	0.1092
氰乙酸甲酯	2.793	29.30		41.32	0.1074
氯乙烷	0.279 ¹⁰	9.45	2.05	(21.18 ⁵)	(20.58 ¹⁰)
氯乙酸	3.15 ⁵⁰	12.3 ⁶⁰		43.27	0.1117
2-氯乙醇	3.913 ¹⁵	25.8 ¹⁵	1.88 ¹⁵	(38.9 ³⁰)	
1-氯丁烷	0.469 ¹⁵	7.39	2.05	25.97	0.1117
2-氯丁烷	0.439 ²⁵	7.09 ³⁰	2.04	24.40	0.1118
邻氯甲苯		6.08	2.21	34.93	0.1082
对氯甲苯		4.45	1.56		
1-氯-2-甲基丙烷	0.471 ¹⁵	6.49 ¹⁵	2.00 ¹⁵	24.40	0.1099
2-氯-2-甲基丙烷	0.543 ¹⁵	9.96	2.13	(20.06 ¹⁵)	(18.35 ³⁰)
1-氯丙烷	0.372 ¹⁵	7.7	2.05	24.41	0.1246
2-氯丙烷	0.335 ¹⁵	9.82	2.17	21.37	0.0883
3-氯-1-丙烯	0.347 ¹⁵	8.2	1.94	25.50	0.0946
1-氯戊烷	0.580	6.6 ¹¹	2.16	27.09	0.1076
氯仿	0.596 ¹⁵	4.806	1.01 ¹⁵	29.91	0.1295
氯苯	0.799	5.62 ²⁵	1.69	35.97	0.1191
邻氯苯胺	0.925 ²⁵	13.4 ²⁵	1.81 ²⁵	42.46	0.08667
1-氯-2,3-环氧丙烷	1.03 ²⁵	22.6 ²²	1.8 ²⁵	39.76	0.1360
邻氯酚	2.250 ⁴⁵	6.31 ²⁵		42.5	0.1122
对氯酚	6.018 ⁴⁵	9.47 ⁵⁵	2.11	46.0	0.1049
1-氯萘	2.940 ²⁵	5.04 ²⁵	1.59 ²⁵	44.12	0.1035
溴乙烷	0.418 ¹⁵	9.39	2.03 ¹⁵	26.52	0.1159
溴乙烯		4.78 ²⁵	1.42		
1-溴丁烷	0.633		2.08	28.71	0.1126
2-溴丁烷		7.7 ⁰⁻¹	2.04	27.48	0.1107
1-溴己烷		5.82 ²⁵		29.81	0.09669
邻溴甲苯		4.28 ⁵⁸		36.62	0.09979
1-溴丙烷	0.539 ¹⁵	8.09 ²⁵	2.18 ¹⁵	28.30	0.1218
2-溴丙烷	0.536 ¹⁵	9.46 ²⁵	2.21 ¹⁵	26.21	0.1183
溴苯	0.985 ³⁰	5.40 ²⁵	1.73	38.14	0.1160
溴苯胺		13.0			

续表

物 质	粘 度 $\text{mN}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	偶极矩 D	表面张力 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	
				a^*	b^*
1-溴萘	5.99 ¹⁵	5.12	1.29 ^{bu}	46.44	0.1018
碘代乙烷	0.617 ¹⁵	7.82	1.91	31.67	0.1286
碘代甲烷	0.518 ¹⁵	7.00	1.62(g)	33.42	0.1234
1-碘代丙烷	0.837 ¹⁵	7.00	2.04	31.64	0.1136
2-碘代丙烷	0.732 ¹⁵	8.19	1.95	29.35	0.1107
碘代苯	1.774 ¹⁷	4.63		41.52	0.1123
碳酸二丁酯	1.776		0.78 ²⁵	(26.2 ²⁰)	(25.8 ²⁵)
碳酸二乙酯	0.868 ¹⁵	2.82	1.10	28.62	0.1100
碳酸亚乙酯		89.6 ²⁰	4.87 ²⁵		
D-樟脑		11.35	3.10		
噻吩	0.662	2.76 ¹⁶	0.55	34.00	0.1328
糠醇	4.62 ²⁵		1.92 ²⁵	(约 38 ²⁰)	
糠醛	1.49 ²⁵	41.9	3.61	46.41	0.1327
磷酸三丁酯	3.39 ²⁵	7.95 ³⁰	3.07 ²⁵	28.71	0.0666

* 混合异构体。

表 19.1.8.7 水的折射率、粘度、介电常数和表面张力(0~100℃)

温度,℃	折射率 n_D	粘 度 $\text{mN}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	表面张力 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	温度,℃	折射率 n_D	粘度 $\text{mN}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$	介电常数 ϵ	表面张力 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
0	1.33395	1.7702	87.74	75.83	35	1.33131	0.7190	74.83	70.66
5	1.33388	1.5108	85.76	75.09	40	1.33061	0.6526	73.15	69.92
10	1.33369	1.3039	83.83	74.36	45	1.32985	0.5972	71.51	69.18
15	1.33339	1.1374	81.95	73.62	50	1.33904	0.5468	69.91	68.45
20	1.33300	1.0019	80.10	72.88	55	1.33817	0.5042	68.35	67.71
21	1.33290	0.9764	79.73	72.73	60	1.33725	0.4669	66.82	66.97
22	1.33280	0.9532	79.38	72.58	65		0.4341	65.32	66.23
23	1.33271	0.9310	79.02	72.43	70		0.4050	63.86	65.49
24	1.33261	0.9100	78.65	72.29	75		0.3792	62.43	64.75
25	1.33250	0.8903	78.30	72.14	80		0.3560	61.03	64.01
26	1.33240	0.8703	77.94	71.99	85		0.3352	59.66	63.28
27	1.33229	0.8512	77.60	71.84	90		0.3165	58.32	62.54
28	1.33217	0.8328	77.24	71.69	95		0.2995	57.01	61.80
29	1.33206	0.8145	76.90	71.55	100		0.2840	55.72	61.80
30	1.33194	0.7973	76.55	71.40					

表 19.1.8.8 不同温度下水、乙醇和二硫化碳的折射率

对于纳光 $\lambda = 589.3 \text{ nm}$

$t, ^\circ\text{C}$	纯水 (相对于空气)	99.8%乙醇 (相对于空气)	二硫化碳 (相对于空气)	$t, ^\circ\text{C}$	纯水 (相对于空气)	99.8%乙醇 (相对于空气)	二硫化碳 (相对于空气)
14	1.33348	—	—	28	1.33219	1.35721	1.61902
15	1.33341	—	1.62935	30	1.33192	1.35639	1.61740
16	1.33333	1.36210	1.62858	32	1.33164	1.35557	1.61577
18	1.33317	1.36129	1.62704	34	1.33136	1.35474	1.61413
20	1.33299	1.36048	1.62546	36	1.33107	1.35390	1.61247
22	1.33281	1.35967	1.62387	38	1.33079	1.35306	1.61080
24	1.33262	1.35885	1.62226	40	1.33051	1.35222	1.60914
26	1.33241	1.35803	1.62064	42	1.33023	1.35138	1.60748

续表

$t, ^\circ\text{C}$	纯水 (相对于空气)	99.8%乙醇 (相对于空气)	二硫化碳 (相对于空气)	$t, ^\circ\text{C}$	纯水 (相对于空气)	99.8%乙醇 (相对于空气)	二硫化碳 (相对于空气)
44	1.32992	1.35054	1.60582	66	1.32596	1.34096	
46	1.32959	1.34969		68	1.32555	1.34004	
48	1.32927	1.34885		70	1.32511	1.33912	
50	1.32894	1.34800		72	1.32466	1.33820	
52	1.32860	1.34715		74	1.32421	1.33728	
54	1.32827	1.34629		76	1.32376	1.33626	
56	1.32792	1.34543		78	1.32332		
58	1.32755	1.34456		80	1.32287		
60	1.32718	1.34368		82	1.32241		
62	1.32678	1.34279		84	1.32195		
64	1.32636	1.34189					

表 19.1.8.9 某些有机化合物的折射率

分子式	名称	温度, $^\circ\text{C}$		$\frac{dn}{dt}$	分子式	名称	温度, $^\circ\text{C}$		$\frac{dn}{dt}$
		15	20				15	20	
CS_2	二硫化碳	1.63189	1.6280	0.00078	$\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$	甘油	1.4755	—	—
CHCl_3	氯仿	1.44853	1.44550	0.00059	C_6H_{14}	己烷	1.3774	1.37506	0.00055
CCl_4	四氯化碳	1.46305	1.46044	0.00052	C_6H_6	苯	1.50439	1.50110	0.00066
CH_3OH	甲醇	1.3306	—	—	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	溴苯	1.56252	1.56020	0.00047
HCOOCH_3	甲酸甲酯	1.34426	1.34201	0.00043	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	苯胺	1.5887	1.5863	0.00048
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	乙醇	1.36330	1.36139	0.00038	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	苯乙酮	1.53631	1.53423	0.00041
CH_3COOH	乙酸	1.3776	1.3717	0.00038	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	苯甲醇	1.5426	1.5404	0.00040
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	乙酐	1.38970	1.38770	0.00040	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	硝基苯	1.5547	1.5524	0.00046
CH_3CN	乙腈	1.3438	1.34604	0.00045	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	氮杂苯	1.51246	1.51000	0.00048
CH_3COCH_3	丙酮	1.36157	1.35911	0.00049	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	甲苯	1.4998	1.4968	0.00055
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	乙醚	1.35555	1.35275	0.00056	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$	苯肼	1.60930	1.6105	0.00024
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	硫茂	1.5306	1.5286	0.00044	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	氯苯	1.52748	1.52460	0.00053
$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	丙烯醇	1.41118	1.40911	0.00041					

19.2 矿物特性

表 19.2.1 矿物特性

所列矿物名称系按中文名称第一个字的笔画顺序排列。表中硬度均采用十进标度。

名 称	别 名	主要物质的化学成分	结晶形式	相对密度	硬 度
二画					
二氧化钛矿		ZrO_2	单斜	5.4~6.02	6.5
十字石		$(\text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{AlFe}^{3+})\text{O}_6\text{SiO}_4(\text{O}, \text{OH})_2$	单斜	3.74~3.82	7.5
三画					
三仙丹	橙红石	HgO	斜方	11.23	2.5
三水铝矿	水铝氧(矿)	$\text{Al}(\text{OH})_3$	单斜	2.38~2.42	2.5~3.5
四画					
文石	霏石	CaCO_3	斜方	2.94~2.95	3.5~4
方硼石		$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	斜方	2.91~2.97	7~7.5
方解石	汉白玉	CaCO_3	三角	2.715~2.94	3
方铅矿		PbS	立方	7.57~7.59	2.5~2.75
方铁镍矿	方硫铁镍矿	$(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2$	立方	4.62	5.5~6
方铁锰矿		$(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$	立方	4.945	6~6.5

续表

名 称	别 名	主要物质的化学成分	结晶形式	相对密度	硬 度
方镁石	天然碱(石)	MgO	立方	3.55~3.68	5.5
方铋矿		Sb ₂ O ₃	假立方	5.50	2~2.5
方柱石		(Na, Ca)4Al ₃ (Al, Si) ₃ Si ₆ O ₂₄ · (Cl, F, OH, CO ₃ , SO ₄)	四方	2.50~2.78	5~6
方英石		SiO ₂	四方	2.33	6~7
方钠石		Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ Cl ₂	立方	2.27~2.33	5.5~6
方锰矿		MnO	立方	5.364	5.5
方沸石		NaAlSi ₂ O ₆ ·H ₂ O	立方	2.24~2.29	5.5
无水芒硝		Na ₂ SO ₄	斜方	2.664	2.5~3
无水钾镁矾		2MgSO ₄ ·K ₂ SO ₄	立方	2.8	3
天青石		Na ₅ SSi ₃ Al ₃ O ₁₂	立方	2.38~2.45	5~5.5
天然苏打		Na ₃ H(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O	单斜	2.14	2.5~3
天青石		SrSO ₄	斜方	3.96	3~3.5
天蓝石		(Mg, Fe)Al(PO ₄) ₂ (OH) ₂	单斜	3.08~3.38	5.5~6
水硼酸钙镁石		CaO·MgO·3B ₂ O ₃ ·6H ₂ O	单斜	2.2	2.5
水锌矿		Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂	单斜	4.2~4.4	3~4
水锰矿		MnO(OH)	单斜	4.32~4.43	4
水镁矿	氢氧化镁矿	Mg(OH) ₂	六方	2.38~3.40	2.5
水氯镁石	水硫酸铜矿	MgCl ₂ ·6H ₂ O	单斜	1.6	1.5~2
水胆矾		Cu ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	单斜	3.79	3.5~4
水碱	绿矾、青矾	Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O	斜方	2.255	1~1.5
水菱镁矿		Mg ₄ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ ·3H ₂ O	单斜	2.236	3.5
水绿矾	石绿、绿青、青琅玕	FeSO ₄ ·7H ₂ O	单斜	1.898	2
水铝石/土		AlO(OH)	斜方	3.3~3.5	6.5~7
日光榴石	锆英石、锆石	Mn ₄ Be ₃ Si ₃ O ₁₂ S	立方	3.20~3.44	6
孔雀石		Cu ₂ (OH) ₂ (CO ₃)	单斜	4.03~4.07	3.5~4
风信子石	车轮矿	ZrSO ₄	四方	4.6~4.7	7.5
车轮矿		PbCuSbS ₃	斜方	5.80~5.86	2.5~3

五画

正长石	长石	KAlSi ₃ O ₈ 或 K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	单斜	2.55~2.63	6~6.5
甘汞	氯化亚汞	HgCl	四方	7.15	1.5
古铜辉石	水晶	(Mg, Fe)SiO ₃	斜方	3~3.5	3~5
石英		SiO ₂	三角	2.65	7
石盐	岩盐	NaCl	立方	2.16~2.17	2.5
石膏	生石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O	单斜	2.30~2.37	2
石墨	石灰岩	C	六方	2.09~2.23	1~2
石灰石		CaCO ₃ (同方解石)		2.2~2.9	
石榴石	印章石、石笔石	(Ca, Mg, Fe, Mn) ₃ (Al, Fe, Ti, Cr) ₂ (SiO ₄) ₃	立方	3.4~4.3	6.5~7.5
叶蜡石		Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	单斜	2.65~2.90	1~2
白垩	钨酸钙矿	CaCO ₃			
白云石		CaMg(CO ₃) ₂	三角	2.86	3.5~4
白钨矿	白铁矿	CaWO ₄	四方	6.08~6.12	4.5~5
白铁矿		FeS ₂	斜方	4.887	6~6.5
白铅矿	白榴石	PbCO ₂	斜方	6.53~6.57	3~3.5
白榴石		KAlSi ₂ O ₆	四方(假立方)	2.47~2.50	5.5~6
白云母		KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH, F) ₂	单斜	2.77~2.88	2.5~3

续表

名 称	别 名	主要物质的化学成分	结晶形式	相对密度	硬 度
白钠镁矾		$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	单斜	2.2~2.3	3
闪锌矿		ZnS	立方	3.9~4.1	3.5~4
电气石		$\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Li}, \text{Al})_3$ $\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH}, \text{F})_4$	三角	3.03~3.25	7
丝光沸石		$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	斜方	2.12~2.15	3~4

六画

冰洲石		CaCO_3			
冰晶石		Na_3AlF_6	单斜	2.96~2.98	2.5
芒硝	朴硝、皮硝、硫酸钠矿	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	单斜	1.490	1.5~2
红锌矿		ZnO	六方	5.64~5.68	4
红柱石		Al_2OSiO_4	斜方	3.13~3.16	6.5~7.5
红碲镍矿		NiSb	六方	8.23	5.5
红铅	铅丹、四氧化三铅	Pb_3O_4		8.9~9.2	2.5
红宝石		见刚玉			
灰长石		$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	三斜	2.76	6~6.5
光卤石	砂金卤石、钾镁杂盐	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	斜方	1.602	2.5
杂卤石		$\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	单斜	2.78	2.5~3
刚玉矿	分刚玉砂、蓝宝石 白玉、红宝石	Al_2O_3	六方	4.022	9
尖晶石		MgAl_2O_4	立方	3.55	7.5~8
异性石		$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe})_6\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{Cl})$	六方	2.8~3.1	5~6
异极矿		$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	斜方	3.45	5
交沸石		$\text{BaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	单斜	2.41~2.47	4.5
自然砷		As	六方	5.63~5.78	3.5
自然锑		Sb	六方	6.61~6.72	3~3.5
自然铋		Bi	三角	9.70~9.83	2~2.5
自然铜		Cu	立方	8.95	2.5~3
自然金	赭金、麸金、瓜子金	Au	立方	19.3	2.5~3
自然银		Ag	立方	10.1~11.1	2.5~3
自然硫		S	斜方	2.07	1.5~2.5
自然铂		Pt	立方	14~19	4~4.5
自然汞		Hg	—	13.546(20℃)	
纤维锌矿		ZnS	六方	3.98	3.5~4
纤维硼镁矿		$2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2$	斜方	2.7	4
伊利石		$\text{K}_{1-1.5}\text{Al}_4\text{Si}_7-8.5\text{Al}_{1-1.5}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	单斜	2.6~2.9	1~2

七画

杆沸石		$\text{NaCa}_2[(\text{Al}, \text{Si})_5\text{O}_{10}]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	斜方	2.10~2.39	5~5.5
赤铁矿		Fe_2O_3	三角	5.26	5~6
赤铜矿		Cu_2O	立方	6.14	3.5~4
辰砂	丹砂、硃砂	HgS	六方	8.090	2~2.5
针铁矿	褐铁矿变种	$\text{FeO}(\text{OH})$ 或 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	斜方	3.3~4.3	5~5.5
针镍矿		NiS	六方	5.3~5.7	3~3.5
角银矿		AgCl	立方	5.55	2.5
角铅矿		$\text{Pb}_2(\text{CO}_3)\text{Cl}_2$	四方	6.133	2~3
角闪石		$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_{2-3}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_6 \cdot$ $\text{Si}_6(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$	单斜	3.02~3.45	5~6
阳起石		$\text{Ca}_3(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{72}(\text{OH}, \text{F})_2$	单斜	3.02~3.44	5~6

续表

名 称	别 名	主要物质的化学成分	结晶形式	相对密度	硬 度
八画					
泻盐矿	无名异	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	斜方	1.675~1.679	2~2.5
软锰矿		MnO_2	四方	5.04~5.08	6~6.5
软钾镁矾		$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	单斜	2.1~2.2	2.5~3
明矾石		$(\text{K}, \text{Na})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	三角	2.6~2.9	3.5~4
钛铁矿		FeTiO_3	三角	4.44~5.00	5~6
金刚石		C	立方	3.50~3.53	10
金红石	镁云母	TiO_2	四方	4.23~5.5	6~6.5
金云母		$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	单斜	2.79~2.90	2~2.5
金色榴石	金绿石	$\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$	四方	2.9	6.5
金绿宝石		BeAl_2O_4	斜方	3.65~3.85	8.5
斧石		$(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe})_3\text{Al}_2\text{BO}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})$	三斜	3.26~3.36	6.5~7
鱼眼石		$\text{KFCa}_4\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	四方	2.33~2.37	4.5~5

九画

歪长石	碳酸钡矿	$(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	三斜	2.56~2.60	6
毒长石		BaCO_3	斜方	4.29~4.30	3.5
毒砂	砷黄铁矿	FeAsS	单斜	5.9~6.2	5.5~6
砒霜		As_2O_3	单斜	4.15	2.5
钠硝石	智利硝石	NaNO_3	三角	2.24~2.29	1.5~2.0
钠长石		$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	三斜	2.63	6~6.5
钠沸石		$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	斜方	2.20~2.26	5
钠柱石		$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}$	四方	2.50~2.62	5~6
钠云母	硫酸钠钙	$\text{NaAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$	单斜	2.85	2.5
钠闪石		$\text{Na}_2\text{Fe}_3\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$	单斜	3.02~3.42	5
钙芒硝		$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$	单斜	2.75~2.85	2.5~3
钙斜长石		$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	三斜	2.70~2.76	6
钙铁榴石		$\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$	立方	3.859	6~7.5
钙镁橄榄石		CaMgSiO_4	斜方	3.08~3.27	5.5
钙钠/奥长石		$[\text{NaSiO}_{0.9-0.7}(\text{CaAl})_{0.1-0.3}]\text{AlSi}_2\text{O}_8$	三斜	2.63~2.65	6~6.5
钙沸石		$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	单斜	2.25~2.29	5
钛铁矿		FeTiO_3	三角	4.68~4.76	5~6
钛钙矿		CaTiO_2	假立方	3.97~4.26	5.5
钡长石		$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	单斜	3.10~3.39	6~6.5
独居石	磷铈镧矿	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th})\text{PO}_4$	单斜	5.0~5.3	5
重晶石		BaSO_4	斜方	4.50	3~3.5
氟石	萤石	CaF_2	立方	3.18	4
氟磷灰石		$3\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$	六方	3.17~3.23	5
氟化钠矿	氟盐	NaF	立方	2.79	2~2.5
氟菱钙铈矿		$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Na})\text{FCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	六方	4.42	4.5
氢氧化镁矿	蓝矾	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	六方	2.38~3.40	2.5
胆矾		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	三斜	2.28	2.5

十画

砷钴矿		CoAs_2	立方	4.4~4.6	5.5~6.0
砷黑幼铜矿		Cu_2AsS_3	立方	4.4~4.9	3~4
砷锑矿		AsSb	六方	5.8~6.2	3~4
砷华		As_2O_3	六方	3.86~3.88	1.5

续表

名 称	别 名	主要物质的化学成分	结晶形式	相对密度	硬 度
砷铅矿		$Pb_5(AsO_4, PO_4)_3Cl$	六方	7.24	3.5~4
砷镍矿		$NiAs$	六方	7.784	5~5.5
砷铂矿		$PtAs_2$	立方	10.58	6~7
砷铁矿		$FeAs_2$	斜方	7.39~7.41	5~5.5
砷黄铁矿		$FeAsS$	单斜	5.9~6.2	5.5~6
透锂长石		$LiAlSi_4O_{10}$	单斜	2.412~2.422	6.5
透闪石		$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH, F)_2$	单斜	3.0	5~6
透辉石		$CaMgSi_2O_6$	单斜	3.22~3.38	5.5~6.5
透视石		$Cu_6Si_6O_{18} \cdot 6H_2O$	三角	3.5	5
钴华		$(Co, Ni)_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$	单斜	3.06	1.5~2.5
钼铁矿		$(Fe, Mn)(Ta, Nb)_2O_6$	斜方	6.5~8.20	6
钼酸铅矿		$PbMoO_4$	四方	6.7~7.0	2.5~3.0
钾盐		KCl	立方	1.99	2
钾泻盐	钾盐镁矾	$KMg(SO_4)Cl \cdot 3H_2O$	单斜	2.15	2.5~3
钾石盐		$KCl + NaCl$			
钾硝石	火硝, 硝石	KNO_3	斜方	2.1~2.2	2
铁橄榄石		Fe_2SiO_4	斜方	4.392	6.5
铁白云石		$Ca(Fe, Mg, Mn)(CO_3)_2$	三角	2.8~3.1	3.5~4
铁尖晶石		$FeAl_2O_4$	立方	4.40	7.5~8
铋华		$Bi_2O_3 \cdot nH_2O$	三角	4.63	1~2
铌铁矿		$(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_3$	斜方	5.26~7.30	6
氧化钛矿		TiO_2	斜方	4.08~4.20	5.5~6
氧化钍矿		ThO_2	立方	9.7	6.5
氧化镍矿		NiO	立方	6.898	5.5
钽铁矿		$FeTa_2O_6$	四方	7.9	6~6.5
钨钙矿		$Ca(Mo, W)O_4$	四方	4.21~4.25	3.5~4
顽火石	顽辉石	$MgSiO_3$ 或 $(Mg, Fe)SiO_3$	斜方	3.209	5~6
粉红磷铁矿		$Fe^{3+}(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	斜方	2.90	3.5~4.5
彩钼铅矿		$PbMoO_4$	四方	6.5~7.0	2.75~3
烧绿石	黄绿石	$Na \cdot CaNb_2O_6F$	立方	4.2~4.36	5.0~5.5
高岭土	瓷土	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	单斜	2.4~2.60	2.0~2.5
高岭石		$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	三斜	2.61~2.68	2~2.5

十一画

淡红银矿		Ag_3AsS_3	三角	5.57	2~2.5
粗苏打		$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	斜方	2.255	1~1.5
密陀僧	黄丹	PbO	四方	9.14	2
蓝青石		$Al_3(Mg, Fe)_2Si_5AlO_{18}$	斜方	2.53~2.78	7
菱铁矿		$FeCO_3$	三角	3.96	4~4.5
菱锌矿		$ZnCO_3$	三角	4.42~4.44	4~4.5
菱锰矿		$MnCO_3$	三角	3.70	3.5~4
菱镁矿		$MgCO_3$	三角	2.98~3.44	3.5~4.5
菱锶矿		$SrCO_3$	斜方	3.72	3.5
菱方沸石		$(Ca, Na)_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$	三角	2.05~2.10	4.5
黄锑矿		$Sb_2O_4(?)$	斜方(?)	6.64	4~5
黄铁矿	硫铁矿	FeS_2	立方	5.018	6~6.5
黄铜矿		$CuFeS_2$	四方	4.1~4.3	3.5~4
黄钾铁矿		$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	三角	2.91~3.26	2.5~3.5

续表

名 称	别 名	主要物质的化学成分	结晶形式	相对密度	硬 度
黄锡矿		Cu_2FeSn_4	四方	4.3~4.5	4
黄晶		$\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH}, \text{F})_2$	斜方	3.49~3.57	8
硅线石		Al_2OSO_4	斜方	3.23~3.27	6.5~7.5
硅镍矿		$(\text{Ni}, \text{Mg})_6(\text{OH})_6(\text{Si}_4\text{O}_{11}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	单斜	2.27~2.87	2~3
硅酸钍矿		ThSiO_4	四方	5.2~5.4	4.5~5
硅灰石		CaSiO_3	三斜	2.87~3.09	4.5~5
硅锌矿		Zn_2SiO_4	三角	3.9~4.1	5.5
硅铍矿		Be_2SiO_4	三角	2.98	7.5
硅镁石		$\text{Mg}(\text{OH}, \text{F})_2 \cdot 3\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	斜方	3.2~3.32	6
硅钙硼石		$\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$	单斜	2.96~3.00	5~5.3
硅孔雀石		$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	斜方	约 2.4	2
硅铍矿		$\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$	斜方	2.6	6
硅酸钡铀矿		$\text{BaTi}(\text{SiO}_3)_3$	三角	3.65	6~6.5
铝土矿	铁铝氧石	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	单斜	2.0~2.6	1~3
		$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	斜方		
铜蓝	靛铜矿	CuS 或 $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}$	六方	4.6~4.76	1.5~2
铜盐	氯化亚铜矿	CuCl	立方	4.136	2.5
铜铅矿		$\text{Cu}_2\text{Pb}_5(\text{SO}_4)_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_6$	斜方	5.75~5.77	2.5~3
铬铁矿		FeCr_2O_4	立方	4.5~5.1	5.5
铬铅矿	铬黄	PbCrO_4	单斜	5.96~6.02	2.5~3
铝方柱石		$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	四方	3.038	5~6
绿柱石	绿玉、绿宝石	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	六方	2.66~2.83	7.5~8
绿泥石		$(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_{12}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$	单斜	2.6~3.3	2~3
绿帘石		$\text{CaFe}^{3+}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$	单斜	3.38~3.49	6
绿松石	甸子	$\text{Cu}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	三斜	3.6~3.2	4.5~6
蛋白石		$\text{SiO}_2 \cdot n\text{rho}$	无定形	1.73~2.16	约 6

十二画

插晶菱沸石		$(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	三角	约 2.1	4.5
葡萄石		$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	斜方	2.90~2.95	6~6.5
斑铜矿		Cu_4FeS_4	立方	4.9~5.4	3
硬锰矿		$\text{BaMn}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_{16}(\text{OH})_4$	斜方	4.71	5~6
硬石膏	无水石膏	CaSO_4	斜方	2.98	3.5
硬玉		$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	斜方	3.24~3.43	6
硬绿泥石		$(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})_2(\text{AlFe}^{3+})\text{Al}_3\text{O}_2 \cdot \text{SiO}_4(\text{OH})_4$	斜方, 三斜	3.51~3.80	6.5
硬硼钙石		$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	斜方	2.42~2.43	4.5
硫铜矿		CdS	六方	4.9	3~3.5
硫砷铜矿		Cu_3AsS_2	斜方	4.4~4.5	3
硫锰矿		MnS	立方	4.050	3.5~4
硫酸镁石	硫镁矾矿	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	单斜	2.571	3.5
硫酸钾石		$3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	三方	2.7	2.5~3
硫酸铅矿	铅矾	PbSO_4	斜方	6.37~6.39	2.5~3
硫酸铅矿		$\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}$	斜方	6.92	2~2.5
硫酸钾石	单钾芒硝	K_2SO_4	斜方	2.663	
硫锑铅矿		$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	单斜	6.0~6.2	2.5~3
硫铜铋矿		CuBiS_2	斜方	6.38	2
硫砷铜矿		Cu_3AsS_4	斜方	4.4~4.5	3
硫镍铁矿	镍黄铁矿	$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$	立方	4.6~5.0	3.5~4

续表

名 称	别 名	主要物质的化学成分	结晶形式	相对密度	硬 度	
硫铈铜银矿	钨锰铁矿	$(Ag, Cu)_{10}Sb_2S_{11}$	单斜	6.0~6.2	2~3	
晶质铈矿		含铈、钍和铅等氧化物	立方	6.62~10.95	5~6	
黑云母		$K(Mg, Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH, F)_2$	单斜	2.7~3.3	2.5~3	
黑钨矿		$(Fe, Mn)WO_4$	单斜	7.12~7.51	4~4.5	
黑铜矿		CuO	单斜	5.8~6.4	3.5~4.0	
黑锰矿		Mn_3O_4	四方	4.83~4.85	5.5	
锂云母		磷云母, 红云母	$KLi[Al(OH, F)_2][Al(SiO_3)_3]$	单斜	2.8~3.0	2.5~3.0
锂辉石		$LiAlSi_2O_5$	单斜	3.03~3.22	6.5~7	
锌铁矿		锌铁尖晶石	$ZnFe_2^{3+}O_4$	立方	5.07~5.34	5.5~6.5
锐钛矿		TiO_2	四方	3.90	5.5~6	
锌矾	皓矾	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	斜方	1.798	2~2.5	
铋华		Sb_2O_3	斜方	5.76	2.5~3	
铋硫铋矿		$NiSbS$	立方	6.61~6.69	5~5.5	
铋钼矿		$Sb(Ta, Cb)O_4$	斜方	5.7~7.5	5.5	
铋铁铁矿		$Fe_6Ti_6Sb_2O_{23}(?)$	斜方	4.53	5	
滑石		$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ 或 $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	单斜	2.58~2.83	1	
氯汞矿	鸡冠石, 雄精	Hg_4OCl_2	立方	8.4	2.5	
雄黄		AsS 或 As_2S_2	单斜	3.56	1.5~2.0	
辉钴矿		$CoAsS$	立方	6.33	5.5	
辉钼矿		MoS_2	六方	4.62~4.73	1~1.5	
辉铋矿		Bi_2S_3	斜方	6.75~6.81	2	
辉银矿		Ag_2S	立方	7.2~7.4	2~2.5	
辉绿岩		含 SiO_2 , Al_2O_3 和 FeO		2.95~3.05	7~8	
辉铋矿		闪铋矿	Sb_2S_3	斜方	4.61~4.65	2
辉铜矿			Cu_2S	斜方	5.5~5.8	2.5~3
辉石			$(Ca, Mg, Fe, Fe^{3+}, Ti, Al)_2(Si, Al)_2O_6$	单斜	3.23~3.52	5.5~6
辉铬铁砂	陨硫铬铁	Cr_2FeS_4	立方	2.80~2.82	?	
辉锰矿		Mn_3O_4	立方	4.72~4.86	5.0~6.0	
十三画						
溴银矿	月石	$AgBr$	立方	6.47	2.5	
蓝铁矿		$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	单斜	2.67~2.69	1.5~2	
蓝铜矿		$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$	单斜	3.77	3.5~4	
蓝晶石		Al_2OSiO_4	三斜	3.53~3.65	5.5~7	
蓝柱石		$BeAlSiO_4(OH)$	单斜	3.0~3.1	7.5	
蓝方石		$(Na, Ca)_{4-8}Al_6Si_6O_{24}(SO_4, S)_{1-2}$	立方	2.44~2.50	5.5~6	
蒙脱石		$Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$	单斜	2.5~2.6	1.5	
碘银矿		AgI	六方	5.69	1.5	
硼砂		$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	单斜	1.715	2~2.5	
硼铍石		$Be_2(OH)(BO_3)$	斜方	2.36	7.5	
硼砂矿		$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	单斜	1.908	2.5	
锡石		SnO_2	四方	6.99	6~7	
锰柘榴石		$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	立方	4.190	6~7.5	
铈冰晶石		$Na_3Al_3F_{14}$	四方	3.00	3.5~4	
十四画						
榍石		$CaTiSiO_4(O, OH, F)$	单斜	3.45~3.55	5	
碳酸铈矿		$SrCO_3$	斜方	3.6~3.8	3.5~4.0	

续表

名 称	别 名	主要物质的化学成分	结晶形式	相对密度	硬 度
碳硅石	沼铁矿	SiC	六方	3.218	9.5
碳酸芒硝		$\text{Na}_{22}\text{K}(\text{SO}_4)_9(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$	六方	2.562	3~3.5
磁铁矿		Fe_3O_4	立方	5.175	5.5~6.5
磁黄铁矿		$\text{Fe}_{1-0.2}\text{S}$	六方	4.58~4.65	3.5~4.5
雄黄		As_2S_3	单斜	3.49	1.5~2
镁橄榄石		Mg_2SiO_4	斜方	3.222	7
铁闪石		$(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	单斜	3.2~3.5	5~6
铁钛矿		MgTiO_3	三角	4.05	5~6
铁铝榴石		$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	立方	3.582	6~7.5
褐铁矿		$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		3.6~4.0	5.0~5.5
褐锰矿		Mn_2O_3	四方	4.75~4.82	6.0~6.5
碲银矿		AgTe		7.510	3~3.5
碲银矿		Ag_2Te	单斜, <149.5℃ 立方, >149.5℃	8.24~8.45	2~3
碲金银矿		$(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}_2$	单斜	8.161	1.5~2
碲铋矿		Bi_2Te_3	三角	7.800~7.830	1.5~2
碲铅矿		PbTe	立方	8.15	3

十五画以上

镍黄铁矿	打火石	$(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}$ 或 $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$	立方	4.6~5.0	3.5~4.0
橄榄石		$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$	斜方	3.22~4.39	6.5~7
橄榄铜矿		$\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$	斜方	3.9~4.5	3
墨晶		见石英			
钨铁矿		FeWO_4	单斜	7.51	4~4.5
钨锰矿		MnWO_4	单斜	7.12	4~4.5
钨酸铅矿		PbWO_4	单斜	8.46	2.5~3
钨酸铅矿		PbWO_4	四方	7.9~8.4	2.5~3
燧石		SiO_2			
蔷薇辉石		$(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca})\text{SiO}_2$	三角	3.70	3.5~4
霓石		$\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$	单斜	3.55~3.60	6
膨润土	斑脱岩	蒙脱石族粘土, 含 SiO_2 和 Al_2O_3 分钙质与钠质两类		2.4~2.8	
磷灰石	红云母	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$	六方	3.1~3.35	5
磷红石		LiAlPO_4F	三斜	2.98~3.15	6
磷矾石		$(\text{Li}, \text{Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{F}, \text{OH})$	三斜	3.0~3.1	5.5~6
磷酸钠铍石		$\text{NaBe}(\text{PO}_4)$	单斜	2.81	5.5~6
磷酸钙石		$\text{CaBe}(\text{PO}_4)(\text{F}, \text{OH})$	单斜	2.95~3.01	5~5.5
磷锌矿		$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	斜方	3.0~3.1	3.25
磷镁石		$\text{Mg}_2(\text{PO}_4)\text{F}$	单斜	3.15	5~5.5
磷钠铵石		$\text{Na}(\text{NH}_4)\text{H}(\text{PO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	三斜	1.615	2
黝铜矿		$(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	立方	4.6~5.1	3~4.5
黝帘石		$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$	斜方	3.15~3.365	6
黝方石		$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$	立方	2.30~2.40	5.5
螺旋硫银矿		AgS	斜方	7.2~7.3	2~2.5
霞石		$\text{Na}_2\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$	六方	2.56~2.665	5.5~6
赛黄晶		$\text{CaSi}_2\text{B}_2\text{O}_6$	斜方	3.0	7
磷云母		$\text{K}_2(\text{Li}, \text{Al})_5\text{Si}_6\text{Al}_{1-7}\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$	单斜	2.80~2.90	2.5~4
磷石英		SiO_2	斜方	2.27	7

19.3 热化学、热力学和平衡常数数据

19.3.1 热容

表 19.3.1.1 水的热容

1. 水(A)							
t	$C_{\text{饱和}}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	c_p $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	t	$C_{\text{饱和}}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	c_p $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	t	$C_{\text{饱和}}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
0	75.993	75.985	35	75.277	75.273	70	75.426
5	75.714	75.706	40	75.283	75.280	75	75.532
10	75.532	75.525	45	75.298	75.295	80	75.594
15	75.417	75.410	50	75.320	75.318	85	75.667
20	75.345	75.339	55	75.350	75.348	90	75.746
25	75.303	75.298	60	75.385	75.385	95	75.835
30	75.282	75.278	65	75.428	75.428	100	75.934

2. 水(B)

在不同压力和温度下液态水的定压比热容 $c_p^{(l)}$ ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

压力 (10^5Pa)	温 度, t								
	0	20	50	100	150	200	250	300	350
1	4.217	4.182	4.181						
5	4.215	4.181	4.180	4.215	4.310				
10	4.212	4.179	4.179	4.214	4.308				
50	4.191	4.166	4.170	4.205	4.296	4.477	4.855	3.299	
100	4.165	4.151	4.158	4.194	4.281	4.450	4.791	5.703	4.042
150	4.141	4.137	4.148	4.183	4.266	4.425	4.735	5.495	8.863
200	4.117	4.123	4.137	4.173	4.252	4.402	4.685	5.332	8.103
250	4.095	4.109	4.127	4.163	4.239	4.379	4.639	5.201	7.017
300	4.073	4.097	4.117	4.153	4.226	4.358	4.598	5.091	6.451
350	4.052	4.084	4.107	4.144	4.214	4.338	4.560	4.999	6.084
400	4.032	4.073	4.098	4.135	4.202	4.319	4.525	4.919	5.820
450	4.013	4.062	4.089	4.126	4.179	4.301	4.493	4.848	5.616
500	3.994	4.051	4.081	4.117	4.179	4.284	4.463	4.786	5.451
600	3.957	4.032	4.064	4.100	4.157	4.252	4.410	4.681	5.200
700	3.920	4.014	4.049	4.084	4.137	4.222	4.362	4.595	5.014
800	3.883	3.997	4.035	4.068	4.117	4.195	4.320	4.523	4.871
900	3.844	3.982	4.022	4.054	4.099	4.169	4.282	4.462	4.757
1000	3.800	3.968	4.010	4.039	4.081	4.145	4.284	4.410	4.663

表 19.3.1.2 常压下水的定压热容

 $C_{p,m}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

T, K	73.15	173.15	195.15	241.25	252.35	262.15	265.05	268.85	270.95
$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	12.2	24.8	34.9	33.54	35.16	36.61	36.87	37.57	37.79

表 19.3.1.3 常压下水蒸气的定压热容

T, K	$C_{p,m}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T, K	$C_{p,m}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T, K	$C_{p,m}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	T, K	$C_{p,m}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
383.15	36.2	433.15	35.4	493.15	35.4	623.15	36.5
393.15	35.9	443.15	35.3	513.15	35.5	673.15	36.9
403.15	35.8	453.15	35.3	533.15	35.7	723.15	37.5
413.15	35.6	463.15	35.3	553.15	35.8	773.15	38.1
423.15	35.5	473.15	35.4	573.15	35.9		

表 19.3.1.4 不同压力下空气的定压热容及热容比

表中每栏上面的数字为定压热容 $C_{p,m}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$, 下面的数字为热容比 $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$

ρ, Pa T, K	1.01×10^4	1.01×10^5	1.01×10^6	4.05×10^5	1.01×10^7	ρ, Pa T, K	1.01×10^4	1.01×10^5	1.01×10^6	4.05×10^5	1.01×10^7
100	29.10 1.404	29.79	39.97			1500	1.336 35.66	1.336 35.66	1.326 35.67	1.339 35.70	1.342 35.77
200	29.05 1.402	29.15 1.406	30.29 1.449	35.39 1.642	50.54 2.138	2000	1.304 40.23	1.304 38.76	1.304 38.35	1.305 38.32	1.306 38.29
300	29.11 1.400	29.15 1.402	29.55 1.418	30.95 1.472	33.64 1.571	2500	1.266 66.64	1.274 48.91	1.278 43.12	1.279 41.80	1.281 41.33
500	29.82 1.387	29.83 1.387	29.95 1.392	30.36 1.407	31.09 1.432	3000	1.190 1.178	1.227 82.8	1.247 55.91	1.253 49.10	1.257 46.58
1000	33.08 33.08	33.08	33.12	33.20	33.36			1.185	1.212	1.226	1.234

表 19.3.1.5 不同压力下氧气的定压热容及热容比

表中每栏上面的数字为定压热容 $C_{p,m}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$, 下面的数字为热容比 $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$

ρ, Pa T, K	1.01×10^4	1.01×10^5	1.01×10^6	1.01×10^7	ρ, Pa T, K	1.01×10^4	1.01×10^5	1.01×10^6	1.01×10^7
20	20.79 1.667				200	1.487 27.27	1.488 27.29	1.500 27.40	1.579 28.38
40	20.79 1.666	21.32 1.700	28.79 2.205		300	1.439 28.84	1.439 28.85	1.444 28.90	1.479 29.32
60	20.91 1.658	21.15 1.672	23.11 1.804	32.09 2.256	400	1.405 29.8	1.405 29.19	1.406 29.22	1.417 29.42
80	21.54 1.628	21.66 1.634	22.64 1.694	29.63 2.066	500	1.398 29.16	1.398 29.26	1.398 29.28	1.403 29.40
100	22.57 1.583	22.63 1.587	23.20 1.617	27.40 1.844	600	1.397 29.32	1.397 29.32	1.397 29.34	1.398 29.40
150	25.38 25.38	25.41	25.63	27.38		1.396	1.396	1.396	1.396

表 19.3.1.6 无机气体的热容比

$$\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$$

化学式	$t, ^\circ\text{C}$	p, Pa	γ	化学式	$t, ^\circ\text{C}$	p, Pa	γ
Ar	-180	101325	1.76	H ₂	-181	101325	1.597
	0~100	101325	1.67		-76	101325	1.453
	15	101325	1.668		0		1.410
Br ₂	20~350	30397.5	1.32		15	101325	1.410
CCl ₄	20	10132.5	1.13		100		1.404
CCl ₂ F ₂	25	101325	1.256		400		1.387
(CN ₂)	15	101325	1.256		1000		1.358
CO	-180	101325	1.41		2000		1.318
CO ₂	-75	101325	1.37	HBr	11~100	30397.5~151987.5	1.42
	0	101325	1.310		20	101325	1.42
	15	101325	1.304		65	101325	1.31
	100	101325	1.281	HCN	140	101325	1.28
	400	101325	1.235	HCl	210	101325	1.24
	1000	101325	1.195		15	101325	1.41
	2000	101325	1.171	HI	100	101325	1.40
CS ₂	99.7	饱和蒸气	1.63	H ₂ O	20~100	101325	1.40
	100	101325	1.21		100	101325	1.324
Cl ₂	15	101325	1.355		200	101325	1.310
	16	50662.5	1.34		400	101325	1.301

续表

化学式	$t, ^\circ\text{C}$	p, Pa	γ	化学式	$t, ^\circ\text{C}$	p, Pa	γ
H_2S	700	101325	1.282	P	100	101325	1.399
	1000	101325	1.252		200	101325	1.397
	1400	101325	1.206		400	101325	1.394
	2000	101325	1.155		300	101325	1.17
	2300	101325	1.146		15	101325	1.29
	-57	101325	1.29	SO_2	20	50662.5	1.27
	-45	101325	1.30		20	253312.5	1.35
	15	101325	1.32	SiCl_4	14	15198.75	1.13
	18	50662.5	1.32	Xe	19	101325	1.66
He	-180	101325	1.660	空气	-118	101325	1.415
Hg	360	50662.5~101325	1.67		-79.4	2.5331×10^6	1.57
I_2	185	101325	1.30		-79.4	7.5994×10^6	2.00
K	850	101325	1.77		-79.4	1.2666×10^7	2.40
Kr	19	101325	1.68		-79.4	1.7732×10^7	2.41
N_2	-181	101325	1.47		-78	101325	1.408
	15	101325	1.404		0	101325	1.403
NI_3	15	101325	1.310		0	2.5331×10^6	1.47
	15	354637.5	1.41		0	7.5994×10^6	1.59
NO	-80	101325	1.38		0	1.2666×10^7	1.69
	-45	101325	1.39		0	1.7732×10^7	1.78
	15	101325	1.400		17	101325	1.403
N_2O	-70	101325	1.34		100	101325	1.401
	-30	101325	1.31		200	101325	1.398
	15	101325	1.303		400	101325	1.393
	100	101325	1.28		600	101325	1.385
Na	750~920	101325	1.68		800	101325	1.376
Ne	19	101325	1.64		925	101325	1.36
O_2	-181	101325	1.45		1000	101325	1.365
	-76	101325	1.415		1400	101325	1.341
	15	101325	1.401		10000	101325	1.088

表 19.3.1.7 无机物(气体)恒压(比)热容 $C_p^\ominus = a + bT + cT^2$ 中 a, b, c 的数值

物质	a	$b \times 10^2$	$c \times 10^6$	温度范围, K	物质	a	$b \times 10^2$	$c \times 10^6$	温度范围, K
BCl_3	43.772	77.661	-41.914	298~1000	H_2O_2	30.937	49.718	-16.682	298~1500
Ba	21.374	-2.197	1.8232	298~1500	H_2S	26.715	23.866	-5.063	298~1500
Br_2	35.2410	4.0748	-1.4874	300~1500	N_2	27.016	5.812	-0.289	300~1500
$(\text{CN})_2$	41.388	60.601	-25.970	291~1000	NH_3	24.77	37.501	-7.381	300~800
CO	26.5366	7.6831	-1.1719	300~1500	NO	26.944	8.657	-1.761	300~1500
CO_2	26.748	42.258	-14.247	300~1500	N_2O	27.317	43.995	-14.941	298~1500
CS_2	36.851	36.660	-14.004	298~1500	O_2	25.594	13.251	-4.205	273~1500
Cl_2	31.6959	10.1437	-4.0376	300~1500	PCl_3	60.893	47.425	-26.249	298~1000
F_2	31.761	0.0790	6.9401	298~1500	PCl_5	99.691	57.436	-24.227	298~1500
H_2	29.092	-0.820	1.9903	300~1500	PH_3	19.765	62.922	-18.352	298~1500
HBr	27.766	3.367	0.8937	298~1500	SO_2	29.058	41.88	-15.874	300~1500
HCl	28.167	1.8096	1.5468	300~1500	SO_3	29.636	83.920	-29.186	298~1500
HF	29.433	-1.720	2.3942	298~1500	SiCl_4	73.850	70.405	-37.566	298~1000
HI	27.960	2.993	1.2705	298~1500	SnCl_4	88.287	43.712	-25.337	298~1000
H_2O	30.204	9.933	1.117	298~1500	空气	27.434	6.180	-0.8987	273~3700
物质	a	b	c'	c	温度范围, $C_p^\ominus = a + b \cdot 10^{-3}T + c' + 10^6 T^{-2} + c \cdot 10^{-6} T^2$				
COS	52.082	5.489	-1.184		298~2000				
COCl_2	65.019	18.159	-1.113	-4.979	298~2000				
N_2H_4	64.735	29.455	-1.933		298~1500				

注: $C_p, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 对稀薄气体, 298.15~3000K 范围内 C_p 约为 $20.79 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

表 19.3.1.8 某些低压气态(理想气体)有机化合物的恒压热容 $C_p^\ominus(T)$ (适用温度范围 298.15~1000K)

名 称			$C_p^\ominus = A + BT + CT^2 + DT^3, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$				标明温度下的 C_p^\ominus	
分子式	英 文	中 文	A	B	C	D	500K	1000K
CCl_4	carbon-tetrachloride	四氯化碳	40.671	204.727E-03	-226.877E-06	883.828E-10	97.40	106.78
CHCl_3	chloroform	三氯甲烷	23.975	189.180E-03	-183.983E-06	665.423E-10	80.92	95.65
CH_2O	formaldehyde	甲醛	26.386	184.757E-04	478.984E-07	-308.524E-10	43.76	61.97
CH_2O_2	formic Acid	甲酸	11.702	135.670E-03	-840.733E-07	201.656E-10	61.17	83.47
CH_3Cl	chloromethane	一氯甲烷	13.728	102.299E-03	-406.015E-07	344.201E-11	55.19	78.91
CH_4	methane	甲烷	25.360	168.678E-04	713.121E-07	-408.371E-10	46.53	72.80
CH_4O	methanol	甲醇	21.137	708.435E-04	258.596E-07	-284.968E-10	59.50	89.45
CH_4S	methanethiol	甲硫醇	19.685	116.273E-03	-482.834E-07	634.253E-11	66.57	94.06
CH_5N	methylamine	甲胺	16.086	121.420E-03	-228.216E-07	-906.924E-11	70.00	105.69
C_2Cl_4	tetrachloroethene	四氯乙烷	46.037	224.928E-03	-228.697E-06	836.549E-10	111.80	125.81
C_2F_4	tetrafluoroethene	四氟乙烷	28.869	228.417E-03	-204.568E-06	682.159E-10	100.46	120.88
C_2N_2	cyanogen	氰	35.559	940.438E-04	-837.009E-07	305.269E-10	65.48	76.36
C_2HCl_3	trichloroethene	三氯乙烷	29.417	228.848E-03	-218.112E-06	777.596E-10	99.08	117.82
C_2H_2	acetylene(ethyne)	乙炔	15.812	128.152E-03	-127.846E-06	505.888E-10	54.27	66.61
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	1,1-dichloroethene	1,1-二氯乙烷	14.834	230.681E-03	-208.970E-06	734.878E-10	87.15	109.96
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	chloroethene	氯乙烯	5.843	201.610E-03	-153.134E-06	47.010E-10	74.35	101.80
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	1,1,2-trichloroethane	1,1,2-三氯乙烷	18.491	309.570E-03	-272.542E-06	927.467E-10	116.82	148.20
$\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}$	acetyl chloride	乙酰氯	24.996	170.962E-03	-985.039E-07	221.861E-10	88.66	119.66
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	acetonitrile	乙腈	20.460	119.541E-03	-449.278E-07	321.319E-11	69.41	98.32
C_2H_4	ethylene	乙烯	3.798	156.498E-03	-834.666E-07	175.615E-10	63.43	94.43
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	1,1-dichloroethane	1,1-二氯乙烷	12.458	269.383E-03	-204.849E-06	629.818E-10	103.85	139.95
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	1,2-dichloroethane	1,2-二氯乙烷	26.258	216.397E-03	-145.335E-06	407.630E-10	103.34	138.07
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	ethylene oxide	环氧乙烷	-7.520	222.062E-03	-125.595E-06	259.182E-10	75.44	114.93
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	acetaldehyde	乙醛	15.455	144.499E-03	-432.500E-07	-398.346E-11	76.44	112.80
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	acetic acid	乙酸	4.828	254.680E-03	-175.255E-06	495.093E-10	94.56	133.85
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	methyl formate	甲酸甲酯	5.286	251.818E-03	-169.423E-06	460.658E-10	94.56	133.89
C_2H_6	ethane	乙烷	8.181	161.465E-03	-400.710E-07	-694.209E-11	78.07	122.72
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	methyl ether	甲醚	20.069	161.251E-03	-216.179E-07	-184.414E-10	93.01	141.38
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	ethyl alcohol	乙醇	6.296	231.501E-03	-118.558E-06	222.183E-10	95.27	141.54
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	ethylene glycol	乙二醇	29.227	287.872E-03	-224.543E-06	738.350E-10	125.94	166.26
$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	ethylamine	乙胺	3.680	274.960E-03	-158.260E-06	380.878E-10	106.44	158.49
$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$	dimethylamine	二甲胺	-0.176	269.391E-03	-132.913E-06	234.107E-10	104.31	159.79
$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	acrylonitrile	丙烯腈	10.677	220.643E-03	-156.498E-06	460.366E-10	87.65	120.83
C_3H_4	allene(propadiene)	丙二烯	6.564	216.773E-03	-150.386E-06	-42.165E-10	82.93	117.15
C_3H_4	propyne (methylacetylene)	丙炔	14.693	186.305E-03	-117.278E-06	322.352E-10	82.59	115.94
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	acrylic acid	丙烯酸	1.732	318.846E-03	-235.099E-06	697.557E-10	111.13	155.31
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$	propionitrile	丙腈	15.383	224.380E-03	-109.972E-06	195.497E-10	102.59	149.37
C_3H_6	propene	丙烯	5.084	225.639E-03	-999.265E-07	133.106E-10	94.64	144.18
C_3H_4	cyclopropane	环丙烷	-30.262	357.205E-03	-251.383E-06	724.836E-10	94.77	144.07
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	propylene-oxide	环氧丙烷	-7.868	322.817E-03	-194.979E-06	464.550E-10	110.71	166.48
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	allyl-alcohol	丙烯醇	-1.113	314.436E-03	-203.091E-06	532.205E-10	112.09	163.43
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	propionaldehyde	丙醛	11.704	261.249E-03	-129.938E-06	212.773E-10	112.51	164.31
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	acetone	丙酮	13.962	226.467E-03	-746.719E-07	-207.552E-11	108.32	163.80
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	1-nitropropane	1-硝基丙烷	-2.559	423.170E-03	-261.374E-06	626.805E-10	151.63	222.00
C_2H_6	propane	丙烷	-5.338	310.239E-03	-164.640E-06	346.908E-10	113.05	175.02
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	methyl ethyl ether	甲乙醚	23.950	236.162E-03	-473.294E-07	-197.175E-10	127.74	193.22
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	propyl alcohol	丙醇	8.918	301.194E-03	-137.499E-06	194.468E-10	127.65	192.17

续表

名 称			$C_p^\ominus = A + BT + CT^2 + DT^3, J/(mol \cdot K)$				标明温度下的 C_p^\ominus	
分子式	英 文	中 文	A	B	C	D	500K	1000K
C_3H_8O	isopropyl alcohol	异丙醇	-7.267	394.171E-03	-265.379E-06	743.497E-10	133.43	195.89
C_4H_4O	furan	呋喃	-35.511	431.914E-03	-345.276E-06	107.408E-09	107.65	158.53
C_4H_4S	thiophene	噻吩	-29.743	443.671E-03	-369.782E-06	121.336E-09	114.93	165.44
C_4H_6	1,2-butadiene	1,2-丁二烯	9.802	280.048E-03	-159.682E-06	372.564E-10	114.60	167.44
C_4H_6	1,3-butadiene	1,3-丁二烯	-16.316	413.467E-03	-342.515E-06	114.985E-09	119.33	169.54
$C_4H_6O_3$	acetic anhydride	乙酸酐	-23.343	512.289E-03	-368.765E-06	106.044E-09	153.89	226.40
C_4H_7N	butyronitrile	丁腈	15.190	320.432E-03	-163.770E-06	298.503E-10	138.28	201.75
C_4H_7N	isobutyronitrile	异丁腈	6.125	363.954E-03	-222.024E-06	544.297E-10	139.45	202.51
C_4H_8	1-butene	1-丁烯	-4.020	357.669E-03	-205.849E-06	480.532E-10	129.41	195.39
C_4H_8O	butyraldehyde	丁醛	14.060	345.465E-03	-172.230E-06	288.897E-10	147.28	216.31
$C_4H_8O_2$	ethyl acetate	乙酸乙酯	24.673	328.226E-03	-984.119E-07	-203.815E-10	161.92	234.51
C_4H_{10}	butane	丁烷	-1.779	386.961E-03	-193.255E-06	348.326E-10	147.86	226.86
C_4H_{10}	2-methylpropane (isobutane)	2-甲基丙烷	-10.853	430.534E-03	-251.592E-06	594.546E-10	149.03	227.61
$C_4H_{10}O$	ethyl ether	乙醚	22.326	334.159E-03	-105.951E-06	-590.446E-11	162.21	244.81
$C_4H_{10}O$	butyl alcohol	(正)-乙醇	7.913	396.635E-03	-192.657E-06	317.390E-10	162.17	243.76
$C_4H_{10}O$	sec-butyl alcohol	仲-丁醇	5.811	427.228E-03	-240.743E-06	528.941E-10	166.10	245.27
$C_4H_{10}O$	tert-butyl alcohol	叔-丁醇	-4.603	481.244E-03	-312.281E-06	830.984E-10	168.49	247.53
$C_4H_{11}N$	diethylamine	二乙胺	2.022	442.751E-03	-218.267E-06	365.732E-10	173.59	263.22
C_5H_5N	pyridine	吡啶	-39.779	492.373E-03	-355.694E-06	100.437E-09	130.16	197.36
C_5H_8	1,2-pentadiene	1,2-戊二烯	2.482	424.383E-03	-290.081E-06	841.821E-10	152.72	220.92
C_5H_8	1,3-pentadiene, cis	1,3-戊二烯-顺	26.856	510.825E-03	-383.568E-06	118.060E-09	147.70	218.40
C_5H_8	1,3-pentadiene, trans	1,3-戊二烯-反	-8.231	467.939E-03	-343.431E-06	103.813E-09	153.13	220.08
C_5H_8	1,4-pentadiene	1,4-戊二烯	-0.440	437.981E-03	-310.972E-06	939.643E-10	152.72	220.50
C_5H_8	2,3-pentadiene	2,3-戊二烯	12.498	346.783E-03	-175.121E-06	334.017E-10	146.44	217.57
C_5H_8	3-methyl-1,2-butadiene	3-甲基-1,2-丁二烯	12.355	372.891E-03	-219.865E-06	538.732E-10	150.62	219.24
C_5H_8	2-methyl-1,3-butadiene	2-甲基-1,3-丁二烯	15.114	514.046E-03	-416.178E-06	138.700E-09	155.23	221.33
C_5H_8	1-pentyne	1-戊炔	16.146	360.962E-03	-206.238E-06	474.131E-10	151.04	218.40
C_5H_8	cyclopentene	环戊烯	-38.987	446.266E-03	-225.756E-06	356.192E-10	132.30	217.32
C_5H_{10}	cyclopentane	环戊烷	-55.982	551.995E-03	-308.382E-06	625.759E-10	150.92	250.37
C_5H_{12}	pentane	戊烷	-3.411	485.009E-03	-251.940E-06	486.767E-10	182.34	278.45
$C_5H_{12}O$	methyl-tert-butyl ether	甲基特丁基醚	4.460	504.549E-03	-246.956E-06	372.694E-10	199.58	299.83
$C_5H_{12}O$	pentyl alcohol	戊醇	6.907	492.080E-03	-247.827E-06	440.366E-10	196.69	295.35
$C_5H_{12}O$	tert-pentyl alcohol	叔-戊醇	-9.454	564.087E-03	-328.532E-06	721.782E-10	199.49	298.74
C_6Cl_6	hexachlorobenzene	全氯苯	54.379	543.878E-03	-515.594E-06	178.356E-09	219.74	260.83
$C_6H_4Cl_2$	o-dichlorobenzene	邻-二氯苯	-14.298	550.447E-03	-451.286E-06	142.863E-09	166.06	227.69
$C_6H_4Cl_2$	m-dichlorobenzene	间-二氯苯	-13.602	548.983E-03	-450.282E-06	142.670E-09	166.27	227.69
$C_6H_4Cl_2$	p-dichlorobenzene	对-二氯苯	-14.351	553.209E-03	-455.680E-06	144.746E-09	166.52	227.86
C_6H_5Br	bromobenzene	溴苯	-28.314	532.581E-03	-404.723E-06	119.696E-09	151.88	219.24
C_6H_5Cl	chlorobenzene	氯苯	-31.032	549.485E-03	-430.534E-06	131.700E-09	152.67	219.58
C_6H_6	benzene	苯	-43.781	523.293E-03	-376.267E-06	106.613E-09	137.24	209.87
C_6H_6O	phenol	苯酚	-35.833	597.810E-03	-482.415E-06	152.572E-09	161.67	232.17
C_6H_7N	aniline	苯胺	-40.502	637.935E-03	-513.084E-06	163.310E-09	170.75	247.61
C_6H_{10}	cyclohexene	环己烯	-58.718	677.348E-03	-469.319E-06	129.403E-09	178.99	278.74
$C_6H_{10}O$	cyclohexanone	环己酮	-37.787	553.543E-03	-195.280E-06	-152.337E-10	188.28	305.43
C_6H_{12}	1-hexene	1-己烯	-1.757	530.531E-03	-290.131E-06	605.634E-10	198.61	299.32
C_6H_{12}	cyclohexane	环己烷	-55.308	617.600E-03	-261.458E-06	159.854E-10	190.25	317.15
C_6H_{12}	methylcyclopentane	甲基环戊烷	-50.652	639.148E-03	-362.950E-06	773.622E-10	188.03	303.09

续表

名 称			$C_p^{\ominus} = A + BT + CT^2 + DT^3, J/(mol \cdot K)$				标明温度下的 C_p^{\ominus}	
分子式	英 文	中 文	A	B	C	D	500K	1000K
$C_6H_{12}O$	cyclohexanol	环己醇	-42.137	657.432E-03	-313.662E-06	375.271E-10	212.97	339.45
C_6H_{14}	hexane	己烷	-4.738	582.413E-03	-310.637E-06	629.232E-10	216.86	330.08
$C_6H_{14}O$	hexyl alcohol	己醇	5.911	587.476E-03	-302.892E-06	562.832E-10	231.21	346.94
$C_7H_6O_2$	benzoic acid	苯甲酸	-38.407	569.945E-03	-339.670E-06	684.921E-10	170.54	260.66
C_7H_8	toluene	甲苯	-43.647	603.542E-03	-399.451E-06	104.382E-09	171.46	264.93
C_8H_8	styrene	苯乙烯	-36.914	665.256E-03	-485.051E-06	140.879E-09	192.21	284.18
C_8H_{10}	ethylbenzene	乙苯	-43.087	706.761E-03	-481.035E-06	130.114E-09	206.48	312.84
C_8H_{10}	<i>m</i> -xylene	间-二甲苯	-29.154	629.316E-03	-374.510E-06	847.888E-10	202.63	310.58
C_8H_{10}	<i>o</i> -xylene	邻二甲苯	-15.859	595.718E-03	-344.222E-06	753.120E-10	205.48	311.08
C_8H_{10}	<i>p</i> -xylene	对-二甲苯	-25.088	603.626E-03	-337.230E-06	682.327E-10	201.08	309.70
$C_8H_{16}O$	octanal	辛醛	10.565	722.159E-03	-381.983E-06	717.556E-10	285.35	422.58
C_8H_{18}	octane	辛烷	-7.477	777.471E-03	-428.442E-06	917.635E-10	285.85	433.46
$C_8H_{18}O$	butyl ether	丁醚	17.340	721.405E-03	-336.256E-06	485.762E-10	300.20	451.29
$C_8H_{18}O$	sec-butyl ether	仲丁醚	17.340	721.405E-03	-336.256E-06	485.762E-10	300.20	451.29
$C_8H_{18}O$	tert-butyl ether	叔丁醚	17.340	721.405E-03	-336.256E-06	485.762E-10	300.20	451.29
$C_8H_{18}O$	octyl alcohol	辛醇	3.893	778.433E-03	-413.283E-06	809.060E-10	300.24	450.11
C_9H_{10}	alpha-methylstyrene	α -甲基苯乙烯	-24.332	692.870E-03	-452.793E-06	118.060E-09	223.84	333.88
C_9H_{10}	<i>m</i> -methylstyrene	间-甲基苯乙烯	-24.332	692.870E-03	-452.793E-06	118.060E-09	223.84	333.88
C_9H_{10}	<i>o</i> -methylstyrene	邻-甲基苯乙烯	-24.332	692.870E-03	-452.793E-06	118.060E-09	223.84	333.88
C_9H_{10}	<i>p</i> -methylstyrene	对-甲基苯乙烯	-24.332	692.870E-03	-452.793E-06	118.060E-09	223.84	333.88
C_9H_{12}	propylbenzene	丙基苯	-38.587	777.848E-03	-499.444E-06	124.545E-09	241.21	364.43
C_9H_{12}	cumene	异丙基苯	-47.380	819.939E-03	-555.552E-06	148.201E-09	242.25	365.26
$C_9H_{12}O$	nonane	壬烷	-8.396	872.155E-03	-482.164E-06	103.106E-09	320.33	484.93
$C_{10}H_8$	naphthalene	萘	-62.162	814.960E-03	-594.128E-06	169.264E-09	218.11	327.94
$C_{10}H_8$	azulene	萸	-72.693	844.582E-03	-624.169E-06	179.619E-09	216.27	327.36
$C_{10}H_{14}$	butylbenzene	丁苯	-40.834	879.728E-03	-565.384E-06	142.670E-09	275.68	416.27
$C_{10}H_{14}$	<i>m</i> -diethylbenzene	间-二乙苯	-35.050	862.197E-03	-548.648E-06	137.089E-09	276.27	415.76
$C_{10}H_{14}$	<i>o</i> -diethylbenzene	邻-二乙苯	-21.744	828.558E-03	-518.272E-06	127.562E-09	279.11	416.27
$C_{10}H_{14}$	<i>p</i> -diethylbenzene	对-二乙苯	-30.962	836.382E-03	-511.159E-06	120.432E-09	274.72	414.89
$C_{10}H_{22}$	decane	癸烷	-9.296	966.713E-03	-535.092E-06	113.884E-09	354.85	536.39
$C_{12}H_{10}$	biphenyl	联苯	-88.094	106.152E-02	-817.344E-06	245.584E-09	269.37	401.66
$C_{12}H_{26}$	dodecane	十二烷	-12.181	116.265E-02	-654.545E-06	143.561E-09	423.84	639.73
$C_{12}H_{26}O$	dodecyl-alcohol	十二醇	-0.116	116.014E-02	-633.834E-06	130.022E-09	438.32	656.47

表 19.3.1.9 有机气体的热容比

$$\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$$

化学式	名 称	$t, ^\circ C$	p, Pa	γ	化学式	名 称	$t, ^\circ C$	p, Pa	γ
CH_4	甲烷	-115	1.0×10^5	1.41	C_2H_6	乙烷	-82	1.0×10^5	1.28
		-80	1.0×10^5	1.34			15	1.0×10^5	1.22
		10	1.0×10^5	1.31			50	1.0×10^5	1.21
		300	1.0×10^5	1.16			100	1.0×10^5	1.19
		600	1.0×10^5	1.113			14	2.0×10^4	1.137
CH_3Cl	氯甲烷	16	8.1×10^4	1.28	C_2H_5Cl	氯丙烯	15	1.0×10^5	1.14
CH_2Cl_2	二氯甲烷	20	1.5×10^4	1.15	$C_2H_6O_2$	乙酸甲酯	13	1.0×10^5	1.06
		100	1.0×10^5	1.15	$CH_2=$	丙二醚	40	1.0×10^5	1.09
CH_3Br	溴甲烷	18	$(3.0 \sim 6.1) \times 10^4$	1.27	$(OCH_3)_2$	异丁烷	15	1.0×10^5	1.11
CH_3I	碘甲烷	20	3.0×10^4	1.286	C_2H_4	乙烯	-91	1.0×10^5	1.35
CH_3OH	甲醇	77	1.0×10^5	1.203			15	1.0×10^5	1.255

续表

化学式	名 称	$t, ^\circ\text{C}$	p, Pa	γ	化学式	名 称	$t, ^\circ\text{C}$	p, Pa	γ
		100	1.0×10^5	1.18	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	乙醚	6~30	1.0×10^5	1.11
C_2H_2	乙炔	-71	1.0×10^5	1.31	C_3H_8	丙烷	16	5.1×10^4	1.13
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	氯乙烷	16	$(3.0 \sim 5.1) \times 10^4$	1.19	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	氯丙烷	21	1.0×10^4	1.13
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	二氯乙烷	19	6.1×10^3	1.137	$(\text{CN})_2$	氰	15	1.0×10^5	1.256
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	二氯乙烷	23	2.0×10^4	1.134	C_5H_{12}	戊烷	86	1.0×10^5	1.086
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	溴乙烷	14	3.0×10^4	1.19	C_6H_{14}	己烷	80	1.0×10^5	1.08
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	乙醇	90	1.0×10^5	1.13	C_6H_6	苯	90	1.0×10^5	1.10
CH_3CHO	乙醛	30	1.0×10^5	1.14	C_2H_{12}	环己烷	80	1.0×10^5	1.08
$\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2$	乙酸	136	1.0×10^5	1.15					

表 19.3.1.10 某些单质和无机化合物固、液态的热容与温度 T 的关系

$$C_p = a + b \times 10^{-3} + c \times 10^6 T^{-2} + d \times 10^{-6} T^2$$

物 质		热容, J/(mol·K)				温度范围 T, K
分 子 式	状 态	a	b	c	d	
Ag	s	24.221	2.741		2.837	298~1235
	l	33.472				1235~2432
AgCl	s	30.100	52.961	0.628		298~730
	l	67.655	-8.870			730~1835
AgBr	s	33.179	64.434			298~700
	l	62.342				700~1831
AgI	s, α	35.773	71.128			298~420
	s, β	43.664	14.828	1.523		420~830
	l	58.576				830~1773
AgNO ₃	s(I)	36.652	189.117			298~433
	s(II)	106.692				433~483
AgNO ₃	s	128.030				483~665
Al	s	20.108	13.166	0.033		298~933
	l	31.752				933~2790
AlCl ₃	s	64.936	87.864			298~454
Al ₂ O ₃	s	117.487	10.376	-3.711		298~2327
Au	s	31.497	-13.514	-0.289	10.979	298~1338
	l	30.372				1338~3127
BN	s	41.212	9.414	-2.176		298~2000
Br	l	75.488				298~333
C	石墨	0.109	38.940	-0.146	-17.385	298~4055
	s	24.435	0.435	-3.163		
	金刚石	9.121	13.221	-0.619		298~1400
KCN	s	66.275	0.418			298~895
	l	75.312				895~1896
CaO	s	50.417	4.184	-0.849		298~3200
Ca(OH) ₂	s	101.788	17.897	-1.736		298~793
CaSO ₄	s	70.208	89.742			298~1723
CaF ₂	s	41.058	55.463	0.849		298~1430
CaC ₂	s(I)	68.618	11.883	-0.866		298~720
	s(II)	64.434	8.368			720~2573
CaCO ₃	s(方解石)	104.516	21.924	-2.594		298~1170
CaHPO ₄	s	138.407	55.103	-4.038		298~1000
Ca ₃ (PO ₄) ₂	s, α	201.836	163.511	-2.092		298~1373
	s, β	330.536				1373~2000

续表

物 质		热容, J/(mol·K)				温度范围 T, K
分 子 式	状 态	a	b	c	d	
Cr	s	24.514				298~2130
	l	39.330				2130~2954
Cr ₂ O ₃	s	119.370	9.205	-1.565		298~1800
Cu	s	20.531	8.611	0.155		298~1358
	l	32.844				1358~2000
CuCl	s(I)	51.087	17.656	-0.268		298~683
	s(II)	62.760				683~709
	l	64.434				709~1482
CuCl ₂	s	78.868	2.929	-0.711		298~862
Cu ₂ O	s	58.199	23.974	-0.159		298~1517
	l	100.416				1517~2000
CuO	s	48.597	7.427	-0.761		298~1364
CuSO ₄	s	73.429	152.842	-1.230	-71.588	298~1075
Fe	s(A)	14.954	28.079	0.155		298~1184
	s	26.439	20.677			
	s(C)	23.987	8.360			1184~1665
	s(D)	24.640	9.899			1665~1809
	l	46.024				1809~3158
FeCl ₃	s	74.592	78.274	-0.088		298~577
	l	133.888				577~604
FeO	s	48.794	8.372	-0.289		298~1645
Fe ₂ O ₃	s(赤铁矿)	98.278	77.818	-1.485		298~950
	s	150.599				950~1050
	s	132.670	7.364			1050~1729
Fe ₃ O ₄	s(磁铁矿)	91.558	201.970			298~1870
Fe ₃ O ₄	s	200.838				
Fe(OH) ₃	s	127.612	41.639	-4.217		298~1500
FeS	s(A)	-0.502	170.707			298~411
	s(B)	72.802				411~598
	s(C)	51.045				598~1461
	l	71.128				1461~2000
FeSO ₄	s	122.005	37.823	-2.929		298~944
Fe ₂ (SO ₄) ₃	s	361.301	54.760	-10.636		298~1005
FeCO ₃	s	48.660	112.089			298~458
Fe(CO) ₅	l	233.785				298~376
Ge	s	23.351	3.899	-0.105		298~1210
	l	27.614				1210~2000
H ₂ SO ₄	l	80.835	193.719			298~608
HNO ₃	l	109.872				298~357
H ₃ PO ₄	s	48.873	189.117			298~316
	l	200.832				316~630~848
H ₃ BO ₃	s	65.940	109.746	-1.548		298~330
Hg	l	28.794	-2.761			298~629
Hg ₂ Cl ₂	s	98.742	23.012	-0.360		298~655
HgCl ₂	s	69.998	20.292	-0.188		298~550
	l	102.090				550~576
HgO	s	48.493	12.970	-0.753		298~720
HgS	R(晶体)	43.765	15.564			298~618

续表

物 质		热容, J/(mol·K)				温度范围 T, K
分 子 式	状 态	a	b	c	d	
	s(B)	44.016	15.188			618~862
Hg ₂ SO ₄	s	131.796				298~400
HgSO ₄	s	58.576	146.440			298~941
I ₂	s	30.125	81.630			298~387
	l	82.006				387~458
In	s	10.962	39.84	-0.347		298~430
	l(I)	29.878	-0.891			430~900
	l(II)	29.079				900~2343
KCN	s	66.275	0.418			298~895
	l	75.312				895~1896
K ₂ CO ₃	s	97.947	92.090	-0.987		298~1173
	l	209.200				1173~2000
KOH	s(A)	43.304	72.592			298~516
	s(B)	78.659				516~679
	l	83.094				679~1589
KNO ₃	s(A)	60.459	118.826			298~402
	s(B)	120.499				402~607
	l	123.428				607~700
Li	s	1.297	56.308	0.602		298~454
	l	26.761	1.490	0.636		454~1605
LiCl	s	42.145	22.761	-0.075		298~883
	l	62.593	-9.456			883~1633
LiBr	s	42.643	22.794	0.033		298~823
	l	65.270				823~1653
LiOH	s	50.166	34.476	-0.950		298~744
	l	87.111				744~1312
LiCO ₃	s(A)	56.819	138.072			298~623
	s(B)	132.382				623~683
	s(C)	14.351	180.749			683~993
	l	185.435				993~1300
Mg	s	21.389	11.778			298~923
	l	34.309				923~1366
MgCl ₂	s	76.400	9.247	-0.699		298~980
	l	92.801				980~1634
MgO	s(方镁石)	48.995	3.431	-1.134		298~3105
Mg(OH) ₂	s	46.819	102.926			298~700
MgSO ₄	s	106.441	46.275	-2.188		298~1270
Mn	s(A)	25.188	12.749	-0.326		298~980
	s(B)	33.376	4.268			980~1361
	s(C)	29.991	9.627			1361~1412
	s(D)	33.631	8.213			1412~1519
Mn	l	46.024				1519~2332
MnO ₂	s	70.835	7.598	-1.661		298~803
Mo	s	29.732	-5.699	-0.439		298~2896
Na	s	-62.350	200.715	2.732		298~371
	l	37.468	-19.154			371~1154
NaCl	s	42.003	22.393	1.619		298~1074
	l	68.450				1074~1757

续表

物 质		热容, J/(mol·K)				温度范围 T, K
分 子 式	状 态	a	b	c	d	
NaOH	s(A)	71.756	-110.876		235.768	298~572
	s(B)	85.981				572~596
	l	89.454				596~1828
Na ₂ SO ₄	s(A)	82.341	154.348			298~458
	s(B)	92.964	131.804			458~514
	s(C)	131.440				514~1157
	l	197.033				1157~2000
NaNO ₂	s	21.757	171.544			298~544
	l	124.516				544~744
NaCN	s	68.576	0.933			298~835
	l	79.496				835~1779
NH ₄ Cl	s(α_1)	38.869	160.247			298~458
	s(α_2)	34.644	111.713			458~793
(NH ₄) ₂ SO ₄	s	103.554	280.746			298~600
Ni	s	19.355	22.456	0.017		298~400
	s	22.288	17.464			400~700
	s	20.589	10.159	1.615		700~1728
	l	38.911				1728~3169
Ni(CO) ₄	l	187.276	55.229	0.506		298~315
P	s(白)	13.899	33.125			298~317
	l	26.326				317~552
	s(红)	16.736	14.895			298~703
P ₄ O ₁₀	s(二聚的)	149.787	324.678	-3.121		298~631
Pb	s	24.221	8.711			298~601
	l	36.112	-9.736	-0.280	3.238	601~2020
PbO ₂	s	57.049	29.003	-0.418		298~587
PbS	s	46.735	9.414			298~1387
PbS	l	66.944				1387~1587
PbSO ₄	s(A)	74.182	102.508	-0.155		298~1139
PbSO ₄	s(B)	184.096				1139~1233
	l	179.912				1233~1600
Pt	s	24.389	5.259	-0.008		298~2042
	l	34.727				2042~4089
PtCl ₃	s	121.336				298~718
PtCl ₄	s					298~643
S	R(斜方的)	14.795	24.075	0.071		298~368
	M(单斜的)	17.552	19.606			368~388
	l	45.032	-16.636			388~717
Si	s	22.811	3.870	-0.356		298~1685
	l	27.196				1685~2500
SiO ₂	s(石英 A 高)	40.497	44.601	-0.833		298~847
	s(石英 B 低)	67.593	2.577	-0.138		847~1823
SiO ₂	s(A)(方石英)	46.903	31.506	-1.008		298~543
	s(B)(方石英)	71.630	1.883	-3.908		543~1079
	s(C)(方石英)	71.630	1.883	-3.908		1079~2001
	l	85.772				2001~2500
SiC	s(金刚砂)	42.593	8.360	-1.661	-1.272	298~2818
Sn	s	21.589	18.159			298~505

续表

物 质		热容, J/(mol·K)				温度范围 T, K
分 子 式	状 态	a	b	c	d	
SnCl ₂	l(I)	21.690	6.146	1.289		505~700
	l(II)	28.451				700~2000
	s	64.726	44.610			298~520
SnCl ₄	l	100.500				520~885
	l	91.487	247.467			298~382
Ti	s(A)	22.238	10.205	-0.008		298~1166
	s(B)	17.405	10.314	-0.096		1166~1936
	l	47.237				1936~2500
TiCl ₄	l	142.787	8.703	-0.017		298~409
TiO	s(A)	44.225	15.062	-0.778		298~1213
	s(B)	42.179	17.556	-0.653		1213~2023
TiO ₂	s(金红石)	73.346	3.054	-1.703		298~2130
TiO ₂	s(锐钛矿)	76.358	0.837	-2.008		298~1949
V ₂ O ₅	s	141.001	42.677	-2.343		298~952
	l	190.372				952~2000
W	s	24.493	2.741	-0.079	0.167	298~3680
H ₂ WO ₄	s	62.760	167.360	-0.761		298~393
W ₂ C	s	89.747	10.878	-1.456		298~2500
WC	s	43.376	8.636	-0.933	-1.021	298~2500
Zn	s	21.334	11.648	0.054		298~693
	l	31.380				693~1179
ZnCl ₂	s	59.831	37.656			298~591
	l	100.834				591~1004
ZnO	s	45.338	7.289	-0.573		298~2242
ZnS	s(B)	49.246	5.272	-0.485		298~1293
	s(a)	49.455	4.435	-0.435		1293~1907
ZnSO ₄	s(A)	65.823	135.712	-0.644		298~540
	s(B)	130.306	11.623	0.063		540~1013
	s(C)	145.185				1013~1214

表 19.3.1.11 某些有机物(固体)的比热(容)

英文名称	中文名称	分子式	温度, °C	比热(容), J/(g·°C)
Formic acid	甲酸	CH ₂ O ₂	-22	1.619
Urea	尿素	CH ₄ N ₂ O	0	1.799
			20	1.339
Tetrachloroethylene	四氯乙烯	C ₂ Cl ₄	-40~0	0.828+0.00075t
Oxalec acid	草酸	C ₂ H ₂ O ₄	-200~50	1.084+0.00318t
Acetic acid	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	-200~25	1.381+0.00335t
Ethyl alcohol	乙醇	C ₂ H ₆ O(晶体)	-190	0.971
			-180	1.038
			-160	1.180
			-140	1.331
			-130	1.573
			(玻璃状) -190	1.088
			-180	1.238
			-175	1.590
			-170	1.669
Ethylene glycol	乙二醇	C ₂ H ₆ O ₂	-190~-40	1.531+0.00460t

续表

英文名称	中文名称	分子式	温度, °C	比热(容), J/(g·°C)
Acetone	丙酮	C_3H_6O	-210 ~ -80	$2.259 + 0.0653t$
Isopropyl alcohol	异丙醇	C_3H_8O	-200 ~ -160	$0.213 + 0.00690t$
Glycerol	甘油(丙三醇)	$C_3H_8O_3$	-265	0.038
			-260	0.092
			-250	0.197
			-220	0.356
			-200	0.481
			-100	0.908
			0	1.381
Crotonic acid	丁烯酸(巴豆酸)	$C_4H_6O_2$	38 ~ 70	$2.176 + 0.00084t$
Dimethyl oxalate	草酸二甲酯	$C_4H_6O_4$	10 ~ 50	$0.887 + 0.0184t$
Succinic acid	丁二酸(琥珀酸)	$C_4H_6O_4$	0 ~ 60	$1.038 + 0.0064t$
Tartaric acid	2,3-二羟基丁二酸(酒石酸)	$C_4H_6O_6$	36	1.201
Erythritol	1,2,3,4-丁四醇(赤藓醇)	$C_4H_{10}O_4$	60	1.469
Dibromobenzene (o-)	邻-二溴苯	$C_6H_4Br_2$	-36	1.038
(m-)	间-二溴苯	$C_6H_4Br_2$	-25	0.561
(p-)	对-二溴苯	$C_6H_4Br_2$	-50 ~ 50	$0.582 + 0.00159t$
Dichlorobenzene (o-)	邻-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	-48.5	0.774
(m-)	间-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	-52	0.778
(p-)	对-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	-50 ~ 53	$0.961 + 0.0088t$
Picric acid	苦味酸(2,4,6-三硝基苯酚)	$C_6H_3N_3O_7$	-100	0.690
			0	1.004
			50	1.100
			100	1.243
			120	1.389
Bromiodobenzene (o-)	邻-溴碘苯	C_6H_4BrI	-50 ~ 0	$0.598 + 0.00105t$
(m-)	间-溴碘苯	C_6H_4BrI	-75 ~ -15	0.598
(p-)	对-溴碘苯	C_6H_4BrI	-40 ~ 50	$0.485 + 0.00134t$
Di-iodobenzene (o-)	邻-二碘苯	$C_6H_4I_2$	-50 ~ 15	$0.456 + 0.00109t$
(m-)	间-二碘苯	$C_6H_4I_2$	-52 ~ -42	$0.418 + 0.00109t$
(p-)	对-二碘苯	$C_6H_4I_2$	-50 ~ 80	$0.423 + 0.00109t$
Dinitrobenzene (o-)	邻-二硝基苯	$C_6H_4N_2O_4$	-160 ~ m. p.	$1.054 + 0.00347t$
(m-)	间-二硝基苯	$C_6H_4N_2O_4$	-160 ~ m. p.	$1.038 + 0.00322t$
(p-)	对-二硝基苯	$C_6H_4N_2O_4$	119 ~ m. p.	$1.084 + 0.00238t$
Quinone	苯醌	$C_6H_4O_2$	-250	0.130
			-225	0.343
			-200	0.473
			-150 ~ m. p.	$1.180 + 0.00347t$
Nitroaniline (o-)	邻-硝基苯胺	$C_6H_6N_2O_2$	-160 ~ m. p.	$1.125 + 0.003849t$
(m-)	间-硝基苯胺	$C_6H_6N_2O_2$	-160 ~ m. p.	$1.151 + 0.003958t$
(p-)	对-硝基苯胺	$C_6H_6N_2O_2$	-160 ~ m. p.	$1.155 + 0.00410t$
Dihydroxybenzene (o-)	邻-二羟基苯	$C_6H_6O_2$	-163 ~ m. p.	$1.163 + 0.00410t$
(m-)	间-二羟基苯	$C_6H_6O_2$	-160 ~ m. p.	$1.125 + 0.0049t$
(p-)	对-二羟基苯	$C_6H_6O_2$	-250	0.105
			-240	0.159
			-220	0.255
			-200	0.339
			-150 ~ m. p.	$1.121 + 0.00389t$
Levoglucoase	左旋葡萄糖	$C_6H_{12}O_5$	40	2.540

续表

英文名称	中文名称	分子式	温度, °C	比热(容), J/(g·°C)
Levulose	左旋糖(果糖)	$C_6H_{12}O_6$	20	1.151
Dextrin	糊糖	$(C_6H_{10}O_5)_x$	0~90	$1.218 + 0.00402t$
Dextrose	右旋糖葡萄糖	$C_6H_{12}O_6$	-250	0.067
			-200	0.322
			-100	0.669
			0	1.159
			20	1.255
Mannitol	甘露糖醇	$C_6H_{14}O_6$	0~100	$1.310 + 0.00105t$
Chlorobenzoic acid (<i>o</i> -)	邻-氯苯甲酸	$C_7H_5ClO_2$	80~m.p.	$0.954 + 0.00351t$
(<i>m</i> -)	间-氯苯甲酸	$C_7H_5ClO_2$	94~m.p.	$0.971 + 0.00305t$
(<i>p</i> -)	对-氯苯甲酸	$C_7H_5ClO_2$	180~m.p.	$1.013 + 0.00230t$
Nitrobenzoic acid (<i>o</i> -)	邻-硝基苯甲酸	$C_7H_5NO_4$	-163~m.p.	$1.071 + 0.00356t$
(<i>m</i> -)	间-硝基苯甲酸	$C_7H_5NO_4$	66~m.p.	$1.079 + 0.00381t$
(<i>p</i> -)	对-硝基苯甲酸	$C_7H_5NO_4$	-160~m.p.	$1.033 + 0.00322t$
Benzoic acid	苯甲酸	$C_7H_6O_2$	20~m.p.	$1.201 + 0.00209t$
Aminobenzoic acid (<i>o</i> -)	邻-氨基苯甲酸	$C_7H_7NO_2$	85~m.p.	$1.063 + 0.00569t$
(<i>m</i> -)	间-氨基苯甲酸	$C_7H_7NO_2$	120~m.p.	$1.059 + 0.00510t$
(<i>p</i> -)	对-氨基苯甲酸	$C_7H_7NO_2$	128~m.p.	$1.021 + 0.00368t$
Trinitrotoluene	三硝基甲苯	$C_7H_5N_3O_6$	-100	0.711
			-50	1.059
			0	1.301
			100	1.611
Toluic acid (<i>o</i> -)	邻-甲苯甲酸	$C_8H_8O_2$	54~m.p.	$1.159 + 0.00502t$
(<i>m</i> -)	间-甲苯甲酸	$C_8H_8O_2$	54~m.p.	$1.000 + 0.00816t$
(<i>p</i> -)	对-甲苯甲酸	$C_8H_8O_2$	130~m.p.	$1.134 + 0.00444t$
Hydroxyacetanilide	羟基乙酰苯胺	$C_8H_9NO_2$	41~m.p.	$1.042 + 0.00644t$
Caprylic acid	辛酸	$C_8H_{16}O_2$	-2	2.628
Thymol	5-甲基-2-异丙基苯酚(百里酚)	$C_{10}H_{14}O$	0~49	$1.318 + 0.0130t$
Naphthalene	萘	$C_{10}H_8$	-130~m.p.	$1.176 + 0.00464t$
Naphthol (<i>α</i> -)	α-萘酚	$C_{10}H_8O$	50~m.p.	$1.004 + 0.00615t$
(<i>β</i> -)	β-萘酚	$C_{10}H_8O$	61~m.p.	$1.054 + 0.00536t$
Naphthylamine(<i>α</i> -)	α-萘胺	$C_{10}H_9N$	0~50	$1.130 + 0.0130t$
Nitronaphthalene	硝基萘	$C_{10}H_7NO_2$	0~55	$0.987 + 0.00900t$
Camphene	莰烯	$C_{10}H_{16}$	35	1.590
Capric acid	癸酸	$C_{10}H_{20}O_2$	8	2.908
Quinhydrone	醌氢醌	$C_{12}H_{10}O_4$	-250	0.071
			-225	0.255
			-200	0.410
			-100	0.799
			0	1.071
Sucrose	蔗糖	$C_{12}H_{22}O_{11}$	22~51	1.259
1Tetryl + 1Picric acid	(1分子2,4,6-三硝基苯甲硝胺 + 1分子2,4,6-三硝基苯酚)炸药	$C_{13}H_8N_8O_{15}$	-100~100	$1.059 + 0.00301t$
Anthraquinone	蒽醌	$C_{14}H_8O_2$	0~270	$1.079 + 0.00289t$
Myristic acid	肉豆蔻酸(十四(烷)酸)	$C_{14}H_{28}O_2$	0~35	$1.594 + 0.02280t$
Palmitic acid	软脂酸(棕榈酸)(十六(烷)酸)	$C_{16}H_{32}O_2$	-180	0.699

续表

英文名称	中文名称	分子式	温度, °C	比热(容), J/(g·°C)
Stearic acid Triphenylmethane 1Tetryl+2TNT	硬脂酸 三苯基甲烷 (1 分子 2,4,6-三硝基苯甲硝 胺+2 分子三硝基甲苯)混合 炸药	$C_{18}H_{36}O_2$ $C_{19}H_{16}$ $C_{21}H_{15}N_{11}O_{20}$	-140	0.870
			-100	1.050
			-50	1.280
			0	1.598
			20	1.799
			15	1.669
			0~91	0.791+0.0113t
			-100	0.720
			0	0.172
			50	1.360

表 19.3.1.12 某些常见液体和固体材料的比热容及油类的恒压比热容 c_p [kJ/(kg·K)]

材 料	c_p	材 料	c_p	材 料	c_p
花岗石	0.8 ^{20~100℃}	苯	1.30	汽油	2.22
石灰石	0.908	石蜡	2.72	煤油	1.97
大理石(云石)	0.88 ^{18℃}	石棉	1.05	松节油(松脂)	1.76(18℃)
石灰质凝灰岩	0.92	沥青(柏油)	0.92	铜	0.50
金刚石	0.615	煤	1.09~1.55	铸铁(生铁)	0.50
萤石(氟石)	0.88 ^{30℃}	煤焦油	1.42(15~90℃)	铝	0.92
冰晶石	1.059 ^{16~55℃}	煤焦油	1.46(40℃), 1.88(200℃)	青铜	0.385
硅石(二氧化硅)	1.322	焦炭	1.109(21~400℃)	黄铜	0.377
氧化铝(矾土)	0.8 ^{100℃} , 1.146 ^{1500℃}		1.502(21~800℃)	铜	0.385
铝氧粉(刚铝石)	0.778 ^{100℃}		1.686(21~1300℃)	镍	0.46
干砂	0.79	石墨	0.690(26~76℃)	锡	0.226
粘土	0.75 ^{20~-20℃}		1.632(56~1450℃)	汞	0.138
卵石	0.84 ^{20~-20℃}	玻璃	0.67	铅	0.130
石灰砂浆	0.84	石英玻璃	0.84	银	0.234
普通粘土砖	0.92	派热克斯玻璃	0.84	锌	0.38
耐火粘土砖	0.828 ^{100℃} , 1.247 ^{1500℃}	硬质玻璃	0.490	不锈钢	0.50
硅藻土砖	0.71	硅酸盐	0.787~0.854	酚醛树脂	1.3~1.7
镁砖	0.929 ^{100℃} , 0.816 ^{1500℃}		(0~100℃)	脲醛塑料	1.3~1.7
普通混凝土	0.84	玻璃棉	0.657	有机硅聚合物	1.84
矿渣混凝土	0.75~0.84	纤维素	1.34	聚酰胺	1.92
钢筋混凝土	0.84	蚕丝	1.38	聚丙烯	1.92
泡沫混凝土	0.84	羊毛	1.360	聚酯	1.63
松木	2.72 ^{0~100℃}	硅砖	0.845(100℃)	聚酯酸乙烯	1.00
柞木	1.09		0.816(1500℃)	聚甲醛	1.76
软木	0.96	碳化硅砖	0.845(100℃)	聚氯乙烯	1.84
树脂木屑板	1.88	石英	0.71(0℃)	聚苯乙烯	1.34
胶合板	2.51	云母	0.84 ^{20℃} , 1.17(350℃)	聚三氟氯乙烯	1.05
木炭	1.013	瓷器	1.09	低压聚乙烯	2.55
石膏	1.084 ^{16~46℃}	耐酸陶瓷制品	0.75~0.79	中压聚乙烯	2.22
氧化钙	0.770 ^{20℃}	橡胶	1.38	聚四氟乙烯	1.05
蔗糖	1.26 ^{20℃}	耐酸搪瓷	0.8~1.3	聚碳酸酯	1.72
草酸	1.151 ^{20℃}	粗陶瓷(普通的)	0.774~0.799	硝化纤维塑料	1.42~1.59
硬脂酸	1.67 ^{20℃}		(20~100℃)	硫化橡胶	1.736
冰	2.13				

续表

油(动物,蔬菜,矿物油)					
$c_p[\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})] = A/\sqrt{d^{1.8}} + B(t-15)$			式中 d = 密度, g/cm^3		
油	A	B	油	A	B
海狸油	2.092	0.0029	油(除海狸油外)	1.883	0.0029
柠檬油	(在 54°C 为 1.833)		萘基	1.695	0.0038
无水脂肪	1.841	0.0029	橄榄油	(在 7°C 为 1.97)	
有水脂肪	1.883	0.0029	石蜡基	1.778	0.0038
半干脂肪	1.862	0.0029	石油	1.736	0.0038

19.3.2 纯物质的相变焓(热)

定温下,一定量的物质由 α 相转变为 β 相过程的焓变可以 $\Delta_{\alpha}^{\beta}H$ 表示,具体应用中将 α 和 β 相换成相应的 s (固)和 l (液)——溶化,或 l (液)和 g (气)——蒸发,或 s 和 g ——升华, S^I 和 S^{II} ——晶形转变。

表 19.3.2.1 元素和无机物的溶化焓 $\Delta_m H(\Delta_f^l H)$, 蒸发焓 $\Delta_v H(\Delta_g^l H)$ 和升华焓 $\Delta_s H(\Delta_g^s H)$ 数据

物 质	$\Delta_m H$	$\Delta_v H$	$\Delta_s H$	C_p (在标明温度 T, K 下), $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$			
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			400	600	800	1000
Ag	11.945	258.07		25.52	26.82	28.37	30.00
AgBr	9.12	192.0		58.95	71.84	62.34	62.34
AgCl	13.201	177.8		56.86	61.63	66.94	66.94
AgF	16.7	179.1		54.10	58.41		
AgI $\Delta H_f, 6.15^{150^\circ}$	9.41	144.14		64.68	56.48	56.48	58.58
AgNO ₃ $\Delta H_f, 2.5^{160^\circ}$	11.527			112.47	128.03		
Al	10.71	290.79	326.35	25.77	28.12	30.84	35.27
Al ₆ BeO ₁₀	402			324.26	380.58	407.81	425.18
AlBO ₂				59.79	68.16	72.93	75.86
AlBr ₃	11.25	23.81*	100				
Al ₂ Cl ₃				139.95	160.29	171.13	179.24
AlCl ₃	35.35		115.73*	96.23			
Al ₂ O ₃ α	117.2			96.06	112.55	120.12	124.77
γ	94.1			100.58	117.82	125.77	130.62
Al(OH) ₃				114.52	156.48		
Ar	1.1749	6.519					
As	21.338		31.924	25.61	27.45	29.33	
AsBr ₃	17.15	41.8					
AsCl ₃	10.13	31.67		133.47	88.28	88.28	
AsH ₃	18.16			45.44	53.18	58.83	63.89
As ₂ O ₃ 砷华	21.21			116.36			
As ₂ O ₃ $\Delta H_f, 280^{-33^\circ}$	18.4			116.36			
砷华至白砷华							
BaSO ₄	40.58			116.37	131.63	135.48	137.90
BaCl ₂ $\Delta H_f, 16.90^{925}$	15.98	246.44		77.32	80.42	84.31	89.45
BaCO ₃ $\Delta H_f, 18.83^{806^\circ} 2.9^{958}$							
BBr ₃		30.54		72.63	77.61	79.79	80.96
BCl ₃		23.85		68.41	75.06	78.16	79.83
B ₂ Cl ₄	10.79	33.60					
BF ₃	2.01	19.33	57.53	67.07	72.55	75.81	
BH ₃				38.91	45.44	52.34	58.41
B ₂ H ₆	4.44	14.43		74.27	101.34	121.67	136.40
BI ₃	(4)	42.3		74.98	78.99	80.67	81.55
B ₂ O ₃	24.06	361.5	436.0	77.95	98.11	129.70	129.70

续表

物 质	$\Delta_m H$	$\Delta_f H$	$\Delta_c H$	C_p (在标明温度 T, K 下), $J \cdot mol^{-1}$			
	$kJ \cdot mol^{-1}$			400	600	800	1000
Br ₂	10.59	29.54		36.74	37.28	37.53	37.70
C 石墨	104.6		716.68	11.92	16.86	19.87	21.51
CO $\Delta H_f, 0.632^{21162}$	0.837	6.042		29.33	30.46	31.88	33.18
CO ₂	8.33		25.23	41.30	47.32	51.42	54.27
COCl ₂ I	5.740	24.401		63.93	71.04	74.98	77.36
II	5.586						
III	4.732						
COS	4.728	18.506		45.86	51.25	54.68	56.99
CS ₂	4.39		27.66	49.45	54.27	57.07	58.70
Ca $\Delta H_f, 0.92^{448'}$	8.54	154.68	179.28	26.90	27.28	34.52	38.95
CaC ₂				67.95	73.35	71.13	72.80
CaCl ₂	28.5	235.1	324.3	75.65	78.20	80.92	85.77
CaCO ₃ 方解石				97.07	110.46	117.99	123.85
CaO				46.61	50.50	52.38	53.72
Ca(OH) ₂ $\Delta H_{fne}, 98.2^{521.6'}$	79			98.41	107.45		
Ca ₃ (PO ₄) ₂ $\Delta H_f, 15.5^{1100'}$				255.14	295.60	331.33	365.72
CdCl ₂	30.1	124.93		79.83	86.27	92.72	104.6
CdS			209.62	55.48	56.23	56.99	57.74
Cl ₂	6.406	20.410		35.31	36.57	37.15	37.49
ClF ₃		22.93		110.04	121.59	126.31	128.66
Cl ₂ O		26.28		51.38	54.77	56.15	56.86
Cr	20.5	339.49	397.48	25.23	27.74	29.46	31.88
Cr ₂ O ₃	129.7			112.68	120.54	124.31	127.03
Cu	13.26	304.34	338.9	25.15	26.40	27.66	28.91
Cu ₂ O	56.82			68.28	74.14	80.00	85.86
CuO	11.80			46.86	52.26	56.32	60.00
CuS				48.79	50.96	53.18	55.40
CuSO ₄				115.39	135.94	147.95	153.43
F $\Delta H_f, 0.71^{227.6'}$	0.510	6.535		33.05	35.27	36.44	37.20
Fe $\Delta H_f, 0.941^{911'}$	15.188	350.12	416.3	27.20	31.71	38.37	56.74
$\Delta H_f, 1.088^{1392'}$							
FeCl ₃	43.10	43.76*		106.69	133.89	82.34	81.50
Fe ₂ O ₃ $\Delta H_f, 0.67^{677'}$				120.12	141.17	158.24	150.62
Fe ₃ O ₄	138.1			171.13	212.55	252.88	200.83
Fe(OH) ₂							
Fe(OH) ₃				117.99	140.58	154.81	164.85
FeS $\Delta H_f, 2.38^{128'}$; $0.12^{325'}$	32.34			65.90	57.03	58.99	61.00
FeSO ₄				116.65	137.82	149.41	
Fe ₂ (SO ₄) ₃				307.02	363.30	393.25	409.24
Ge	36.8	327.6		24.94	26.44	27.41	28.20
H ₂	0.117	0.904		29.179	29.321	29.614	30.196
² H ₂	0.238	1.226					
³ H ₂		1.347					
HBr	2.406	17.615		29.20	29.79	30.88	32.13
HCl $\Delta H_f, 1.188^{-174.77'}$	1.992	16.15		29.16	29.58	30.50	31.63
HClO				39.96	43.97	46.57	48.49

续表

物 质	$\Delta_m H$	$\Delta_f H$	$\Delta_c H$	C_p (在标明温度 T, K 下), $J \cdot mol^{-1}$			
	$kJ \cdot mol^{-1}$			400	600	800	1000
HCN	8.406	25.217		39.41	44.18	47.91	50.96
HF	3.929	7.5		29.16	29.25	29.54	30.17
HI	2.870	19.765		29.33	30.33	31.80	33.14
HNO ₃	10.473	39.46		63.64	77.70	86.36	91.84
H ₂ O	6.008	40.656		34.27	36.32	38.70	41.21
² H ₂ O	6.280	41.610					
H ₂ O ₂	12.498	44.06	51.63	48.45	55.69	59.83	66.65
H ₃ PO ₄	13.4			175.63	235.98	296.23	356.48
H ₂ S $\Delta H_{f,1.531}^{162.61^\circ}$	2.377	18.673		35.61	38.99	42.59	45.90
H ₂ SO ₄	10.71	61.97		153.55	114.39	124.43	131.75
He	0.0138	0.0812					
Hg	2.2953	59.12	61.30	27.41	27.15	20.79	20.79
I ₂	15.518	41.949	62.442	80.67	37.57	37.78	37.91
KBr $\Delta H_{f,247.02}^\circ$	25.5	149.16	213.72 ⁸	53.81	56.36	60.42	68.03
KCl $\Delta H_{f,155.39}^\circ$	26.284	124.31 ⁺		53.14	56.32	60.08	66.99
KClO ₄ $\Delta H_{f,13.77}^{299.6}$				138.49	165.06	182.26	
KCN $\Delta H_{f,1.167}^{104.9^\circ}$	14.6	157.11	192 ⁸	66.32	66.40	66.48	75.31
K ₂ CO ₃	27.6			128.16	150.67	170.04	188.95
K ₂ Cr ₂ O ₇	36.69						
KI	24.02	190.87		53.93	57.32	62.63	72.38
KNO ₃ $\Delta H_{f,5.10}^{128}$	9.62			108.41	120.50		
LiBr $\Delta H_{f,170.1}$ 到平衡混合物	17.66	147.28 to 单体	197	51.25	56.11	64.48	65.27
LiCl	19.83		218	50.96	55.52	59.96	63.93
LiF	27.087	146.77 to 液体混合物	276.1 to 单体	46.53	51.59	55.73	59.58
MgO 粗品	77.4	474.5	607	42.55	47.24	49.62	51.17
MgSO ₄	14.6			110.00	127.61	140.50	151.67
MnO ₂				63.39	71.09	75.10	
N ₂ $\Delta H_{f,0.23}^{-237.53}$	0.720	5.577					
NH ₃	5.653	23.351		38.66	45.23	51.17	56.36
NH ₄ Br $\Delta H_{f,3.22}^{136^\circ}$							
NH ₄ Cl $\Delta H_{f,1.05}^{-30.6^\circ}$							
$\Delta H_{f,3.950}^{184.6^\circ}$				102.97	101.67		
NO	2.301	13.774		29.96	31.25	32.76	33.97
N ₂ O	6.540	16.552		42.68	48.37	52.22	54.85
N ₂ O ₄	14.652	38.12 液体混合物		40.33	46.11	50.21	52.84
Na $\Delta_c H, 137.53 (-\rightarrow Na_2)$	2.602	97.424	107.74	31.51	29.79	28.95	28.95
NaCl	28.16			52.34	55.48	59.33	64.85
Na ₂ CO ₃ $\Delta H_{f,0.690}^{450^\circ}$	29.665			125.10	163.30	153.34	179.20
Na ₂ O ₂ $\Delta H_{f,5.73}^{512}$				97.74	108.45	113.60	
NaOH $\Delta H_{f,7.20}^{299^\circ}$	6.61	175.3	228.0	64.94	86.06	84.89	83.72
Ne	0.3351	1.766					
NI $\Delta H_{f,0.59}^{357^\circ}$	17.615	374.89		25.82	30.00	31.59	32.97
O ₂ $\Delta H_{f,0.092}^{-249.49^\circ}$	0.444	6.820		30.08	32.09	33.72	34.89
$\Delta H_{f,0.745}^{-229.38^\circ}$							

续表

物 质	$\Delta_m H$	$\Delta_v H$	$\Delta_s H$	C_p (在标明温度 T, K 下), $J \cdot mol^{-1}$			
	$kJ \cdot mol^{-1}$			400	600	800	1000
O_3		10.84		43.64	49.66	52.80	54.56
P 红	18.8	14.10^{25}	32.17	23.18	25.82	28.87	
白 $\Delta H_f, 0.523^{77.8}$	0.657						
黑			34.35				
P_4				73.26	78.41	80.37	81.38
PBr_3		39.7		78.91	81.17	82.01	82.42
PCl_3	4.52	30.5		76.02	79.75	81.17	81.88
PCl_5			64.9	120.08	126.82	129.45	130.71
PH_3	1.130	14.598		38.45	43.30	46.57	49.37
$POCl_3$	34.3	35.1		91.96	99.12	102.51	108.53
$PbCl_2$	21.88	126.4	185.4	80.08	85.90	111.50	111.50
PbO 黄	25.5	(207.1)	288.3	48.53	52.09	55.02	57.78
$\Delta H_f, 0.17^{488}$ 红至黄							
PbO_2				67.61	74.52	77.57	79.29
PbS	18.8		230.1	50.46	52.38	54.31	56.19
$PbSO_4$ $\Delta H_f, 17.2^{866}$	40.17			108.74	128.57	152.38	177.32
S 正交的	1.7175	9.62	279.1	32.34	34.31	18.28	18.49
$\Delta H_f, 0.40^{95.31}$							
(rh \rightarrow mn) 正交 \rightarrow 单斜							
SO_2	7.401	24.916		43.47	49.04	52.43	54.48
SO_3 (mp 16.9°) III	1.97	41.80		58.83	70.71	77.86	82.68
(mp 32.6°) II	10.33						
(mp 62.3°) I	25.48						
SiC				34.10	41.71	45.77	48.33
$SiCl_4$	7.719	28.70		96.78	102.55	104.85	105.98
SiO_2 石英 $\Delta H_f, 0.71^{575}$	7.70			53.43	64.43	73.72	68.95
$\Delta H_f, 2.01^{866}$ 方石英, 低 $\Delta H_f,$	9.6			47.36	62.05	67.32	69.91
1.34^{270} 至高方石英方石英, 高							
SnO				45.81	48.74	51.67	54.60
SnO_2 $\Delta H_f, 1.88^{100}$				64.43	73.93	78.53	81.76
Ti $\alpha \rightarrow \beta$ $\Delta H_f, 4.14^{882}$				26.53	28.28	30.25	32.51
β	18.62	425.22	466.81				
$TiCl_4$	9.966	35.77		146.19	104.43	105.98	106.73
TiO_2 锐钛矿	57.99		674	63.60	70.88	73.85	75.35
金红石	67		685.3	61.17	66.90	70.37	73.22
UO_2				88.91	95.35	98.99	
UO_3				265.98	290.70	304.18	
V_2O_5	65.10	263.59		150.96	168.32	177.23	190.79
WC				40.84	45.61	48.16	50.04
Xe	2.2991	12.636					
$ZnCl_2$	10.25	119.2		69.87	100.83	100.83	100.83
ZnO	18.70			45.35	49.54	51.67	53.18
ZnS $\Delta H_f, 13.4^{1020}$				49.41	52.43	54.14	55.48
$ZnSO_4$				122.09	137.32	152.55	167.78

* 二聚体, + 平衡混合物, § 单体。

表 19.3.2.2 有机物的 $\Delta_m H$ 、 $\Delta_v H$ 、 $\Delta_c H$ 数据

化 合 物 名 称			分子式	$\Delta_m H$	$\Delta_v H$	$\Delta_c H$	C_p (在标明温度下), $J \cdot mol^{-1}$			
No	中 文	英 文		$kJ \cdot mol^{-1}$			400K	600K	800K	1000K
1	二氯二氟甲烷	Dichlorodifluoromethane	CCl_2F_2				82.38	93.60	99.12	102.05
2	光气	Phosgene I	CCl_2O	5.740	24.401		63.93	71.04	74.98	77.36
		II		5.586						
		III		4.732						
3	三氯氟甲烷	Trichlorofluoromethane	CCl_3F				87.19	96.78	101.21	103.51
4	四氯化碳	Tetrachloromethane	CCl_4	2.515	29.96	32.59	91.71	99.66	103.09	104.81
		$\Delta H_f, 4.581^{47,9}$								
5	氯二氟甲烷	Chlorodifluoromethane	$CHClF_2$	4.121	20.221		65.40	78.95	87.19	92.47
6	二氯氟甲烷	Dichlorofluoromethane	$CHCl_2F$				70.21	82.42	89.58	94.18
7	三氯甲烷	Chloroform	$CHCl_3$	9.54	29.62	31.30	74.27	85.27	91.50	95.52
8	二氯甲烷	Dichloromethane	CH_2Cl_2	4.6	28.20	29.04	59.58	72.38	80.83	86.86
9	甲醛	Formaldehyde	CH_2O		24.48		39.25	48.20	55.94	61.97
10	甲酸	Formic acid	CH_2O_2	12.698	21.92	46.15	53.76	67.03	76.78	83.47
11	氯甲烷	Chloromethane	CH_3Cl	6.431	21.535		48.20	61.34	72.30	78.91
12	硝基甲烷	Methyl nitrate	CH_3NO_2	8.24	31.55	33.9	91.50	115.23	131.67	143.05
13	甲烷	Methane	CH_4	0.941	8.171		40.63	52.51	63.51	72.80
		$\Delta H_f, 0.0782^{248 \sim 252,7}$								
14	尿素	Urea	CH_4ON_2			87.9				
15	甲醇	Methanol $\Delta H_f, 0.636^{115,8}$	CH_4O	3.213	34.48	37.40	51.42	67.03	79.66	89.45
16	甲胺	Methylamine	CH_5N	6.134	25.811	24.27	60.17	78.91	93.89	105.69
17	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	$C_2H_4Cl_4$	10.5	34.7	39.3	105.02	116.57	122.55	125.81
18	四氯乙烷	Tetrachloroethylene	$C_2H_4F_4$	7.715	16.82		91.92	106.82	115.52	102.75
19	三氯乙烯	Trichloroethylene	$C_2H_4Cl_3$		31.46	34.3	91.21	104.85	112.72	117.78
20	乙炔	Acetylene	C_2H_2	3.766	16.95	21.3	50.08	57.45	62.47	66.61
21	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethylene	$C_2H_2Cl_2$	6.514	26.19	26.476	78.66	93.89	103.39	110.00
22	乙酰氯	Acetyl chloride	C_2H_3ClO			30.1	78.91	96.99	110.04	119.66
23	乙腈	Acetonitrile $\Delta H_f, 0.900^{56}$	C_2H_3N	8.167	30.5	33.32	61.17	76.78	88.95	98.32
24	乙烯	Ethylene	C_2H_4	3.351	13.544		53.01	74.77	83.81	93.85
25	乙醛	Acetaldehyde	C_2H_4O	3.222	26.11		65.81	85.86	101.25	125.35
26	乙酸	Acetic acid	$C_2H_4O_2$	11.72	23.694		81.67	105.23	121.67	133.85
27	甲酸甲酯	Methyl formate	$C_2H_4O_2$	7.531	28.24		81.59	105.44	121.75	133.89
28	草酸	Oxalic acid $\Delta H_f, 1.3(\alpha \rightarrow \beta)$	$C_2H_4O_4$			97.9				
29	溴乙烷	Bromoethane	C_2H_5Br	5.9	26.82	27.49	79.20	102.76	119.58	132.17
30	乙烷	Ethane	C_2H_6	2.858	14.715	5.021	65.48	89.33	107.99	122.59
31	乙醇	Ethanol	C_2H_6O	5.012	38.723	42.30	81.00	107.49	126.90	141.54
32	环氧乙烷	Ethylene oxide	C_2H_4O	5.171	25.527	24.94	62.55	86.27	102.93	114.93
33	乙二醇	Ethylene glycol	$C_2H_6O_2$	11.63	49.62	65.61	113.22	136.90	154.39	166.86
34	乙硫醇	Ethanethiol	C_2H_6S	4.975	26.782	27.305	88.20	113.85	133.18	148.03
35	二甲胺	Dimethylamine	C_2H_7N	5.941	26.485	25.40	87.40	118.87	142.00	159.79
36	乙胺	Ethylamine	C_2H_7N		28.0	28.0	90.58	120.00	141.80	158.49
37	丙烯腈	Acrylonitrile	C_3H_3N		32.6		76.82	96.69	110.58	120.83
38	丙二烯	Propadiene	C_3H_4		18.62		72.01	92.05	106.36	117.15
39	丙炔	Propyne	C_3H_4			22.13	72.51	91.21	105.19	115.94
40	丙烯	Propylene	C_3H_6	3.004	18.41		80.46	107.99	128.74	144.43
41	环丙烷	Cyclopropane	C_3H_6	5.443	20.054		76.61	109.41	140.46	148.07

续表

化 合 物 名 称			分子式	$\Delta_f H$	$\Delta_c H$	$\Delta_b H$	C_p (在标明温度下), $J \cdot mol^{-1}$			
No	中 文	英 文		$kJ \cdot mol^{-1}$			400K	600K	800K	1000K
42	丙烯酸	Acrylic acid	$C_3H_4O_2$		46.90	54.31	95.98	123.43	141.96	155.31
43	环氧丙烷	Propylene oxide	C_3H_6O	6.531	28.74	27.91	92.72	125.81	149.29	166.48
44	丙酮	Acetone	C_3H_6O	5.715	29.087		92.05	122.76	146.15	163.80
45	丙酸	Propionic acid	$C_3H_6O_2$	7.531	32.284	57.3				
46	甲酸乙酯	Ethyl formate	$C_3H_6O_2$	9.20	30.129					
47	1-氯丙烷	1-Chloropropane	C_3H_7Cl		27.70	28.9	106.11	139.87	164.18	182.38
48	二甲基甲酰胺	<i>N,N</i> -Dimethylformamide	C_3H_7NO			47.7				
49	丙烷	Propane	C_3H_8	3.523	18.774	15.083	94.01	128.70	154.77	174.60
50	正丙醇	1-Propanol	C_3H_8O	5.197	41.765	47.53	108.20	144.60	171.71	192.17
51	丙三醇	Glycerol	$C_3H_8O_3$	18.477		85.8				
52	正丙胺	1-Propylamine	C_3H_9N			31.21	119.29	158.95	188.03	210.08
53	三甲胺	Trimethylamine	C_3H_9N	6.544	22.93	22.01	117.49	160.41	190.87	213.30
54	丁二炔	Butadiyne	C_4H_2				84.39	96.82	105.06	111.34
55	呋喃	Furan $\Delta_f H_1, 2.046^{123.2}$	C_4H_6O	3.803	27.087	27.66	88.70	122.63	143.97	158.53
56	顺-丁烯二酸	Maleic acid	$C_4H_4O_4$			110.11				
57	反-丁烯二酸	Fumaric acid	$C_4H_4O_4$			136.0				
58	噻吩	Thiophene $\Delta_f H_1, 0.636^{-101.6}$	C_4H_4S	5.088	31.46	34.60	96.32	129.49	150.67	165.44
59	环丁烯	Cyclobutene	C_4H_6				90.33	126.78	151.71	169.58
60	1-丁炔	1-Butyne	C_4H_6	6.029		23.72	99.87	128.99	150.41	166.69
61	1,2-丁二烯	1,2-Butadiene	C_4H_6	6.966	24.35	23.89	98.49	128.53	150.67	167.44
62	1,3-丁二烯	1,3-Butadiene	C_4H_6	7.983	22.68	21.05	101.63	133.22	154.14	169.54
					143.1					
63	丁二酸	Succinic acid	$C_4H_6O_4$			117.6				
64	2-甲基丙烯	2-Methylpropene	C_4H_8	5.933	22.117	20.29	111.17	147.70	175.14	196.02
65	1-丁烯	1-Butene	C_4H_8	3.849	21.916	20.13	108.95	147.03	174.89	195.89
66	顺-2-丁烯	2-Butene cis	C_4H_8	7.309		22.13	101.80	141.42	171.00	193.09
67	反-2-丁烯	2-Butene trans	C_4H_8	9.757	23.347	21.34	108.88	145.60	184.93	194.89
68	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	C_4H_8O			32.01				
69	2-丁酮	2-Butanone	C_4H_8O	8.439	31.275	34.89	124.73	163.55	192.80	214.76
70	正丁醛	<i>n</i> -Butyraldehyde	C_4H_8O	11.104	26.527	33.68	126.36	165.69	194.97	216.31
71	正丁酸	Butyric acid	$C_4H_8O_2$	10.46		63.6				
72	乙酸乙酯	Ethyl acetate	$C_4H_8O_2$	10.481	32.300	36.11	137.40	182.63	213.43	234.51
73	1-氯丁烷	1-Chlorobutane	C_4H_9Cl		30.88	33.5	135.14	178.95	210.50	233.97
74	2-氯丁烷	2-Chlorobutane	C_4H_9Cl		29.20	31.80	136.06	180.67	212.71	236.81
75	丁烷	Butane $\Delta_f H_1, 2.067^{-165.60}$	C_4H_{10}	4.661	22.393	21.066	123.85	168.62	201.79	226.86
76	正丁醇	1-Butanol	$C_4H_{10}O$	9.37	43.14	52.38	137.24	183.68	218.03	243.76
77	乙醚	Diethyl ether	$C_4H_{10}O$	7.301	26.69	27.263	138.11	16.40	218.66	244.81
78	二甘醇	Diethylene glycol	$C_4H_{10}O_3$		52.3	57.3				
79	二乙胺	Diethylamine	$C_5H_{11}N$			31.8	145.94	197.23	234.97	263.22
80	吡啶	Pyridine	C_5H_5N	8.280	35.10	40.21	106.36	149.45	177.78	197.36
81	环戊二烯	Cyclopentadiene	C_5H_6			28.37				
82	1-戊炔	1-Pentyne	C_5H_8		27.74	28.41	130.12	169.03	197.07	218.40
83	1,2-戊二烯	1,2-Pentadiene	C_5H_8		27.57	28.66	131.38	170.71	199.58	220.92
84	1,3-戊二烯(顺)	1,3-Pentadiene cis	C_5H_8		27.61	28.33	123.43	166.94	196.65	218.40
	(反)	1,3-Pentadiene trans	C_5H_8		27.03	27.78	130.54	171.13	199.58	220.08

续表

No	化 合 物 名 称		分子式	$\Delta_m H$	$\Delta_v H$	$\Delta_s H$	C_p (在标明温度下), $J \cdot mol^{-1}$			
	中 文	英 文		$kJ \cdot mol^{-1}$			400K	600K	800K	1000K
85	1,4-戊二烯		C_5H_8	6.142	25.15	25.15	130.96	170.71	199.16	220.50
86										
87	环戊烯	Cyclopentene	C_5H_8	3.364		28.07	104.93	155.60	191.54	217.32
88	环戊酮	Cyclopentanone	C_5H_8O			42.72				
89	环戊烷	Cyclopentane	C_5H_{10}	0.6088	27.296	28.527	118.74	178.11	220.08	250.37
		$\Delta H_f, 0.481^{186.08}$								
		$\Delta H_f, 4.483^{150.76}$								
		$\Delta H_f, 0.344^{135.08}$								
90	2-甲基-1-丁烯	2-Methyl-1-butene	C_5H_{10}	7.912	25.497	25.861	138.91	187.11	222.38	248.66
91	3-甲基-1-丁烯	3-Methyl-1-butene	C_5H_{10}	5.360	24.058	23.85	147.53	192.05	225.31	250.33
92	2-甲基-2-丁烯	2-Methyl-2-butene	C_5H_{10}	7.598	26.305	27.062	133.60	181.67	217.78	244.97
93	环戊醇	Cyclopentanol	$C_5H_{10}O$			57.49				
94	正戊酸	Pentanoic acid	$C_5H_{10}O_2$	16.108	44.06	69.5				
95	戊烷	Pentane	C_5H_{12}	8.401	25.77	26.44	152.84	207.69	248.11	278.45
96	异戊烷	2-Methylbutane	C_5H_{12}	5.151	24.690	24.85	152.67	208.74	249.83	280.83
97	2,2-二甲基丙烷	2,2-Dimethylpropane	C_5H_{12}	3.146	22.753	21.778	157.11	214.26	254.30	283.68
		$\Delta H_f, 2.577^{133.14}$								
98	1-戊醇	1-Pentanol	$C_5H_{12}O$	9.79	44.4	56.94	166.27	222.76	264.35	295.35
99	六氯代苯	Hexachlorobenzene	C_6Cl_6	25.5		97.1	201.17	233.38	250.87	260.83
100	全氟代苯	Hexafluorobenzene	C_6F_6	11.590	31.677	36.02	183.59	219.87	241.08	253.68
101	氯苯	Chlorobenzene	C_6H_5Cl	9.54	36.53	41.05	128.11	172.21	200.37	219.58
102	苯	Benzene	C_6H_6	9.866	30.761	33.849	111.88	157.86	88.53	209.87
103	苯酚	Phenol	C_6H_6O	11.514	40.71	68.66	135.77	182.17	211.79	232.17
104	氢醌	Hydroquinone	$C_6H_6O_2$			99.2				
105	苯胺	Aniline	C_6H_7N	10.539	44.530	55.752	142.97	192.84	225.06	247.61
106	环己烯	Cyclohexene $\Delta H_f, 4.251^{133.4}$	C_6H_{10}	3.293	30.480	33.47	144.93	206.90	248.91	278.74
107	环己酮	Cyclohexanone	$C_6H_{10}O$		37.66	45.06	150.62	221.33	271.96	305.43
108	己二酸	Adipic acid	$C_6H_{10}O_4$			128.9				
109	ϵ -己内酰胺	ϵ -Caprolactam	$C_6H_{11}NO$		59.50	83.3				
110	环己烷	Cyclohexane $\Delta H_f, 6.740^{87}$	C_6H_{12}	2.678	29.957	33.037	149.87	225.22	279.32	317.15
111	环己醇	Cyclohexanol $\Delta H_f, 8.20^{9.7}$	$C_6H_{12}O$	1.699	45.501	53.639	172.13	248.07	302.00	339.45
112	乙酸正丁酯	<i>n</i> -Butyl acetate	$C_6H_{12}O_2$			43.60				
113	二丙醚	Di- <i>n</i> -propyl ether	$C_6H_{14}O$			36.0	196.23	261.96	311.24	347.98
114	二异丙醚	Diisopropyl ether	$C_6H_{14}O$	11.025	29.08	32.43	196.23	261.96	311.25	347.98
115	正己烷	Hexane	C_6H_{14}	13.079	28.853	31.55	181.88	246.81	294.39	330.08
116	1-己醇	1-Hexanol	$C_6H_{14}O$	15.40	48.5	61.9	195.31	261.83	310.66	346.94
117	三硝基甲苯	2,4,6-Trinitrotoluene	$C_7H_5N_3O_6$			118.4				
118	苯甲醛	Benzaldehyde	C_7H_6O			50				
119	苯甲酸	Benzoic acid	$C_7H_6O_2$	18.07	50.63	94.98				
120	甲苯	Toluene	C_7H_8	6.636	33.18	37.99	140.08	197.48	236.86	264.93
121	1-庚烯	1-Heptene $\Delta H_f, 0.3^{136}$	C_7H_{14}	12.401	31.09	35.65	196.52	264.60	314.13	351.04
			(I)							
			(II)	12.640						
122	甲基环己烷	Methylcyclohexane	C_7H_{14}	6.753	31.13	35.35	185.56	269.70	329.45	371.50
123	庚烷	Heptane	C_7H_{16}	14.054	31.694	36.57	210.96	285.89	340.70	381.58

续表

化 合 物 名 称			分子式	$\Delta_m H$	$\Delta_v H$	$\Delta_s H$	C_p (在标明温度下), $J \cdot mol^{-1}$			
No	中 文	英 文		$kJ \cdot mol^{-1}$			400K	600K	800K	1000K
124	1-庚醇	1-Heptanol	$C_7H_{16}O$	13.22	48.1	69.0	224.35	300.91	356.98	398.53
125	苯乙烯	Styrene	C_8H_8	10.950	37.03	43.93	160.33	218.15	256.90	284.18
126	乙苯	Ethylbenzene	C_8H_{10}	9.184	35.56	42.26	170.54	236.14	280.96	312.84
127	邻-二甲苯	<i>o</i> -Xylene	C_8H_{10}	13.60	36.82	43.43	171.67	234.22	278.82	311.08
128	间-二甲苯	<i>m</i> -Xylene	C_8H_{10}	11.569	36.36	42.68	167.49	232.25	277.86	310.58
129	对-二甲苯	<i>p</i> -Xylene	C_8H_{10}	17.11	35.98	42.38	166.10	230.79	276.73	309.70
130	1,1-二甲基环己烷	1,1-Dimethylcyclohexane $\Delta H_f, 5.893^{120.01}$	C_8H_{16}	2.071	32.59	37.836	212.13	310.03	379.49	427.60
131	1,2-二甲基环己烷 (顺)	1,2-Dimethylcyclohexane <i>cis</i> $\Delta H_f, 8.259^{100.6}$	C_8H_{16}	1.644	33.64	39.715	213.80	309.62	376.98	424.26
				10.422	32.89	38.359	217.15	312.13	378.65	425.51
	(反)	<i>trans</i>		10.493						
132	1-辛烯	1-Octene	C_8H_{16}	15.313	33.76	40.58	225.56	303.67	360.45	402.50
133	乙基环己烷	Ethylcyclohexane	C_8H_{16}	8.335	34.31	40.46	215.89	310.03	376.98	223.84
134	3-乙基己烷	3-Ethylhexane	C_8H_{18}		33.60	39.66				
135	辛烷	Octane	C_8H_{18}	20.740	34.413	41.489	239.95	324.97	387.02	433.46
136	二丁基醚	Di- <i>n</i> -butyl ether	$C_8H_{18}O$		36.94	43.9	254.30	340.12	403.84	451.29
137	1-辛醇	1-Octanol	$C_8H_{18}O$	42.3	46.9	65.3	253.38	339.99	403.30	450.11
138	α -甲基苯乙烯(顺)	α -Methylstyrene	C_9H_{10}				187.44	253.97	300.41	333.88
	β -甲基(反)苯乙烯	β -Methylstyrene <i>cis</i>					187.44	253.97	300.41	333.88
		β -Methylstyrene <i>trans</i>					189.12	256.06	302.08	334.72
139	正丙基苯	<i>n</i> -Propylbenzene (I)	C_9H_{12}	9.268	38.24	46.23	200.08	275.56	327.61	364.68
		(II)		8.49						
140	异丙苯	Isopropylbenzene	C_9H_{12}	7.78	37.53	45.15	200.83	276.98	328.86	365.26
141	1,2,3-三甲基苯	1,2,3-Trimethylbenzene $\Delta H_f, 0.657^{54.46}$ $\Delta H_f, 1.335^{42.89}$	C_9H_{12}	8.180	40.04	49.08	196.23	267.78	320.91	359.41
142	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene (I)	C_9H_{12}	13.192	39.25	47.95	196.48	268.99	321.88	360.24
143	1,3,5-三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene (II)	C_9H_{12}	9.514	39.04	47.49	194.18	268.11	321.50	360.12
144	壬烷	Nonane $\Delta H_f, 6.28^{55.97}$	C_9H_{20}	15.56	36.90	46.44	269.03	364.05	433.30	484.93
145	萘	Naphthalene	$C_{10}H_8$	18.979	43.26	73.6	179.20	249.66	296.10	327.94
146	异丁基苯	Isobutylbenzene	$C_{10}H_{14}$			48.28				
147	丁基苯	Butylbenzene stable (I)	$C_{10}H_{14}$	11.221		50.12	229.07	314.64	373.92	416.27
		metastable (II)		11.259	39.25					
148	叔-丁基苯	<i>t</i> -Butylbenzene	$C_{10}H_{14}$			48.12				
149	1,4-二乙基苯	1,4-Diethylbenzene	$C_{10}H_{14}$	10.59	39.37	52.47	228.78	20.25	372.54	414.89
150	癸二酸	Decanedioic acid	$C_{10}H_{18}O_4$			153.1				
151	癸烷	Decane	$C_{10}H_{22}$	28.715	39.279	51.367	298.07	403.17	480.83	536.39
152	1-甲基萘	1-Methylnaphthalene $\Delta H_f, 4.979^{32.37}$	$C_{11}H_{10}$	4.853	46.0		212.30	292.00	345.10	381.62
153	2-甲基萘	2-Methylnaphthalene $\Delta H_f, 5.612^{15.4}$	$C_{11}H_{10}$	11.749	46.0		211.29	289.99	343.21	380.16
154	苯醚	Diphenyl ether	$C_{12}H_{10}O$	17.217	64.8 ²⁵	82.0				

注: $\Delta_m H$ 为熔点下熔融焓, $kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta_v H$ 为沸点下蒸发焓, $kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta_s H$ 为 298.15K 下升华焓, $kJ \cdot mol^{-1}$; C_p 为标明温度 T (K) 下存在的物理状态的热容, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$; ΔH_f 为标明温度下 ($^{\circ}C$) 转变点的转变焓 (不同晶态), $kJ \cdot mol^{-1}$ 。

19.3.3 有机物的燃烧焓

燃烧量在标准压力和 20℃ 下进行的,表中有 * 的反映 25℃。

表 19.3.3.1 有机化合物的燃烧焓

化 学 式	名 称	$-\Delta_c H_m$ kJ·mol ⁻¹	化 学 式	名 称	$-\Delta_c H_m$ kJ·mol ⁻¹
C₁					
CH ₄ (g)	甲烷	890.31 *	H ₂ NCH ₂ CO ₂ H(s)	甘氨酸	973.5 *
CS ₂ (l)	二硫化碳	1031.8	(CONH ₂) ₂ (s)	草酰胺	850.2
CCl ₄ (l)	四氯化碳	156.1	CH ₃ NCO(l)	异氰酯甲酯	1127.2
CHCl ₃ (l)	氯仿	373.2	C ₂ H ₅ NO ₂ (l)	硝基乙烷	1348.1
CHI ₃ (s)	碘仿	677.4	C₃		
CH ₃ Br(蒸气)	溴甲烷	769.9	C ₃ H ₄ (g)	丙炔	1946.0
CH ₃ Cl(g)	氯甲烷	687.0	CH ₃ CHCH ₂ (g)	内烯	2051.0
CH ₂ Cl ₂ (蒸气)	二氯甲烷	446.9	CH ₂ CH ₂ CH ₂ (g)	环丙烷	2091.5
CH ₂ I ₂ (l)	二碘甲烷	746.4	C ₃ H ₈ (g)	丙烷	2219.9 *
CH ₃ I(l)	碘甲烷	814.6	C ₃ H ₇ Br(蒸气)	溴丙烷	2080.7
COS(g)	氧硫化碳	546.0	C ₃ H ₇ Cl(蒸气)	氯丙烷	2001.2
CH ₂ O(g)	甲醛	570.78 *	C ₃ H ₅ I(l)	碘丙烷	2151.8
HCO ₂ H(l)	甲酸	254.64 *	(CH ₃) ₃ N(l)	三甲胺	2420.9
CH ₃ OH(l)	甲醇	726.51 *	C ₂ H ₅ NC(l)	乙肼	1996.2
CH ₃ NH ₂ (l)	甲胺	1060.6	C ₂ H ₅ CN(l)	丙腈	1909.6
HCONH ₂ (s)	甲酰胺	564.4	C ₃ H ₇ NH ₂ (l)	丙胺	2365.3 *
NH ₂ CONH ₂ (s)	尿素	631.7 *	(CH ₃) ₂ CO(l)	丙酮	1790.4 *
CH ₃ NO ₂ (l)	硝基甲烷	708.8	CH ₂ CHCHO(l)	丙烯醛	1630.1
C₂			CH ₂ CHCO ₂ H(l)	丙烯酸	1368.2 *
(CN) ₂ (g)	氰	1080.7	CH ₂ CHCH ₂ OH(l)	丙烯醇	1851.0
C ₂ Cl ₆ (s)	六氯乙烷	460.2	(CH ₃) ₂ CHOH(l)	异丙醇	1986.6
(CH) ₂ (g)	乙炔	1299.6 *	CH ₂ (CO ₂ H) ₂ (s)	丙二酸	861.2 *
C ₂ H ₄ (g)	乙烯	1411.0 *	C ₂ H ₅ CHO(l)	丙醛	1816.3
C ₂ H ₆ (g)	乙烷	1559.8 *	C ₂ H ₅ CO ₂ H(l)	丙酸	1527.3 *
C ₂ H ₅ Br(蒸气)	溴乙烷	1424.7	C ₃ H ₇ OH(l)	正丙醇	2019.8 *
C ₂ H ₅ I(l)	碘乙烷	1489.5	CH ₃ CHOHCH ₂ OH(l)	丙二醇	1803.3
CH ₃ CHCl ₂ (l)	1,1-二氯乙烷	1117.5	CO(OCH ₃) ₂ (l)	碳酸二甲酯	1425.9
(CH ₂ I) ₂ (s)	碘化乙烯	1359.0	HCO ₂ C ₂ H ₅ (l)	甲酸乙酯	1638.9
CH ₃ CN(l)	乙腈	1265.2	CH ₃ CO ₂ CH ₃ (l)	乙酸甲酯	1594.9
(CH ₃) ₂ NH(l)	二甲胺	1743.5	CH ₃ OC ₂ H ₅ (蒸气)	甲乙醚	2107.4 *
C ₂ H ₅ NH ₂ (l)	乙胺	1713.3 *	(CH ₂ OH) ₂ CHOH(l)	甘油	1661.0
(CH ₂ NH ₂) ₂ (l)	乙二胺	1893.7	C ₃ H ₅ (NO ₂) ₃ (l)	三硝基甘油	1541.4
CH ₃ CHO(l)	乙醛	1166.4 *	C ₃ H ₇ NO ₂ (l)	硝基丙烷	1999.5
CH ₃ CO ₂ H(l)	乙酸	874.54	NH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ (s)	氨基甲酸乙酯	1661.9
(CH ₃) ₂ O(g)	甲醚	1454.4	C ₂ H ₅ CONH ₂ (s)	丙酰胺	1840.5
C ₂ H ₅ OH(l)	乙醇	1366.8 *	C ₂ H ₅ NOC(l)	异氰酸乙酯	1776.1
(CH ₂ OH) ₂ (l)	乙二醇	1179.5	CH ₃ CH(NH ₂)CO ₂ H(s)	丙氨酸	1622.1
CH ₂ OHCO ₂ H(s)	羟基羧酸	694.96 *	C₄		
(CO ₂ H) ₂ (s)	草酸	245.6 *	CNC≡CCN(s)	丁炔二腈	2153.9
HCO ₂ CH ₃ (l)	甲酸甲酯	979.5 *	(CH ₃) ₃ CH(g)	异丁烷	2859.3
ClCH ₂ CO ₂ H(s)	氯乙酸	715.5	C ₄ H ₉ OH(l)	正丁醇	2675.8 *
Cl ₃ CCO ₂ H(s)	三氯乙酯	388.3	CH ₃ C ₂ H ₅ CHNH ₂ (l)	仲丁胺	2983.2
CH ₃ CONH ₂ (s)	乙酰胺	1182.4	(CH ₃) ₃ CNH ₂ (l)	特丁胺	2995.7
C ₂ H ₅ ONO ₂ (蒸气)	硝酸乙酯	1348.9	C ₄ H ₉ NH ₂ (l)	异丁胺	2985.7
C ₂ H ₅ ONO(蒸气)	亚硝酸乙酯	1391.6	(C ₂ H ₅) ₂ NH(l)	二乙胺	2999.5
			C ₄ H ₇ CN(l)	丁腈	2566.0

续表

化 学 式	名 称	$-\Delta_c H_m$ kJ·mol ⁻¹	化 学 式	名 称	$-\Delta_c H_m$ kJ·mol ⁻¹
(CH ₂ CN) ₂ (l)	丁二腈	2283.2	(CH ₂) ₃ (CO ₂ H) ₂ (s)	戊二酸	2150.9
C ₄ H ₅ N(l)	吡咯	2375.3	CO(OC ₂ H ₅) ₂ (l)	碳酸二乙酯	2710.8
(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ OH(l)	异丁醇	2670.2	(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂ (l)	草酸二乙酯	2995.7
(CH ₃) ₃ COH(l)	三甲基甲醇	2633.0	C ₂ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅ (l)	丙酸乙酯	2890.3
(CHOHCH ₂ OH) ₂ (s)	丁四醇	2109.2	C ₃ H ₇ CO ₂ CH ₃ (l)	丁酸甲酯	2898.7
(C ₂ H ₅) ₂ O(l)	乙醚	2751.1*	(CH ₃) ₂ CHCO ₂ CH ₃ (l)	异丁酸甲酯	2904.5
CH ₃ CHCHCHO(l)	巴豆醛	2268.1	CH ₂ OH(CHOH) ₃ CHO(s)	阿拉伯糖	2342.6
CH ₃ CHOHCH ₂ CHO(l)	β -羟基丁醛	2287.0	C ₃ H ₄ O ₂ N ₄ (s)	尿酸	1925.5
(CH ₃) ₂ CHCHO(蒸气)	异丁醛	2497.0	C ₆		
CH ₃ COC ₂ H ₅ (l)	甲乙酮	2444.2	C ₆ Cl ₆ (s)	六氯化苯	2129.7
C ₃ H ₇ CO ₂ H(l)	正丁酸	2183.5*	C ₆ H ₆ (l)	苯	3267.5
(CHCO ₂ H) ₂ (s)	反丁烯二酸	1334.7	C ₆ H ₆ (l)	二氢化苯	3547.2
(CHCO ₂ H) ₂ (s)	顺丁烯二酸	1355.2*	[(CH ₃) ₂ CH] ₂ (蒸气)	双异丙基	4158.5
(CHOH) ₂ (CO ₂ H) ₂ (s)	<i>l</i> -酒石酸	1149.3*	(CH ₂ CHCH ₂) ₂ (蒸气)	1,5-己二烯	3779.8
(CHOH) ₂ (CO ₂ H) ₂ (s)	<i>d, l</i> -酒石酸	1140.6*	C ₆ H ₁₀ (l)	环己烯	3731.7
(CHOHCO ₂ H) ₂ (s)	内消旋酒石酸	1154.8	C ₆ H ₁₂ (l)	己烯	3985.7
(CH ₃) ₂ CHCO ₂ H(l)	异丁酸	2164.8	CH ₂ (CH ₃) ₄ CH ₂ (l)	环己烷	3919.9*
CH ₃ CHOHCO ₂ CH ₃ (l)	乳酸甲酯	2080.3	C ₆ H ₁₄ (l)	己烷	4163.1*
C ₂ H ₅ CO ₂ CH ₃ (蒸气)	丙酸甲酯	2310.8	CH ₃ CHC ₃ H ₆ CH ₂ (l)	甲基环戊烷	3924.2
CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅ (l)	乙酸乙酯	2246.4	C ₆ I ₅ F(l)	氟苯	3126.3
(CO ₂ CH ₃) ₂ (l)	草酸二甲酯	1674.4	C ₆ H ₆ Cl ₂ (l)	邻二氯苯	2810.8
(CH ₃ CO) ₂ O(l)	乙酸酐	1806.2*	C ₆ H ₅ I(l)	碘苯	3224.6
(CHCO) ₂ O(s)	顺丁烯二酸酐	1389.5*	(CH ₂) ₆ N ₄ (s)	乌洛托品	4212.0
C ₄ H ₄ S(l)	噻吩	2805.4	C ₆ H ₁₃ NH ₂ (l)	己胺	4276.9
C ₃ H ₇ CONH ₂ (s)	丁酰胺	2493.7	C ₆ H ₅ NHNH ₂ (s)	苯肼	3662.8
(CH ₃) ₂ CHCONH ₂ (s)	异丁酰胺	2493.2	C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂ (s)	对苯二胺	3528.8
C ₅			C ₆ H ₅ NH ₂ (l)	苯胺	3396.2
			C ₆ H ₄ (OH) ₂ (s)	醌醇	2857.7*
C ₅ H ₁₀ (l)	戊烯	3361.4	(CHOH) ₆ (s)	环己六醇	2770.2
(CH ₃) ₂ CCHCH ₃ (l)	三甲基乙烯	3330.5	CH ₂ (CH ₂) ₄ CHOH(l)	环己醇	3726.7
(CH ₃) ₂ CCHCH ₃ (蒸气)	三甲基乙烯	3362.3	CH ₃ (C ₂ H ₅) ₂ CHOH(l)	甲基二乙基甲醇	3878.6
CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂ (l)	环戊烷	3290.9*	CH ₃ COC ₄ H ₉ (l)	甲基丁基酮	3745.5
(CH ₃) ₄ C(g)	四甲基甲烷	3525.4	(CH ₂) ₄ (CO ₂ H) ₂ (s)	己二酸	2796.1*
CH ₃ CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ (l)	甲基环丁烷	3281.1	C ₅ H ₁₁ CO ₂ H(l)	己酸	3491.5*
C ₅ H ₁₂ (l)	异戊烷	3507.4(?)	C ₆ H ₈ O ₇ (无水)(s)	柠檬酸	1960.6*
C ₅ H ₁₂ (g)	异戊烷	3529.2(?)	(C ₂ H ₅) ₂ CHCO ₂ H(l)	二乙基醋酸	3476.1
C ₅ H ₁₂ (g)	戊烷	3536.1*	(C ₂ H ₅ CO) ₂ O(l)	丙酸酐	3123.8
C ₅ H ₁₂ (l)	戊烷	3509.5*	CH ₃ COCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ (l)	乙酰乙酸乙酯	2890.3
(CH ₃) ₂ CHC ₂ H ₄ NH ₂ (l)	异戊胺	3626.7	C ₃ H ₇ CO ₂ C ₂ H ₅ (l)	乙酸乙酯	3561.4
C ₃ H ₅ N(l)	吡啶	2782.4*	(CHCO ₂ CH ₃) ₂ (s)	顺丁烯二酸二甲酯	2775.2*
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH(l)	戊醇	3320.8	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	β -D-果糖	2811.6
C ₅ H ₇ (OH) ₅ (s)	阿糖醇	2766.5	C ₂ H ₁₁ O ₅ CHO(s)	α -D-半乳糖	2803.7
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ CHOH(l)	二甲基乙基甲醇	3282.8	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	α -D-葡萄糖	2803.0
C ₄ H ₃ OCHO(l)	糠醛	2340.9	C ₆ H ₅ OH(s)	酚	3053.5
(C ₂ H ₅) ₂ CO(l)	二乙酮	3077.8	C ₂ H ₃ (OH) ₃ (s)	间苯三酚	2659.8
CH ₃ COCH(CH ₃) ₂ (l)	甲基异丙基酮	3070.6	C ₆ H ₄ (OH) ₂ (s)	邻苯二酚	2850.6*
CH ₃ COC ₃ H ₇ (l)	甲丙酮	3099.4*	C ₆ H ₃ (OH) ₃ (s)	连苯三酚	2672.3
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃ (l)	乙酰丙酮	2576.9	C ₂ H ₄ (OH) ₂ (s)	间苯二酚	2857.7
C ₄ H ₉ CO ₂ H(l)	戊酸	2837.3*			

续表

化 学 式	名 称	$-\Delta_c H_m$ kJ·mol ⁻¹	化 学 式	名 称	$-\Delta_c H_m$ kJ·mol ⁻¹
$O \rightleftharpoons C_6H_4 \rightleftharpoons O(s)$	苯醌	2747.2	$CH_3C_6H_4OH(s)$	邻甲酚	3693.3*
$C_6H_2OH(NO_2)_3(s)$	苦味酸	2559.8	$CH_3C_6H_4OH(l)$	对甲酚	3692.4
$1,2,4-C_6H_3(OH)(NO_2)_2(s)$	二硝基酚	2711.2	$CH_3C_6H_4OH(s)$	对甲酚	3698.6*
$C_6H_5N_2NO_3(s)$	硝酸重氮苯	3274.4	$CH_3C_6H_4OH(l)$	间甲酚	3684.0
$C_6H_4(NO_2)_2(s)$	间二硝基苯	2915.4	$OC_6H_3(CH_3)O(s)$	甲苯醌	3360.6
$1,3,5-C_6H_3(NO_2)_3(s)$	三硝基苯	2776.9	$C_6H_5COCl(l)$	苯酰氯	3275.2
$C_6H_5NO_2(l)$	硝基苯	3092.8	$ClC_6H_4CO_2H(s)$	邻氯苯甲酸	3073.1
$HOC_6H_4NH_2(s)$	对氨基苯酚	3179.8	$(C_6H_4NH_2)_3COH(s)$	三氨基三苯甲醇	10391.0
$HOC_6H_4NO_2(s)$	邻硝基苯酚	2883.2	$O_2NC_6H_4CHO(s)$	间硝基苯甲醛	3348.9
$HOC_6H_4NO_2(s)$	间硝基苯酚	2863.5	$O_2NC_6H_4CO_2H(s)$	间硝基苯甲酸	3050.6
$HOC_6H_4NO_2(s)$	对硝基苯酚	2831.9	$CH_3OC_6H_4NH_2(s)$	对甲氧基苯胺	3866.0
$C_6H_4(NH_2)NO_2(s)$	邻硝基苯胺	3204.1	$C_6H_5CONH_2(s)$	苯酰胺	3546.4
$C_6H_4(NH_2)NO_2(s)$	间硝基苯胺	3201.6	$C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3(s)$	三硝基甲苯	3433.8
$C_6H_4(NH_2)NO_2(s)$	对硝基苯胺	3184.0	$2,4-C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2(s)$	2,4-二硝基甲苯	3568.1
C ₇			$CH_3C_6H_4NO_2(l)$	邻硝基甲苯	3753.0
$CH_3C_6H_5(l)$	甲苯	3908.7	$CH_3C_6H_4NO_2(s)$	对硝基甲苯	3717.9
$CHC(CH_2)_4CH_3(l)$	1-庚炔	4565.6	C ₈		
$CH_2(CH_2)_5CH_2(l)$	环庚烷	4519.2	$C_6H_5CCH(l)$	苯乙炔	4285.3
$CH_3C_6H_{11}(l)$	甲基环己烷	4568.1	$C_6H_5CHCH_2(l)$	苯乙烯	4381.0
$C_7H_{16}(l)$	庚烷	4811.2	$(CH_3)_2C_6H_4(l)$	邻二甲苯	4567.7
$C_6H_5COOH(s)$	苯甲酸	3226.9	$(CH_3)_2C_6H_4(l)$	间二甲苯	4553.9
$(C_2H_5)_3CH(l)$	3-乙基戊烷	4811.2	$(CH_3)_2C_6H_4(l)$	对二甲苯	4556.8
$(CH_3)_3CC_3H_7(l)$	2,2-二甲基戊烷	4807.0	$C_2H_5C_6H_5(l)$	乙苯	4565.6
$(CH_3)_3CCH(CH_3)_2(l)$	2,2,3-三甲基丁烷	4802.8	$CH_3C_7H_{13}(l)$	甲基环庚烷	5207.0
$(CH_3)_3CHC_4H_9(l)$	2-甲基己烷	4807.0	$C_6H_{18}(l)$	辛烷	5450.5
$C_2H_5CH_3CHC_3H_7(l)$	3-甲基己烷	4807.0	$(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2(l)$	2,2,4-三甲基戊烷	5455.5
$C_6H_5CH_2Cl(l)$	苄基氯	3708.7	$(CH_3)_2CHC_5H_{11}(l)$	2-甲基庚烷	5464.7
$C_6H_5CH_2NH_2(l)$	苄胺	4056.0	$[(CH_3)_2CHCH_2]_2(l)$	双异丁基	5240.0
$C_6H_5NHCH_3(l)$	甲基苯胺	4073.1	$(CH_3)_2CHC_2H_4CH(CH_3)_2(l)$	2,5-二甲基己烷	5453.0
$C_7H_{13}NH_2(l)$	庚胺	4932.5	$[C_2H_5(CH_3)CH]_2(l)$	3,4-二甲基己烷	4312.4
$CH_3C_6H_4NH_2(l)$	邻甲苯胺	4034.6	$(C_2H_5)_2CHC_3H_7(l)$	3-乙基己烷	5448.8
$CH_3C_6H_4NH_2(l)$	间甲苯胺	4038.8	$[(CH_3)_3C]_2(s)$	六甲基乙烷	5446.7
$CH_3C_6H_4NH_2(l)$	对甲苯胺	4009.9	$C_6H_5N(CH_3)_2(l)$	二甲苯胺	4781.1
$C_6H_5CN(l)$	苯基腈	3621.3	$C_6H_5NHC_2H_5(l)$	乙基苯胺	4692.4
$C_6H_5CH_2OH(l)$	苯甲醇	3741.8	$C_6H_5CH_2CN(l)$	苯乙腈	4378.6
$(C_2H_5)_3CHOH(l)$	三乙基醇	4518.7	$CH_3C_6H_4CN(l)$	邻甲基苯腈	4310.8
$CH_3(CH_2)_5CH_2OH(l)$	庚醇	4622.9	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH(l)$	辛醇	5280.2
$C_6H_5OCH_3(l)$	苯甲醚	3786.9	$(CH_3O)_2C_6H_4(s)$	醚醇二甲醚	4245.5
$C_6H_5CHO(l)$	苯甲醛	3527.9*	$C_6H_5OC_6H_5(l)$	苯乙醚	4436.6
$CH_3(CH_2)_5CHO(l)$	庚醛	4444.2*	$C_6H_5COCH_3(s)$	苯乙酮	4148.9*
$C_6H_4(OH)CHO(l)$	邻羟基苯甲醛	3332.1*	$CH_3COC_6H_{13}(l)$	甲己酮	5042.1
$C_6H_4(OH)CHO(l)$	间羟基苯甲醛	3299.9	$C_6H_4(CO_2H)_2(s)$	间苯二甲酸	3214.6
$C_6H_4(OH)CHO(l)$	对羟基苯甲醛	3316.7	$C_6H_4(CO_2H)_2(s)$	对苯二甲酸	3223.4
$HOC_6H_4CO_2H(s)$	水杨酸	3022.5	$C_6H_4(CO_2H)_2(s)$	邻苯二甲酸	3223.5
$CH_3CO_2C_5H_{11}(l)$	醋酸戊酯	4361.8	$C_6H_5CH_2CO_2H(s)$	苯乙酸	3892.8*
$C_4H_9CO_2C_2H_5(l)$	戊酸乙酯	4257.2	$CH_3C_6H_4CN(l)$	邻甲苯基腈	4310.8
$CH_2(CO_2C_2H_5)_2(l)$	丙二酸二乙酯	3599.9	$(CH_2CO_2C_6H_5)_2(l)$	丁二酸二乙酯	4214.5
$CH_3C_6H_4OH(l)$	邻甲酚	3692.8	$C_6H_5CO_2CH_3(l)$	苯甲酸甲酯	3957.6*

续表

化 学 式	名 称	$-\Delta_c H_m$ kJ·mol ⁻¹	化 学 式	名 称	$-\Delta_c H_m$ kJ·mol ⁻¹
$C_6H_4(CO)_2O(s)$	邻苯二酐	3277.7	$C_6H(CH_3)_6(s)$	五甲基苯	6501.9
$HOC_6H_4CO_2CH_3(l)$	水杨酸甲酯	3759.7*	$C_{10}H_7CN(s)$	α -萘甲腈	5548.8
$C_6H_4(CO)_2NH(s)$	邻苯二酰亚胺	3554.3	$C_{10}H_7CN(s)$	β -萘甲腈	5527.1
$CH_3CONHC_6H_5(s)$	乙酰苯胺	4227.5	$C_{10}H_{21}COOH(s)$	十一酸	6760.9
C_9			$C_{10}H_7CO_2H(s)$	β -萘甲酸	5136.3
$(CH_3)_3C_6H_3(l)$	1,3,5-三甲基苯	5203.2	C_{12}		
$C_6H_3(CH_3)_3(l)$	1,2,4-三甲基苯	5195.3	$(C_6H_5)_2(s)$	联苯	6249.2
$C_3H_7C_6H_5(l)$	丙苯	5214.9	$C_6(CH_3)_6(s)$	六甲基苯	7162.6
$(CH_3)_2CHC_6H_5(l)$	异丙基苯	5218.7	$(C_6H_4NH_2)_2(s)$	联苯胺	6530.8
$C_2H_5C_7H_{13}(l)$	乙基环庚烷	5886.1	$(C_6H_5)_2NH(s)$	二苯胺	6427.5
$C_9H_{18}O_2(s)$	癸酸	6079.6	$H_2NC_6H_4N_2C_6H_5(s)$	对-氨基偶氮苯	6585.6
$(CH_2)_7(CO_2H)_2(s)$	壬二酸	4776.9	$(C_6H_5N)_2(s)$	偶氮苯	6468.0
$C_6H_5CO_2C_2H_5(l)$	苯甲酸乙酯	4597.0	$(C_6H_5NH)_2(s)$	二苯胂	6683.1
$HOC_6H_4CO_2C_2H_5(l)$	水杨酸乙酯	4398.2	$[(CH_3)_2CHCH_2]_3N(l)$	三异丁胺	8257.5
$C_9H_7N(l)$	喹啉	4700.7	$C_{12}H_{22}O_{11}(无水)(s)$	乳糖	5648.4*
$C_9H_{11}O_2N(s)$	酪氨酸	4477.7	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	麦芽糖	5645.5
C_{10}			$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	蔗糖	5640.9*
$C_6H_5C(CH_3)_3(l)$	特丁基苯	5859.3	$(C_6H_5N)_2O(s)$	氧化偶氮苯	6420.3
$CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2(l)$	甲基异丙基苯	5869.3	$HOC_6H_4N_2C_6H_5(s)$	对羟基偶氮苯	6284.4
$C_6H_2(CH_3)_4(s)$	均四甲基苯	5830.8	$(C_6H_5)_2NNO(s)$	二苯亚硝胺	6412.4
$C_6H_4(CH_3)(CH_3CH_3)(l)$	异丙基甲苯	5897.3	C_{13}		
$C_{10}H_8(s)$	萘	5153.8*	$(C_6H_5)_2CH_2(s)$	二苯基甲烷	6924.5
$C_{10}H_{10}(s)$	δ_1 -二氢化萘	5432.1	$(C_6H_5)_2CHOH(s)$	二苯基甲醇	6758.8
$C_{10}H_{10}(l)$	σ_1 -二氢化萘	5423.7	$(C_6H_5)_2CO(s)$	二苯甲酮	6512.4
$C_{10}H_{12}(l)$	四氢化萘	5658.4	$C_6H_5NHCOC_6H_5(s)$	苯酰替苯胺	6591.9
$C_{10}H_{14}(l)$	六氢化萘	5938.4	C_{14}		
$C_{10}H_{16}(l)$	八氢化萘	6115.8	$C_{14}H_{10}(s)$	菲	7052.5
$C_{10}H_{18}(l)$	顺-十氢化萘	6286.5	$(C_6H_5CH_2)_2(s)$	联苄基	7575.6
$C_{10}H_{18}(l)$	反-十氢化萘	6273.9	$C_6H_4(CH)_2C_6H_4(s)$	蒽	7163.0*
$C_{10}H_{16}(s)$	蒎烯	6145.5	$(C_6H_5CH_2)_2NH(s)$	二苄胺	7753.0
$C_{10}H_{20}(l)$	双戊烯	6619.9	$C_6H_5CHOHCOC_6H_5(s)$	二苯乙醇酮	6993.1
$C_{10}H_{22}(l)$	癸烷	6737.1	$(C_6H_5CO)_2(s)$	联苯醌	6797.3
$[(CH_3)_2CHCH_2CH_2]_2(l)$	双异戊基	6760.5	$(C_6H_5CO)_2O_2(s)$	过氧化苯酰	6492.3
$C_{10}H_7NH_2(s)$	α -萘胺	5286.5	$(C_6H_5CO)_2O(s)$	苯酸酐	6506.5
$C_{10}H_7NH_2(s)$	β -萘胺	5276.0	$C_{14}H_8O_2(s)$	蒽醌	6462.2
$C_6H_5N(C_2H_5)_2(l)$	二乙苯胺	6073.5	$1,2-C_{14}H_8O_2(OH)_2(s)$	茜素	6062.2
$(C_5H_{11})_2O(l)$	二戊醚	6733.3	$C_6H_4(CO)_2C_6H_4(s)$	菲醌	6460.1
$(CH_2)_8(CO_2H)_2(s)$	癸二酸	5427.9	C_{16}		
$C_6H_4(CO_2CH_3)_2(l)$	邻苯二甲酸二甲酯	4684.8	$C_{16}H_{34}(s)$	十六(碳)烷	10707.3
$C_{10}H_7OH(s)$	α -萘酚	4959.7	$CH_3(CH_2)_{14}CO_2H(s)$	软脂酸	9977.8
$C_{10}H_7OH(s)$	β -萘酚	4967.2	C_{18}		
$C_{10}H_8O_2(s)$	α -萘醌	4605.7	$(C_6H_5)_3N(s)$	三苯胺	9488.5
$C_{10}H_8O_2(s)$	β -萘醌	4629.2	$C_{18}H_{34}O_2(l)$	油酸	11118.6
$C_6H_5CHCHCOCH_3(s)$	苯叉丙酮	5261.0	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2H(s)$	硬脂酸	11280.6
$C_{10}H_{18}O(l)$	冰片	6148.8	C_{19}		
$C_{10}H_{18}O(s)$	樟脑	5903.6	$(C_6H_5)_3CH(s)$	三苯基甲烷	9994.3
$C_{10}H_{13}O_2N(s)$	非那西汀	5377.3	$(C_6H_5)_3COH(s)$	三苯基甲醇	9793.9
C_{11}					

19.3.4 物质的溶解焓

表 19.3.4.1 无机物溶于水的积分溶解焓(18℃)

稀释度 [*] mol 水/mol 溶质	分子式	溶解焓 ΔH_{sol} kJ/mol	稀释度 [*] mol 水/mol 溶质	分子式	溶解焓 ΔH_{sol} kJ/mol
aq	$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	22.6	∞	CaCl_2	-20.5
200	AgNO_3	18.4	∞	$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-51.5
aq	AlBr_3	-356.9	∞	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-52.3
600	AlCl_3	-325.9	∞	$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-10.0
600	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-55.2	∞	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	17.20
aq	AlF_3	-130	400	$\text{Ca}(\text{CHO}_2)_2$	-2.9
aq	$\text{AlF}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-79.5	∞	CaI_2	-117.2
aq	$\text{AlF}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	7.1	∞	$\text{CaI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-7.5
aq	AlI_3	-372.4	∞	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	-17.2
aq	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	-527	∞	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-2.9
aq	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-235.1	∞	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13.4
aq	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	-28.0	∞	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	17.6
∞	$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	66.5	∞	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	33.43
∞	BaBr_2	-22.2	aq	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.5
∞	$\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.3	aq	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4
∞	$\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16.19	∞	CaSO_4	-21.3
∞	$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$	28.0	∞	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-15.1
∞	$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	44.4	∞	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.75
∞	BaCl_2	-10.0	400	CdBr_2	-1.7
∞	$\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9.08	400	$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30.5
∞	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18.8	400	CdCl_2	-13.0
aq	$\text{Ba}(\text{CN})_2$	-6.3	400	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-2.5
aq	$\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10.0	400	$\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	12.55
aq	$\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20.5	400	$\text{Cd}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-17.45
∞	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	38.1	400	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	21.25
∞	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	47.3	400	CdSO_4	-44.73
∞	BaI_2	-43.9	400	$\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-25.31
∞	$\text{BaI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-11.3	400	$\text{CdSO}_4 \cdot 2\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$	-10.50
∞	$\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-0.59	aq	CoBr_2	-77.0
∞	$\text{BaI}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	2.43	aq	$\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.23
∞	$\text{BaI}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	27.66	400	CoCl_2	-77.4
∞	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	42.7	400	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-41.0
∞	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	11.7	400	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12.1
∞	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	43.9	aq	CoI_2	-78.7
∞	BaS	-30.1	400	CoSO_4	-62.8
aq	BeBr_2	-261.9	400	$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.9
aq	BeCl_2	-213.8	400	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15.1
aq	BeI_2	-303.8	aq	CrCl_2	-77.8
aq	BeSO_4	-75.7		$\text{CrCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-22.2
aq	$\text{BeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-56.5		$\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-8.4
aq	$\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-33.1	aq	CrI_2	-23.8
aq	$\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-4.6	aq	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	-10.0
aq	BiI_3	-13	aq	$\text{Cu}(\text{CHO}_2)_2$	-2.1
∞	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	-31.8	200	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	-43.1
∞	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-27.2	200	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10.9
∞	CaBr_2	-104.01	200	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	44.8
∞	$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.8	800	CuSO_4	-66.5

续表

稀释度* mol 水/mol 溶质	分子式	溶解热 ΔH_{sol} kJ/mol	稀释度* mol 水/mol 溶质	分子式	溶解热 ΔH_{sol} kJ/mol
	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-38.9		$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-176
	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-15.27		$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-138
800	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	11.92	600	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-29
aq	Cu_2SO_4	-48.5		$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	39.7
1000	FeCl_3	-132.6	1600	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	74.5
1000	$\text{FeCl}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-87.9	∞	KF	-16.57
1000	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-23.4	∞	$\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.74
800	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	38.1	∞	$\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	25.31
aq	FeBr_2	-75.3	∞	KHS	-3.60
400	FeCl_2	-74.9	∞	$\text{KHS} \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$	-5.06
400	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-36.4	aq	KH_2PO_4	-19.7
400	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-11.3	800	KHSO_4	12.97
aq	FeI_2	-97.5	∞	KI	21.88
400	FeSO_4	-61.5	∞	KIO_2	29.00
400	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-30.75	400	KMnO_4	43.5
400	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-5.9	∞	KNO_3	36.120
400	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	18.4	∞	KOH	-54.02
aq	H_3AuO_4	1.7	∞	$\text{KOH} \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$	-17.87
aq	H_3BO_3	22.6	∞	$\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-14.56
400	H_3PO_4	-11.67	∞	$\text{KOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-3.60
400	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	0.4	∞	K_2S	46.0
aq	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	-108.4	aq	K_2SO_3	-7.5
aq	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-19.46	aq	$\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-5.73
∞	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	75.65	∞	K_2SO_4	26.44
aq	$\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	16.7	∞	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	18.8
aq	HgBr_2	10.0	aq	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$	46.0
aq	HgCl_2	13.8	aq	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	42.76
aq	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	2.9	aq	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	54.4
aq	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48.1	∞	LiBr	-48.28
600	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	-202.9	∞	$\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-22.18
600	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-111.3	∞	$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-8.58
	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	42.3	∞	$\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.65
∞	KBrO_3	42.38	∞	LiCl	-36.23
∞	KBr	21.5	∞	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-18.62
∞	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	-14.85	∞	$\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4.48
400	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	19.2	∞	$\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8.28
	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	31.4	∞	LiF	3.10
2000	KHCO_3	21.3	∞	LiI	-62.43
∞	K_2CO_3	-27.53	∞	$\text{LiI} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-42.17
	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-17.78	∞	$\text{LiI} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-29.00
	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1.80	∞	$\text{LiI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-14.35
∞	KClO_2	43.14	∞	$\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.71
∞	KCl	18.426	∞	LiNO_3	-1.950
∞	KClO_4	54.14	∞	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	32.93
200	KCN	12.6	∞	LiOH	-19.83
∞	KCNS	25.44	∞	$\text{LiOH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-18.37
2185	K_2CrO_4	20.5	∞	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-40.2
600	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	-230	∞	Li_2SO_4	-28.07

续表

稀释度* mol 水/mol 溶质	分子式	溶解热 ΔH_{sol} kJ/mol	稀释度* mol 水/mol 溶质	分子式	溶解热 ΔH_{sol} kJ/mol
∞	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-15.77	∞	NaClO_3	22.47
∞	MgBr_2	-182.8	∞	NaClO_4	17.36
∞	$\text{MgBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-150.2	∞	Na_2CO_3	-23.30
∞	$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-82.8	∞	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-9.16
∞	MgCl_2	-151.9	∞	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	45.23
∞	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-87.0	∞	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	67.86
∞	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-43.9	1800	NaHCO_3	17.2
∞	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-14.2	200	NaCN	1.55
∞	MgI_2	-210.0	200	$\text{NaCN} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	3.85
∞	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15.5	200	$\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18.45
aq	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	-42.7	∞	NaCNS	7.66
∞	MgSO_4	-88.3	800	Na_2CrO_4	-10.46
∞	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-58.6	800	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	31.46
∞	$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-49.0	800	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	66.9
∞	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-20.5	∞	NaF	1.13
∞	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-2.30	∞	NaI	-6.57
∞	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	13.31	∞	$\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16.28
aq	MgS	-107.9	∞	NaNO_3	21.13
aq	MnBr_2	-63	aq	NaNO_2	15.1
aq	$\text{MnBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-60.2	∞	NaOH	-42.59
aq	$\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-67.4	∞	$\text{NaOH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-34.18
400	MnCl_2	-66.9	∞	$\text{NaOH} \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$	-29.62
400	$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-34.3	∞	$\text{NaOH} \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$	-27.11
400	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-6.3	∞	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-21.63
aq	$\text{Mn}(\text{CHO}_2)_2$	-18.0	1600	Na_2HPO_4	-21.80
aq	$\text{Mn}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12.1	1600	Na_2PO_4	-54
aq	$\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	-51.0	1600	$\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	64.0
aq	$\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-6.7	1600	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.43
aq	MnI_2	-109.6	1600	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50.38
aq	$\text{MnI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-100.8	1600	$\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	97.00
aq	$\text{MnI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-95.0	600	NaH_2PO_3	-3.77
aq	$\text{MnI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-83.3	600	$\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	22.13
aq	$\text{MnI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-88.7	800	NaHPO_3	-38.91
400	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	-54.0	800	$\text{NaHPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	19.00
400	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	16.3	1600	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	-49.8
400	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25.9	1600	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	49.0
400	MnSO_4	-57.7	1200	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	9.2
400	$\text{NaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-49.8	1200	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	58.6
400	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	7.1	600	NaPO_3	-16.61
500	Na_3AsO_4	65.3	∞	Na_2S	-63.6
500	$\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	52.76	∞	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	0.38
900	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	-41.8	∞	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	27.36
900	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	70.3	∞	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	69.66
∞	NaBr	2.43	∞	NaHS	-19.33
∞	$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19.12	∞	$\text{NaHS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.23
∞	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_4$	-17.092	∞	Na_2SO_3	-11.7
∞	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	19.518	∞	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	46.4
∞	NaCl	4.870	∞	Na_2SO_4	-1.17

续表

稀释度* mol 水/mol 溶质	分子式	溶解热 ΔH_{sol} kJ/mol	稀释度* mol 水/mol 溶质	分子式	溶解热 ΔH_{sol} kJ/mol
∞	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	78.41	aq	SbF_3	7.1
800	NaHSO_4	-7.28	aq	SbI_3	3.3
800	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0.63	aq	SnBr_4	-64.9
aq	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	-8.4	aq	SnBr_2	6.7
aq	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	47.28	aq	SrI_2	24.3
aq	$\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_6$	24.27	∞	SrBr_2	-68.6
aq	$\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	49.62	∞	$\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-38.70
aq	$\text{NH}_4\text{BO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	37.7	∞	$\text{SrBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-27.2
aq	NH_4Br	18.62	∞	$\text{SrBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-1.7
∞	NH_4Cl	15.98	∞	$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25.5
aq	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	24.35	∞	$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	-25.9
600	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	54.0	∞	$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	-24.7
aq	NH_4I	14.90	∞	SrCl_2	-48.28
∞	NH_4NO_3	27.07	∞	$\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-26.8
aq	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	5.0	∞	$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-12.34
aq	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17.28	∞	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	29.7
∞	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	11.51	∞	SrI_2	-86.6
800	NH_4HSO_4	-2.34	∞	$\text{SrI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-52.93
aq	NiBr_2	-79.5	∞	$\text{SrI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-43.5
aq	$\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-0.8	∞	$\text{SrI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18.8
800	NiCl_2	-80.46	∞	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	20.1
800	$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-43.5	∞	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	51.9
800	$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-17.6	∞	SrSO_4	-2.1
800	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4.81	400	ZnBr_2	-62.8
aq	NiI_2	-81.72	400	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	41.0
200	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	-49.4	400	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-29.3
200	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	31.4	400	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-16.3
200	NiSO_4	-63.2	400	ZnCl_2	-65.77
200	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	17.6	aq	ZnI_2	-48.5
400	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$	-5.9	400	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	21
400	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	24.7	400	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25.1
aq	PbBr_2	42.3	400	ZnSO_4	-77.4
aq	PbCl_2	14.2	400	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-41.8
aq	$\text{Pb}(\text{CHO}_2)_2$	28.9	400	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.3
400	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	31.84	400	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	18.0

注：* 数字表示溶解 1g 式量 (formula weight) 物质所用水的摩尔数； ∞ 表示无限稀释度；aq 表示不确定稀释度的水溶液；“-”代表放热。

表 19.3.4.2 某些有机物溶于水的积分溶解热(无限稀释度,室温)

No	溶质名称		分子式	溶解热 ΔH_{sol} kJ/mol
	中文	英文		
1	尿素	Urea	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	15.100
2	硫脲	Thiourea	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	22.301
3	草酸	Oxalic acid	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (2H ₂ O)	9.581 35.501
4	醋酸(固)	Acetic acid(solid)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	9.418
5	丙二酸	Malonic acid	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$	18.799
6	乙酰脲	Acetylurea	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	28.501

续表

No	溶 质 名 称		分 子 式	溶解热 ΔH_{sol} kJ/mol
	中 文	英 文		
7	顺式丁烯二酸	Maleic acid	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	18.581
8	反式丁烯二酸	Fumaric acid	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	24.698
9	琥珀酰亚胺	Succinimide	$\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2$	18.000
10	丁二酸	Succinic acid	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	26.799
11	异丁二酸	Isosuccinic acid	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	14.309

表 19.3.4.3 无机化合物水中的标准溶解焓和标准溶解自由能

化 合 物	$\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{sol}} G_{\text{m}}^{\ominus}$ kJ·mol ⁻¹	化 合 物	$\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{sol}} G_{\text{m}}^{\ominus}$ kJ·mol ⁻¹
AgBr	84.39	70.04	$\text{CaSO}_4(\alpha)$	-26.86	15.31
AgBrO_3	49.0	24	$\text{CaSO}_4(\beta)$	-31.30	10.88
AgCN	110	92.5	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	570.53	499.28
AgCl	65.49	55.67	CdBr_2	-2.8	10.8
AgClO_2	30	18	CdCl_2	-18.7	3.8
AgI	112.2	91.7	CdF_2	-40.8	13
AgIO_3	55.2	42.7	CdI_2	17	20.6
AgN_3	72.0	49.0	CdSO_4	-51.88	0.59
AgNCS	94.1	68.41	CeCl_3	-143.9	-87.9
AgNO_2	46.0	20.5	Cl_2	-23	6.90
AgNO_3	22.6	-0.75	$\text{ClO}_2(\text{g})$	-28	-3
AgCrO_4	61.76	86.24	CoCl_2	-79.9	-46.9
Ag_2SO_3	66.5	79.1	CoSO_4	79.1	-17
Ag_2SO_4	17.8	28.1	$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	54.8	28
AlCl_3	-331	251	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	53.1	27
$\text{AlF}_3(\text{g})$	-326	-134	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$	61.9	38
AlSO_4	-351	-105	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$	74.9	34
$\text{Ar}(\text{g})$	-12	16	CuSO_4	-73.14	-17
BaCO_3 (毒虫石)	1.5	48.9 ₆	FeCl_2	-81.6	-39.0
BaCl_2	-13.4	-12.8	FeCl_3	-151	-64.4
BaNO_3	39.71	26.2 ₈	FeSO_4	-69.9	2.5
BaSO_4	26.2 ₈	56.9 ₄	$\text{H}_2(\text{g})$	-4.2	18
$\text{BeSO}_4(\alpha)$ (四方晶系)	-86.8 ₂	-30.46	$\text{HBr}(\text{g})$	-85.14	-50.54
$\text{Br}_2(\text{l})$	-2.6	3.9	$\text{HCl}(\text{g})$	-74.85	-35.96
CNI	-20.3	3.1	$\text{HF}(\text{l})$	-20.29	-23
$\text{CO}(\text{g})$	-10.4	17.2	$\text{HI}(\text{g})$	-81.67	-53.30
$\text{CO}_2(\text{g})$	-20.3	8.33	$\text{HN}_3(\text{l})$	-3.8	-5.4
CaBr_2	-103.1	-97.9	$\text{HNO}_2(\text{g})$	-40	-9.6
CaCO_3	-13.05	47.40	$\text{HNO}_3(\text{g})$	-33.3	-30.5
CaCl_2	-81.3 ₄	-67.9 ₅	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-19	5.69
CaF_2	11.5	56.1 ₅	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	-95.27	-54.52
CaHPO_4	-20.59	38.20	H_2SiO_3	5.9	13
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	568.6	511.95	H_3PO_4	1.7	100
CaI_2	-119.7	-127.9	$\text{He}(\text{g})$	-1.7	19
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	-19.16	-33.01	$\text{Hg}(\text{l})$	38	39
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-16.74	-30.42	HgBr_2	10	10
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\alpha)$	-73.2	177.4	HgCl_2	7.9	5.4
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\beta)$	-62.3	186.6	HgI_2	26	26.4
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	-75.7	714.6	I_2	22.6	16.4

续表

化 合 物	$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	化 合 物	$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Kr(g)	-15	15	O ₂ (g)	-12	16
MgBr ₂	-185.7	-159.0	PH ₃ (g)	-14.9	11.9
MgCl ₂	-159.8	-125.3	PbCl ₂	23	27.2
MgI ₂	-213.2	-200.04	PbF ₂	-3	35
Mg(OH) ₂	-2.30	64.1	Ra(NO ₃) ₂	49.4	12.1
MgSO ₄	-91.2	-28.9	RaSO ₄	34.3	59.4
Mg(NO ₃) ₂	90.92	-87.9	SF ₆ (g)	17	20.5
MnCl ₂	-73.76	-50	SrBr ₂	-71.3	-70.3
MnSO ₄	-64.9	-15	SrCl ₂	-51.25	-40.8
NH ₃ (g)	-34.2	10.1	SrSO ₄	1.97	36.9
NH ₄ Br	16.8	-7.9	TlBr	56.9	31.0
NH ₄ Cl	14.4	-7.66	TlCl	42.34	21.3
NH ₄ ClO ₄	33.5	0.92	TlI	74.1	41.4
NH ₄ F	-1.17	-9.41	TlCNS	53.6	21.8
NH ₄ HCO ₃	25	0.0	TiNO ₃	41.92	8.74
NH ₄ HS	6.7	-17	TiOH	14	6.3
NH ₄ H ₂ PO ₄	16.3	0.8	Tl ₂ SO ₄	33	21.2
NH ₄ NO ₃	25.69	-6.69	Xe(g)	-17.6	13.4
(NH ₄) ₂ SO ₄	6.57	-0.88	ZnCl ₂	-73.14	40.1
Ne(g)	-4.6	19	ZnF ₂	-54.8	8.7
NiCl ₂	-82.8	-49.0	Zn(OH) ₂ (e 型)	29.4	93.51
NiSO ₄	-90.4	-30.5	ZnSO ₄	-80.3	-17

19.3.5 物质的生成焓、标准生成自由能和标准熵

表 19.3.5.1 单质、无机化合物及有机化合物的热容、标准生成焓、标准生成自由能和标准熵

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 \text{ 或 } C_{p,m} = a + bT + \frac{c'}{T^2}$$

表中所列函数值均指 298K 时的标准值

I. 单质

物 质	方程 $C_{p,m} = \varphi(T)$ 的系数				可用的 温度范围, K	$C_{p,m}$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	S_{m}^{\ominus} $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
	a	10^3b	$10^{-5}c'$	10^6c					
Ag(s)	24.0	5.284	-0.25		273~1234	25.49	0	0	42.702
Al(s)	20.7	12.4			273~931.7	24.34	0	0	28.32
As(s)	21.9	9.29			298~1100	24.98	0	0	35
As(g)						35.00	124	73.2	240
Au(s)	23.7	5.19			298~1336	25.23	0	0	47.36
B(s)	6.44	18.4			298~1200	12.0	0	0	6.53
Ba(s)						26.4	0	0	66.9
Be(s)	14.3	12.1			273~1173	17.8	0	0	9.54
Bi(s)	18.8	22.6			298~544	25.5	0	0	56.9
Br(g)	20.8					20.79	111.8	82.38	174.91
Br ₂ (g)	35.241	4.075		-1.487	300~1500	36.0	30.7	3.14	245.35
Br ₂ (l)						35.56	0	0	152
C(s), 金刚石	9.12	13.2	-6.19		298~1200	6.06	1.895	2.866	2.439
C(s), 石墨	17.2	4.27	-8.79		298~2300	8.64	0	0	5.6940
Ca- α (s)	21.9	14.6			298~673	26.3	0	0	41.6
Cd- α (s)	22.8	10.32			273~594	25.9	0	0	51.5
Ce(s)	18.4	25.1			298~800	25.9	0	0	57.7

续表

物 质	方程 $C_{p,m} = \varphi(T)$ 的系数				可用的 温度范围, K	$C_{p,m}$ $J \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus$ $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ $J \cdot mol^{-1}$	S_m^\ominus $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
	a	$10^3 b$	$10^{-5} c$	$10^6 d$					
Cl(g)	20.7					20.8	121.39	105.40	165.09
Cl ₂ (g)	36.9	0.25	-2.9		298~3000	33.9	0	0	222.95
Co(s)	19.7	18.0			298~718	25.6	0	0	28.45
Cr(s)	24.4	9.87	-3.7		298~1823	23.3	0	0	23.8
Cs(s)	8.20	76.1			273~301.5	31.0	0	0	82.8
Cu(s)	22.6	6.28			298~1357	24.47	0	0	33.3
D(g)	20.79					20.79	221.68	206.51	123.24
D ₂ (g)	28.58	0.879		1.96	298~1500	29.2	0	0	144.77
F(g)						22.8	76.6	59.4	158.7
F ₂ (g)	34.7	1.8	-3.4		273~2000	31.5	0	0	203
Fe- α (s)	14.1	29.4	-1.8		273~1033	25.2	0	0	27.2
Ga(s)	23.9	1.1	-0.5		100~302.9	26	0	0	42.7
Ge(s)	19.3	9.50			273~713	26.1	0	0	42.43
H(g)	20.79					20.8	217.94	203.3	114.6
H ₂ (g)	29.066	-0.8364		2.012	300~1500	28.84	0	0	130.59
HD(g)	29.25	-1.15	0	2.50	298~1500	29.2	0.16	-1.64	143.68
HF(g)						25.7	0	0	54.8
Hg(l)	27.7				273~634	27.8	0	0	77.4
I(g)						20.79	106.62	70.149	180.68
I ₂ (s)	40.1	49.79			298~386.8	55.0	0	0	117
I ₂ (g)	37.2				456~1500	36.9	62.250	19.4	260.6
In(s)	24.3	10.5			273~429.5	27.4	0	0	52.3
Ir(s)	23.3	5.94			298~1800	25	0	0	36
K(s)	25.3	13.1			298~336.6	29.6	0	0	63.6
Li(s)	13.8	34.3			273~459	23.2	0	0	28.0
Mg(s)	25.7	6.28	-3.26		298~923	23.9	0	0	32.51
Mn- α (s)	23.9	14.1	-1.6		298~1000	26.3	0	0	31.8
Mo(s)	22.9	5.44			298~1800	23.5	0	0	28.58
N(g)						20.79	358.00	340.88	15.320
N ₂ (g)	27.9	4.27			298~2500	29.1	0	0	191.49
Na(s)	20.9	2.24			298~371	28.4	0	0	51.0
Ni- α (s)	17.0	29.5			298~633	25.8	0	0	29.8
Ni- β (s)	25.1	7.53			633~1725		0		
O ₂ (g)	36.16	0.845	-4.310		298~1500	29.36	0	0	205.03
O ₃ (g)	41.3	10.3	5.52		298~2000	38.2	142	163.4	238.8
Os(s)	23.8	3.7			298~1900	22	0	0	33
P(s), 黄磷	23.2				273~317	23.2	0	0	44.4
P(s), 红磷	19.8	16.3			298~800	23.2	-18.41	8.4	63.2
P(g)	20.8					20.79	314.6	279.1	163.1
P ₂ (g)	36.16	0.845	-4.310		298~1500	31.9	141.5	102.9	218.1
P ₄ (g)	80.63	2.13	-12.45		298~1500	66.9	54.9	24.4	279.9
Pb(s)	25.8	6.69			273~600.5	26.8	0	0	64.89
Pd(s)	24.3	5.77			298~1828	26.4	0	0	37.2
Pt(s)	24.0	5.61	4.60		298~1800	26.6	0	0	41.8
Rb(s)	13.7	54.8			273~312.1	30.4	0	0	69.5
S(s), 单斜	14.9	29.1			368.6~392	23.6	0.30	0.096	32.6
S(s), 斜方	15.0	26.1			298~368.6	22.6	0	0	31.9
S(g)	35.7	1.2	-3.3		298~2000	23.7	222.8	182.2	167.72

续表

物 质	方程 $C_{p,m} = \varphi(T)$ 的系数				可用的 温度范围, K	$C_{p,m}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	S_m^\ominus $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	a	$10^3 b$	$10^{-5} c'$	$10^6 c$					
$\text{S}_2(\text{g})$	35.7	1.2	-3.3		298~2000	36.3	129.79	80.96	227.7
$\text{Sb}(\text{s})$	23.1	7.28			298~903	25.5	0	0	43.9
$\text{Se}(\text{s})$	19.0	23.0			273~490	25.4	0	0	42.47
$\text{Si}(\text{s})$	23.23	3.676			298~1600	20.10	0	0	18.7
$\text{Sn}(\text{s})$, 白锡	18.5	28.5			298~505	26.36	0	0	51.46
$\text{Sn}(\text{s})$, 灰锡						25.8	2.5	4.6	44.8
$\text{Sr}(\text{s})$	36.4	0.67	-3.1		298~2000	25	0	0	54
$\text{Te}(\text{s})$	23.8	6.28			298~600	25.7	0	0	49.71
$\text{Th}(\text{s})$	26.8	12.8	1.5		298~1500	32	0	0	56.9
$\text{Tl}-\alpha(\text{s})$	22.0	14.5			298~505.5	26.6	0	0	64.4
$\text{U}-\alpha(\text{s})$	14.2	33.6	2.9		298~935	27.5	0	0	50.33
$\text{V}(\text{s})$	23	8.74	-0.636		273~1828	24.48	0	0	29.5
$\text{W}(\text{s})$	24.0	3.2			298~2000	25.0	0	0	33.5
$\text{Zn}(\text{s})$	22.4	10.0			296~692.7	25.1	0	0	41.6

II. 无机化合物

物 质	方程 $C_{p,m} = \varphi(T)$ 的系数				可用的 温度范围, K	$C_{p,m}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	S_m^\ominus $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	a	$10^3 b$	$10^{-5} c'$	$10^6 c$					
$\text{AgBr}(\text{s})$	33.2	64.43			298~703	52.38	-99.50	-95.94	107.1
$\text{AgCl}(\text{s})$	62.26	4.18	-11.3		298~728	50.79	-127.04	-109.72	96.11
$\text{AgF}(\text{s})$						47.7	-203	185	84
$\text{AgI}(\text{s})$	24.4	100.8			298~423	54.43	-62.38	-66.32	114
$\text{AgNO}_3(\text{s})$	78.78	67			273~433	93.05	-123.1	-32.2	140.7
$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$						112	-506.14	-437.14	167.4
$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$						65.56	-30.568	-10.820	121.7
$\text{Ag}_2\text{S}-\alpha(\text{s})$	42.38	110.5			298~452	(75)	-31.8	-40.3	146
$\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$	91				448~597	131	-731.40	-615.4	200
$\text{AlCl}_3(\text{s})$	55.44	117.2			273~465.6	89.1	-695.4	-636.8	167
$\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha(\text{s})$	114.8	12.8	-35.4		298~1800	78.99	-1669.8	-1576.4	50.986
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$	368.6	61.90	-113.5			259.4	-3435.0	3091.9	293
$\text{AsCl}_3(\text{g})$	82.09	1.0	-5.94		298~1100	(75)	-299	-287	327
$\text{AsH}_3(\text{g})$	41.97	22.8	-9.08		298~2000	(38.5)	172	1.6×10^2	
$\text{As}_2\text{O}_3(\text{s})$	35.0	203				95.64	-619	(-538.1)	107
$\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$						116.5	-914.6	-772.4	105
$\text{As}_4\text{O}_6(\text{s})$						191.3	-1313.5	-1152.1	214
$\text{BCl}_3(\text{g})$	70.54	12.0	-10.2		298~1100	62.63	-395	-380	289.9
$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$	36.5	106.3	-5.48		298~723	62.97	-1264	-1184	53.85
$\text{B}_4\text{C}(\text{s})$	96.19	22.6	-44.85		298~1700	52.51			27.1
$\text{BaCl}_2(\text{s})$	71.1	14.0			273~1198	75.3	-860.06	-810.9	1.3×10^2
$\text{BaCO}_3(\text{s})$, 毒重石	110.0	8.79		-24.3		85.35	-1219	-1139	112
$\text{BaF}_2(\text{s})$	58.49	43				71.21	-1200	-1149	96.2
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$	125.7	149.4	-16.8		298~850	151	-991.86	-796.6	214
$\text{BaO}(\text{s})$						47.45	-558.1	-528.4	70.3
$\text{BaSO}_4(\text{s})$	141.4		-35.3		298~1300	101.8	-1465	-1353	132
$\text{BeH}(\text{g})$						29.10	327	298	170.9
$\text{BeO}(\text{s})$	35.4	16.7	-13.3		298~1200	25.4	-598.7	-569.4	14.1

续表

物 质	方程 $C_{p,m} = \varphi(T)$ 的系数				可用的 温度范围, K	$C_{p,m}$ J·mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\ominus$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\ominus$ J·mol ⁻¹	S_m^\ominus J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
	a	10 ³ b	10 ⁵ c	10 ⁶ c					
BiCl ₃ (s)							-397.1	-319	190
Bi ₂ O ₃ (s)	103.5	33.5			298~800	114	-577.0	-496.6	152
Bi ₂ S ₃ (s)						126	183	-165	148
CCl ₄ (g)	97.65	9.62	15.1		298~1000	83.43	-107	-64.0	309.7
CCl ₃ F(g)						78.37			309.9
CF ₄ (g)							-679.9	635.1	262
CN(g)	27.6	5.19			298~2000	29.1			202.5
C ₂ N ₂ (g)	62.34	13.4	-8.54		298~2000	56.90	307.9	296.3	240.8
CO(g)	28.4	4.1	-0.346		290~2500	29.14	-110.53	137.27	197.91
CO ₂ (g)	44.14	9.4	-8.54		298~2500	37.13	-393.51	394.38	213.64
CoCl ₂ (g)	67.157	12.11	-9.03		298~1000	60.71	-223.0	-210.5	289.2
CoS(g)	47.40	9.12	-7.66		298~1800	41.5	-137.2	-169.2	231.5
CS ₂ (g)	52.09	6.69	-7.53		298~1800	45.65	115.3	65.06	237.8
CaC ₂ -α(s)	68.62	11.9	-8.66		298~720	62.34	-62.8	67.8	70.3
CaS ₂ -β(s)	64	8.37			720~1300				
CaCO ₃ (s), 方解石	104.5	21.9	-25.9		298~1200	81.88	1206.9	-1128.8	92.9
CaCl ₂ (s)	71.88	12.7	-2.5		298~1055	72.63	-795.0	-750.2	114
CaF ₂ -α(s)	59.8	30.5	2.0		298~1424	67.03	-1215	-1162	68.87
CaO(s)	48.83	4.52	6.53		298~1800	42.80	-635.5	604.2	39.7
Ca(OH) ₂ (s)	89.5				276~373	84.5	-986.59	-896.76	76.1
Ca(NO ₃) ₂ (s)	112.9	154.0	17.3		298~800	149.3	-937.22	-741.99	193
CaS(s)						47.4	-482.4	-477.4	56.5
CaSO ₄ (s)	77.49	91.92	-6.561		273~1373	99.6	-1432.7	1320.3	107
CaSO ₄ ·2H ₂ O(s)						186	-2021.1	-1795.7	194.0
CaSiO ₃ (s), 硅灰石	111.5	15.1	-27.3		298~1450	85.27	-1584	-1499	82.0
Ca ₂ SiO ₄ -α(s)	113.6	82.01			298~948	128.6			128
Ca ₃ (PO ₄) ₂ -α(s)	201.8	166.0	-2.09 × 10 ³		298~1373	231.6	-4126	3890	2.4 × 10 ²
CdBr ₂ (s)							-314.4	-292.5	134
CdCO ₃ (s)							-474.7	670	105
CdCl ₂ (s)	76.57	18.0	-7.32		273~871	(73.6)	-389.1	-342.6	118
CdO(s)	40.4	8.70			273~1800	43.43	-254.6	-225.1	54.8
Cd(OH) ₂ (s)							-557.56	-470.53	95.4
CdS(s)	54.0	3.8			273~1273	54.89	-144	141	71
CdSO ₄ (s)							-296.17	-820.02	137
ClO ₂ (g)	49.79	5.19	-8.66		298~2000	(41.6)	103	123	249
Cl ₂ O(g)	53.18	3.4	-7.78		298~2000	45.6	76.1	93.7	266.5
CoCl ₂ (s)	60.29	61.09			298~1000	78.7	-326	-282	106
CoS(s)	44.4	10.5			273~1373	47.3	-95.27	-96.06	62.8
CoSO ₄ (s)							-868.2	-761.9	113
CrCl ₂ (s)						70.58	-395.6	-356.3	115
Cr ₂ O ₃ (s)	119.4	9.20	-15.7		298~1800	118.7	-1128	-1047	81.2
Cr ₄ C(s)	122.8	31.0	-21.0		298~1700	108.3	-68.6	-70.3	106
CsCl(s)						53.1	-433.0	-408	1.0 × 10 ²
CuBr(s)							-105	-99.62	-91.6
CuCl(s)	43.9	40.6			273~695	(56.1)	-135	-119	84
CuCl ₂ (s)	70.29	35.6			273~773	(80.8)	-223	-167	65.3

续表

物 质	方程 $C_{p,m} = \varphi(T)$ 的系数				可用的 温度范围, K	$C_{p,m}$ $J \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus$ $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ $J \cdot mol^{-1}$	S_m^\ominus $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
	a	$10^3 b$	$10^{-5} c$	$10^6 d$					
CuI(s)						54.06	-67.8	-69.54	96.7
CuCO ₃ (s)						-595.0	-518.0	88	
CuO(s)	38.8	20.1			298~1250	42.30	-155	127	42.7
CuS(s)	44.4	11.0			273~1273	47.82	-48.5	-49.0	66.5
CuSO ₄ (s)	107.5	18.0	-9.00		273~873	101	-769.9	-662	113
CuSO ₄ ·5H ₂ O(s)						218	2278.0	-1880	305
Cu ₂ Cl ₂ (s)	49.16	160.7			298~703	(97.1)	-287	(-253)	174
Cu ₂ O(s)	62.3	23.9			298~1200	63.64	-116.7	-142	93.89
Cu ₂ S(s)	39.3	131			273~376	76.32	-79.5	-86.2	121
FeCO ₃ (s)	48.66	112			298~885	82.13	-747.68	-673.88	92.9
FeCl ₂ (s)	79.2	8.70	-4.90		298~950	76.36	-341	-302	120
FeO(s)	1.6×10^2	6.78	-3.09		298~1200	48.12	-267	(-257)	59.4
Fe(OH) ₂ (s)							-568.2	-483.54	79
FeS- α (s)	8.49	163			273~412	54.8	-95.05	97.57	67.4
FeS- β (s)	45.81	15.9			412~1468	54.4	-89.33	-87.9	
FeS ₂ (s), 黄铁矿	44.77	55.90			273~773	61.9	-177.9	-166.7	53.1
FeSO ₄ (s)							-925.9	-801.2	108
FeSi(s)	44.85	18.0			298~900	49.4	-80.3	-81.6	
FeTiO ₃ (s)	116.6	18.2	20.0		298~1640	99.50	-1207	-1125	106
Fe ₂ O ₃ (s), 赤铁矿	977.4	72.13	-12.89		298~1100	104.6	-822.2	-741.0	90.0
Fe ₂ SiO ₄ (s)	170.3	28.3	-40.9		298~1400	133	-1438	-1338	148
Fe ₂ C- α (s)	90.17	63.01			273~463	105.9	21	15	108
Fe ₃ C- β (s)	113.0	6.11			463~1026		23	19	
Fe ₃ O ₄ (s), 磁铁矿	167.0	78.91	-41.88		298~1100	143.4	-1117	-1104	146
IBr(g)	26.2	5.86	1.1		298~1600	29.1	36.2	-53.22	198.2
HCN(g)	37.3	13.0	-4.69		298~2000	35.9	131	120	201.8
HCl(g)	26.5	4.60	1.1		298~2000	29.1	-92.310	-95.265	184.8
HF(g)	26.9	3.4			273~2000	29.1	-269	-271	137.5
HI(g)	26.3	5.94	0.92		298~2000	29.2	25.9	1.3	205.6
HNO ₃ (l)						109.9	-173.23	-79.91	155.60
H ₂ O(g)	30.0	10.7	0.33		298~2500	33.58	-241.83	-228.60	188.72
H ₂ O(l)						75.295	-285.84	-237.19	69.940
H ₂ O ₂ (l)						82.30	-189.1	-118.1	102.3
H ₂ S(g)	29.4	15.4			298~1800	34.0	-20.15	-33.02	205.6
H ₂ SO ₄ (l)						130.8	-800.8	(-687.0)	156.9
H ₂ Se(g)	31.8	14.6	-1.3		298~2000	34.4	85.8	71.3	221
H ₂ Te(g)						34.9	154	39	2.3×10^2
HgBr ₂ (s)						77.0	-170.3	-162	163
HgCl(s)	46.23	15.5			273~798	50.84	-132	(-72.0)	98.3
HgCl ₂ (s)	64.0	43.1			273~553	73.81	-223	-177	14
HgI ₂ (s)	72.84	16.7			273~403	78.28	-106	(-98.7)	171
HgO(s) 红						45.73	-90.71	-58.53	70.3
HgS(s) 红						50.2	-58.16	-48.83	77.8
Hg ₂ Br ₂ (s)							-206.8	-178.7	213
Hg ₂ CO ₃ (s)						103	-553.29	-468.61	184
Hg ₂ Cl ₂ (s)						102	-264.9	-210.7	196

续表

物 质	方程 $C_{p,m} = \varphi(T)$ 的系数				可用的 温度范围, K	$C_{p,m}$ $J \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus$ $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ $J \cdot mol^{-1}$	S_m^\ominus $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
	a	$10^3 b$	$10^{-5} c'$	$10^6 c$					
Hg ₂ I ₂ (s)						106	-121.0	-111.3	239
Hg ₂ SO ₄ (s)						132.0	-741.99	-623.92	200.8
KAl(SO ₄) ₂ (s)	234.1	82.34	-58.41		298~1100	193.0	-2465.4	-2235.5	205
KAlSi ₃ O ₈ (s)	267.1	53.97	-71.34		298~1400		-3.8×10^3	-3.43×10^3	
KBr(s)	48.37	13.9			298~1000	53.64	-392.2	-379.2	96.44
KCl(s)	41.4	21.8	3.2		298~1043	51.5	-435.868	-408.325	82.68
KCl·MgCl ₂ (s)	108.5	73.64			298~760	(131)	-1091	-1020	
KClO ₃ (s)						100.3	-391.2	-289.9	143.0
KF(s)	53.14	4.64	-5.079		273~1130	49.08	-562.58	-533.13	66.57
KI(s)						55.06	-327.7	-322.3	104.4
KMnO ₄ (s)						119	-813	-714	171.7
KNO ₃ (s)	60.88	118.8			298~401	96.27	-492.71	-393.1	132.9
K ₂ Cr ₂ O ₇ (s)	153.4	229.3			298~671	2.3×10^2	-2044		
K ₂ SO ₄ (s)	120.4	99.58	-17.8		298~856	130	-1433.7	-1316.4	176
LiCl(s)	46.0	14.2			273~887	51.0	-409	-384	54
LiNO ₃ (s)	62.88	88.70			298~523	83.3	-482.33	-384	71
Li ₂ CO ₃ (s)						97.40	-1215.6	-1132.4	90.4
Li ₂ SO ₄ (s)							-1434.4	-1420	
MgCO ₃ (s)	77.91	57.74	-17.4		298~750	75.52	-1.11×10^3	-1.03×10^3	65.7
MgCl ₂ (s)	79.08	5.94	8.62		298~927	71.30	-641.83	-592.33	89.5
MgF ₂ (s)	70.84	10.5	-9.20		298~1536	61.59	-1103	-1049	57.24
Mg(NO ₃) ₂ (s)	44.69	297.9	7.49		298~600	142.0	-789.60	-588.40	164
MgO(s)	42.6	7.28	6.19		298~2100	37.4	-601.83	-569.57	27
Mg(OH) ₂ (s)	43.5	113.0			273~500	77.03	-924.7	-833.75	63.14
MgSO ₄ (s)						96.27	-1278	-1165	95.4
MgSiO ₃ (s)	102.7	19.8	-26.3		298~1600	-81.84	-1498	-1411	67.8
MgSiO ₄ (s)						118.0	-2043	-1924	950
MgTiO ₃ (s)	118.4	13.7	-27.3		298~1800	91.76			74.5
MnCO ₃ (s)	92.01	38.9	-19.6		298~700	81.50	-895.0	-817.6	85.8
MnCl ₂ (s)	75.48	13.2	-5.73		298~923	72.89	-482.4	-441.4	117
MnO(s)	46.48	8.12	-3.68		289~1800	44.10	-385	-362.8	59.7
MnO ₂ (s)	69.45	10.2	-16.2		298~800	54.02	-520.9	-466.1	53.1
MnS(s)	42.72	27.5	-10.1		273~1883	49.96	-204	-209	78.2
MnSO ₄ (s)	122.4	37.3	-29.5		298~1100	100.2	-1063.7	-956.0	112
MnSiO ₃ (s)	110.5	16.2	-25.8		298~1500	86.36	-1266	-1185	89.1
Mn ₃ C(s)	105.7	23.4	-17.0		298~1310	93.47	-4.2	-4.2	98.7
NH ₃ (g)	25.90	33.00		-3.046	291~1000	35.66	-46.19	-16.64	192.5
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ (s)	333.8		95.40		298~700	(2.3×10^2)	-2333.2	216	
NH ₄ Cl(s)	49.37	133.9			298~457.7	84.1	-315.4	-2.039×10^4	94.6
NH ₄ HCO ₃ (s)							-852.87	(-670.7)	118
NH ₄ HSO ₄ (s)	41.84	338.9			298~417	(143)	-1023.6		62.8
NH ₄ H ₂ PO ₄ (s)						142	-1450.8	-1215.3	152.0
NH ₄ NO ₃ (s)						172	-364.6		
(NH ₄) ₂ SO ₄ (s)	103.6	281.2			298~600	187.5	-1191.9	-900.4	220.3
NO(g)	29.4	3.9	-0.59		298~2500	29.86	90.31	86.688	210.62
NO ₂ (g)	42.93	8.54	-6.74		298~2000	37.9	33.85	51.84	240.5

续表

物 质	方程 $C_{p,m} = \varphi(T)$ 的系数				可用的 温度范围, K	$C_{p,m}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	S_m^\ominus $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	a	$10^3 b$	$10^{-5} c'$	$10^6 c$					
NOCl(g)	44.89	7.70	-6.95		298~2000	38.9	52.59	66.36	264
N ₂ O(g)	45.69	8.62	-8.54		298~2000	38.71	81.55	103.6	220.0
N ₂ O ₄ (g)	83.89	39.8	-14.9		298~1000	79.08	9.661	98.29	304.3
N ₂ O ₅ (g)						108.0	2.5	(1.1×10^2)	3.4×10^2
NaAlSi ₃ O ₈ (s)	274.0	43.85	-79.24		298~1400	(198)			206
NaBr(s)	49.12	9.75			273~543	50.71	-360.0	-349	91.2
NaCl(s)	45.94	16.32			298~1073	49.71	-411.00	-384.03	72.38
NaClO ₃ (s)	54.68	154.8			298~528	105	-358.7	(-259.0)	136
NaF(s)	40.8	18.3			273~1265	46.0	-569.0	-541.0	58.6
NaHCO ₃ (s)						87.61	-947.7	-851.9	102
NaI(s)	52.3	6.78			273~936	51.59	288.0	-285	100
NaNO ₃ (s)	25.7	25.9			298~583	93.05	-466.68	-365.9	116
NaOH(s)	80.3				298~593	59.45	-426.8	-381	64.18
Na ₂ CO ₃ (s)						110.5	1134.0	-1050.6	136
Na ₂ O(s)	65.69	22.6			298~1100	68.2	-416.2	-377	72.8
Na ₂ SO ₄ (s)						127.6	-1384.5	-1266.8	149.5
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O(s)						587.4	-4324.08	-3644.0	587.9
Na ₂ SiO ₃ (s)	131	40.2	-27.1		298~1361	111.8	1.52×10^2	-1.43×10^3	114
Na ₂ Si ₂ O ₅ (s)	185.7	70.54	-44.64		298~1147	156.5			164.9
Na ₂ TiO ₃ (s)	105.4	86.69			298~560	125.6			122
Na ₃ AlF ₆ (s)	246.5	116.3	-41.7		298~838	243.5	-3178		
Na ₄ SiO ₄ (s)						183.2	2083	-1952	196
NiCO ₃ (s)							-189.1	-614	90.4
NiCl ₂ (s)	54.81	54.39			298~800	71.67	-316	-270	97.61
NiO(s)	47.3	9.00			273~1273	44.35	-244.3	-216.3	38.6
Ni(OH) ₂ (s)							-538.1	-453.1	79
NiS(s)	38.7	14.2			273~597	45.2	-77.8	-76.1	
NiSO ₄ (s)						140	-891.2	-773.6	77.8
PBr ₃ (g)	75.956	8.556	-0.640		298~800	77.8	-146	-168	347.7
PCl ₃ (g)	83.965	1.21	11.32		298~1000	(71)	-306.4	-286.3	312.9
PCl ₅ (g)	19.83	449.060		-498.73	298~500	(110)	-398.9	-324.6	353
PF ₃ (g)	71.88	8.03	-16.2		298~2000	(56.1)			268.3
PH ₃ (g)	18.81	60.13		170.4	298~1500	36.1	9.25	18.2	210
POCl ₃ (g)	92.55	15.1	-11.3		298~1000	114	-561.9	-515.1	324.6
PbBr ₂ (s)	77.78	9.20			298~761	80.12	-277.0	-277.2	162
PbCO ₃ (s)	51.8	120			298~800	87	-700	-626	131
PbCl ₂ (s)	66.8	33.5			298~771	77.0	-359.2	-314.0	136
PbF ₂ (s)						72.8	-663.2	-619.7	1.2×10^2
PbI ₂ (s)	75.31	19.7				(81.2)	-175.1	-173.8	177
PbO(s), 卵黄	37.9	26.8			298~1000	48.53	-217.9	-188.5	69.5
PbO, 红	44.35	16.7			298~900	(49.4)	-219.2	-189.3	67.8
Pb(OH) ₂ (s)							-514.6	-420.9	88
PbO ₂ (s)	53.1	33				64.4	-276.7	-219.0	76.6
PbS(s)	44.60	16.4			298~900	49.50	-94.31	-92.68	91.2
PbSO ₄ (s)	45.86	129.7	17.6		298~1100	104	-918.4	-811.24	147
Pb ₃ O ₄ (s)						147.0	-742.7	-617.6	211

续表

物 质	方程 $C_{p,m} = \varphi(T)$ 的系数				可用的 温度范围, K	$C_{p,m}$ $J \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus$ $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ $J \cdot mol^{-1}$	S_m^\ominus $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
	a	$10^3 b$	$10^5 c$	$10^6 d$					
$Pb_3(PO_4)_2(s)$						256	-2595	-2433	353.3
$SO_2(g)$	43.43	10.6	-5.94		298~1800	39.8	-296.9	-300.4	248.5
$SO_2Cl_2(g)$	53.72	79.50			298~500	77.45	-343.3	-309.9	312.1
$SO_3(g)$	57.32	26.9	-13.1		298~1200	50.63	-395.2	-370.4	256.2
$SbCl_3(s)$	43.1	214			273~346	107	-382.2	-324.8	186
$Sb_2O_3(s)$						118	-981	-839	125
$Sb_4O_6(s)$	79.9	71.5			273~929	202.8	-1409	-1.25×10^3	246
$Sb_2S_3(s)$	101	55.2			273~821	119.8	-149	-154.5	166
$SbF_5(g)$	24.2	2.3	-4.56				1.03×10^3	929	314.2
$SiBr_4(g)$	105.4	2.7	-8.12		298~1000	(97.1)			
$SiC(s)$	37.4	12.6	12.8		298~1700	26.7	112	-109	164.6
$SiCl_4(g)$	101.5	6.86	11.5		298~1000	90.8	-609.6	-569.9	331
$SiF_4(g)$	96.02	11.1	-19.8		298~2000	73.47	1.55×10^3	-1.51×10^3	283.6
$SiH_4(g)$	46.23	36.7	-12.8		298~1800	42.84	-61.9	-39	204
$SiO_2(s), \alpha\text{-石英}$	46.94	34.3	11.3		298~848		-859.4	-805.0	41.84
$SiO_2(s), \beta\text{-石英}$	60.29	8.12			848~2000	44.43			
$SiO_2(s), \text{玻璃}$	55.98	15.4	-14.4		298~2000	44.35	-847.3	-798.7	93.7
$Si_3N_4(s)$	70.42	98.7			298~900	(100)	-750.2	-647.3	
$SnCl_2(s)$	67.8	38.7			273~520	(79.5)	-350	-309	
$SnCl_4(l)$	107.0	0.84	7.82		298~1000	165	545.2	-474.0	259
$SnO(s)$	39.3	15.2			273~1273	44.4	-286	257	56.5
$SnO_2(s)$	73.9	10.0	2.16×10^3		298~1500	52.59	-580.7	519.7	52.3
$Sn(OH)_2(s)$							-578.6	492.0	96.7
$SnS(s)$	50.6	6.90			273~1153	52.7	-77.8	-82.4	98.7
$SrCO_3(s)$						81.42	-1218	-1138	97.1
$SrCl_2(s)$						79.1	-828.4	781.2	1.2×10^3
$SrO(s)$	43.89	1.3				45.02	-590.4	-559.8	54.4
$SrSO_4(s)$						104	-1445	-1334	122
$ThCl_4(s)$							-1.19×10^3	-1101	196
$ThO_2(s)$	66.27	12.1	6.69		298~1800	85.27	-1.22×10^3	-1140	
$TiC(s)$	49.50	3.4	15.0		298~1800	33.6	-226	-222	24
$TiCl_4(g)$	106.5	1.0	-9.87		298~2000	95.73			353
$TiO(s)$	44.22	15.1	-7.78		298~1264	40.0			34.8
$TiO_2(s)$	75.19	1.2	-18.2		298~1800	55.06	-912	-852.7	50.25
$TiCl(s)$	52.55	3.7			273~700	57.20	-205.0	-184.9	108
$TiBr(s)$							-172	-166	120
$UO_2(s)$						64.0	-1085	-1032	77.95
$VC(s)$	38.4	13.8	8.2		298~1600	33.4			28.3
$VCl_3(s)$	96.19	16.4	-7.0		298~900	93.18	-573	-502	131
$V_2O_3(s)$	122.8	19.9	-22.7		298~1800	103.9	1.21×10^3	-1134	98.66
$WO_3(s)$						81.50	-840.31	-763.45	83.26
$ZnCO_3(s)$						80.16	-812.5	-731.4	82.4
$ZnO(s)$	48.99	5.1		-9.12	298~1600	40.3	-348.0	-318.2	43.9
$ZnS(s)$	50.88	5.19	-5.69		298~1200	45.2	-203	-198.3	57.7
$ZnSO_4(s)$	71.42	87.03			298~1000	1.2×10^2	-978.6	-871.6	125
$ZrCl_4(s)$	137.4		-16.0		298~550	119.9	-962	-873.2	186

Ⅳ. 有机化合物

化学式	名 称	方程 $C_{p,m} = \varphi(T)$ 的系数				可用的温 度范围, K	$C_{p,m}$ $J \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus$ $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ $J \cdot mol^{-1}$	S_m^\ominus $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
		a	$10^3 b$	$10^{-5} c$	$10^6 d$					
1. 烃										
$CH_4(g)$	甲烷	14.32	74.663		-17.43	291~1500	35.71	-74.848	-50.794	186.2
$C_2H_2(g)$	乙炔	50.75	16.1	-10.3		298~2000	43.93	-226.73	-209.20	200.8
$C_2H_4(g)$	乙烯	11.32	122.01		-37.90	291~1500	43.56	52.292	68.178	219.5
$C_2H_6(g)$	乙烷	5.753	175.11		-57.85	291~1000	52.68	-84.667	-32.886	229.5
$C_3H_4(g)$	丙炔	18.5	157.3		60.16		60.69	185.44	194.6	248.1
$C_3H_6(g)$	丙烯	15.2	151.3		50.88		58.99	192.13	202.4	243.9
$C_3H_8(g)$	丙烷	12.44	188.38		-47.597	270~510	63.89	20.42	62.72	267
$C_3H_6(g)$	环丙烷						55.52	51.9	103	237.4
$C_4H_8(g)$	1,3-丁二烯	1.72	270.8		-94.48	298~1500	73.51	-103.9	-23.5	269.9
$C_4H_6(g)$	1-丁烯	9.67	243.8		87.65		79.83	111.9	153.7	279.8
$C_4H_8(g)$	2-顺丁烯	21.47	258.40		-80.84	298~1500	89.33	1.2	72.05	307.4
$C_4H_8(g)$	2-反丁烯	8.565	269.08		82.983	298~1500	78.9	-5.690	67.15	300.8
$C_4H_8(g)$	2-甲基丙烯	20.78	250.88		75.927	298~1500	87.82	-10.04	64.06	296.5
$C_4H_{10}(g)$	正丁烷	22.30	252.07		-75.898	298~1500	89.12	-13.98	61.00	293.6
$C_4H_{10}(g)$	异丁烷	18.23	303.56		-92.655	298~1500	98.78	-124.73	-15.69	310.0
$C_4H_{10}(g)$	异丁烷	9.606	344.79		162.31	298~1500	96.82	-131.59	-17.99	294.6
* $C_5H_8(g)$	1-戊炔						(107.3)	144.35	209.91	331.0
* $C_5H_8(g)$	2-戊炔						(99.1)	128.9	194.2	331.8
* $C_5H_8(g)$	1,2-戊二烯						(105.9)	145.6	210.4	333
* $C_5H_8(g)$	2,3-戊二烯						(101.7)	138.5	205.9	324.7
* $C_5H_8(g)$	1,4-戊二烯						(105.4)	105.4	170.3	333
* $C_5H_{10}(g)$	1-戊烯						110.1	-20.92	78.611	347.6
* $C_5H_{10}(g)$	2-顺式戊烯						(102.3)	-28.07	71.86	346.3
* $C_5H_{10}(g)$	2-反式戊烯						(109.0)	-31.76	69.358	342.3
* $C_5H_{10}(g)$	环戊烷						82.9	-77.24	38.6	292.9
* $C_5H_{10}(l)$	环戊烷						126.7	-105.9	36.4	204.3
$C_5H_{12}(g)$	2-甲基丁烷	-1.18	200.56		-109.87	298~1500	120.6	-154.5	-14.6	343.0
$C_5H_{12}(g)$	2,2-二甲基丙烷	25.42	414.02		-147.98	300~1500	121.6	-166.0	-15.2	302.2
* $C_5H_{12}(l)$	2-甲基丁烷						164.9	-179.3	-15.0	261.6
$C_5H_{12}(g)$	正戊烷	13.14	420.63		-148.78	298~1500	122.6	-146.44	-8.20	348.4
$C_6H_6(g)$	苯	21.09	400.2		-170		81.76	82.93	129.08	269.69
$C_6H_6(l)$	苯						135	490.4	124.14	173.26
* $C_6H_{10}(g)$	1-己炔							123.6	218.4	369.3
* $C_6H_{12}(g)$	1-己烯						132.2	-41.7	87.05	386.0
$C_6H_{12}(g)$	环己烷	-32.22	525.824		-173.99	298~1500	106.3	-123.1	31.8	298.2
$C_6H_{12}(l)$	环己烷						157	-156.2	24.7	204.4
$C_6H_{14}(g)$	正己烷	30.60	438.927		-135.55	298~1500	146.7	-167.2	0.210	386.8
* $C_6H_{14}(l)$	正己烷						194.9	-198.8	-4.3	295.9
$C_7H_8(g)$	甲苯	19.8	474.7		-195		103.8	50.00	122.30	319.7
$C_7H_8(l)$	甲苯						156	12.0	114.3	219
* $C_7H_{14}(g)$	1-庚烯						155.2	-62.1	95.6	424.4
* $C_7H_{14}(g)$	甲基环己烷						135.1	-154.8	27.30	343.3
$C_7H_{16}(g)$	正庚烷	22.6	570.2		-204.06	298~1500	170.8	-187.8	8.74	425.3
* $C_7H_{16}(l)$	正庚烷						138.9	-224.4	1.13	328.53
$C_8H_8(g)$	苯乙烯	-13.1	545.6		-221		122.1	144.8	214	345.1
* $C_8H_{10}(g)$	乙苯						129.2	29.79	130.59	360.5
$C_8H_{10}(l)$	乙苯						186.4	-12.5	119.8	255.0
$C_8H_{10}(g)$	邻二甲苯	19.26	437.13		-140.65	298~1500	133.3	19.00	122.1	352.8
$C_8H_{10}(l)$	邻二甲苯						188	-24.4	110.4	246
$C_8H_{10}(g)$	间二甲苯	8.184	456.67		-148.88	298~1500	127.6	17.3	118.9	357.7

续表

化学式	名称	方程 $C_{p,m} = \varphi(T)$ 的系数				可用的温度范围, K	$C_{p,m}$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$\Delta_f H_m^\ominus$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f G_m^\ominus$ J·mol ⁻¹	S_m^\ominus J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
		a	$10^3 b$	$10^5 c$	$10^6 c$					
C ₈ H ₁₀ (l)	间二甲苯						183.3	-25.4	107.3	253
C ₈ H ₁₀ (g)	对二甲苯	7.724	454.36		-147.28	298~1500	126.9	18.0	121.1	352.4
C ₈ H ₁₀ (l)	对二甲苯						184	-24.4	109.9	248
* C ₈ H ₁₄ (g)	1-辛炔							82.42	235.5	446.1
* C ₈ H ₁₆ (g)	1-辛烯						178.2	-82.93	104.15	462.79
C ₈ H ₁₈ (g)	正辛烷	0.97	652.46		-233.71	298~1500	194.9	-208.5	17.3	463.67
* C ₉ H ₂₀ (g)	正壬烷						211.7	-229.03	25.9	502.08
* C ₁₀ H ₂₂ (g)	正癸烷						234.7	-249.7	34.46	540.53
* C ₁₁ H ₂₄ (g)	正十一烷						257.3	-270.3	43.04	578.94
C ₁₀ H ₈ (s)	萘						165	75.44	199	167
C ₁₂ H ₁₀ (s)	联苯						197	102.6	258.2	206
C ₁₄ H ₁₀ (s)	蒽						208	70.7	228	208
C ₁₄ H ₁₀ (s)	菲						234	111.5	268	212
2. 含氧物质										
CH ₂ O(g)	甲醛	18.82	58.38		-15.61	291~1500	35.4	-115.9	-110.0	220
CH ₂ O ₂ (g)	甲酸	30.7	89.20		-34.54	300~700	54.22	-362.6	-335.7	246.1
CH ₂ O ₂ (l)	甲酸						99.04	-409	-346	129.0
CH ₄ O(g)	甲醇	20.4	103.7		-24.64	300~700	45.2	-201.2	-161.9	238
CH ₄ O(l)	甲醇						81.6	-238.6	-166.2	127
* C ₂ H ₂ O(g)	乙烯酮						51.8	-61.1	-61.9	247.5
C ₂ H ₂ O ₄ (s)	草酸						1.1 × 10 ²	-827	-698	120
C ₂ H ₄ O(g)	乙醛	31.05	121.46		-36.58	298~1500	62.8	-166.4	133.7	266
* C ₂ H ₆ O(g)	环氧乙烷						47.91	-52.63	-13.05	242.4
C ₂ H ₄ O ₂ (g)	乙酸	21.8	193.1		-76.78	300~700	72.4	-436.4	-382	293
C ₂ H ₄ O ₂ (l)	乙酸						123	-487	-393	160
C ₂ H ₆ O(g)	乙醇	14.97	208.6		71.090	300~1000	73.6	-235.3	-169	282
C ₂ H ₆ O(l)	乙醇						111.5	-277.63	-174.8	161
* C ₂ H ₆ O(g)	二甲醚						66.1	-185.4	-114.2	266.6
* C ₃ H ₈ O(g)	正丙醇	-2.6	312.4		105.5		146	-262	-171	193
* C ₃ H ₈ O(l)	正丙醇						143.5	-307.0	-173.1	-192.9
C ₃ H ₈ O(g)	异丙醇							-269	-175.4	306
C ₃ H ₈ O(l)	异丙醇						163	-320	-1.8 × 10 ²	180
C ₃ H ₆ O(g)	丙酮	22.47	201.78		-63.52	298~1500	76.90	-216.7	-153	304
* C ₃ H ₆ O(l)	丙酮						124.7	-248.3	-155.4	200.0
C ₄ H ₈ O ₂ (l)	对二氧六环						152.7	-397.8	232.9	196.7
C ₄ H ₈ O ₂ (l)	乙酸乙酯						40	-463.2	315.5	259.4
C ₄ H ₁₀ O ₂ (l)	乙醚						168	-273	118	
C ₄ H ₁₀ O(g)	乙醚							-190.8	-118	
C ₆ H ₆ O(s)	苯酚						134.7	-155.9	-40.8	142.3
* C ₆ H ₈ O ₂ (s)	苯二酚						139.8	-367.8	-221.8	141.8
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	葡萄糖								-632.4	212.1
C ₇ H ₆ O(l)	苯甲醛						170	-82.0		207
C ₇ H ₆ O ₂ (s)	苯甲酸						145	-384.6	-245.6	171
* C ₁₂ H ₁₀ O ₃ (s)	苯醌合苯二酚							-576.6	-326.4	295.0
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	蔗糖						431.0	-2220.9	-1529.7	359.8
3. 含卤物质										
CHBr ₃ (g)	三溴甲烷	75.31	25.9	-10.5		273~600	71.46	25	16	331.3
CHCl ₃ (g)	三氯甲烷	29.51	148.94		-90.734	273~773	65.40	1.0 × 10 ²	67	295.5
CHF ₃ (g)	三氟甲烷	15.13	76.312		-8.514	298~600	53.05			223.8
CH ₂ Br ₂ (g)	二溴甲烷	61.92	31.8		-10.5	273~600	55.02	-4	-5.9	293.6
CH ₂ ClF(g)	一氟一氯甲烷	17.96	113.07		-44.37	250~660	47.57			

续表

化学式	名 称	方程 $C_{p,m} = \varphi(T)$ 的系数				可用的温 度范围, K	$C_{p,m}$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	S_m^\ominus $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
		a	$10^3 b$	$10^{-5} c$	$10^6 d$					
$\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{g})$	二氯甲烷						51.38	-88	-59	270.6
$\text{CH}_2\text{F}_2(\text{g})$	二氟甲烷	17.59	90.51		17.10	250~600	42.84			
$\text{CH}_3\text{Br}(\text{g})$	溴甲烷	44.77	35.6	-11.3		273~1200	42.59	-36	-26	245.8
$\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$	氯甲烷	14.90	96.224		-31.55	273~773	40.8	-82.0	-58.6	234.2
$\text{CH}_3\text{F}(\text{g})$	氟甲烷						37.5			223.0
$\text{CH}_3\text{I}(\text{g})$	碘甲烷	17.18	102.45		-40.72	298~600	44.14	21	22	254.6
* $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2(\text{l})$	1,2-二溴乙烷						136.02	-81.2	-20.92	223.3
* $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{l})$	1,2-二氯乙烷						129.3	-165.2	-79.6	208.5
* $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{l})$	溴乙烷						100.8	-92.01	-27.78	198.74
* $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{g})$	溴乙烷						64.52	-64.52	-26.53	286.6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g})$	氯乙烷						62.8	-105.0	-53.1	275.7
* $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}(\text{l})$	碘乙烷						115.1	40.17	-14.64	211.7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{l})$	氯苯						146	116.3	116	197.5
4. 含氮物质										
* $\text{CH}_3\text{N}(\text{g})$	甲基氨						53.14	-23.0	32.09	243.3
* $\text{CH}_2\text{N}_2(\text{s})$	氨基腈							59.0		
* $\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}(\text{l})$	硝基甲烷						106.0	-113.1	-14.52	171.8
$\text{CH}_4\text{ON}_2(\text{s})$	尿素						93.14	-333.19	-197.2	104.6
* $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}(\text{s})$	硫脲							88.28		
* $\text{C}_2\text{N}_2(\text{g})$	氰						56.82	306.95	297.36	241.8
* $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{g})$	乙腈						52.22	87.45	104.6	245.5
* $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{l})$	乙腈						91.46	53.56	99.16	149.6
* $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}(\text{g})$	二甲胺						70.71	-18.45	68.41	272.96
* $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{s})$	氨基乙酸						99.20	-528.10	368.57	103.51
* $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{l})$	硝基乙烷						138.07	150		
* $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{l})$	内烯腈						110.9	140.16		
* $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}(\text{g})$	丙烯腈						62.3	185	195.3	273.9
* $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{l})$	苯胺						190.8	35.3	153.2	192
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{l})$	硝基苯						186	22.2	146.2	224

19.3.6 物质的热力学性质数据

表 19.3.6.1 (1) 饱和水与饱和水蒸气表 (按温度排列)

温 度	压 力	比 容		焓		汽化潜热	熵	
		液 体	蒸 汽	液 体	蒸 汽		液 体	蒸 汽
t $^\circ\text{C}$	p bar	v' m^3/kg	v'' m^3/kg	h' kJ/kg	h'' kJ/kg	r kJ/kg	s' $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	s'' $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
0	0.006108	0.0010002	206.321	-0.04	2501.0	2501.0	-0.0002	9.1565
0.01	0.006112	0.00100022	206.175	0.000614	2501.0	2501.0	0.0000	9.1562
1	0.006566	0.0010001	192.611	4.17	2502.8	2498.4	0.0152	9.1298
2	0.007054	0.0010001	179.935	8.39	2504.7	2496.3	0.0306	9.1035
4	0.008129	0.0010000	157.267	16.80	2508.3	2491.5	0.0611	9.0514
6	0.009346	0.0010000	137.768	25.21	2512.0	2486.8	0.0913	9.0003
8	0.10721	0.0010001	120.952	33.60	2515.7	2482.1	0.1213	8.9501
10	0.012271	0.0010003	106.419	41.99	2519.4	2477.4	0.1510	8.9009
12	0.014015	0.0010004	93.828	50.38	2523.0	2472.6	0.1805	8.8525
14	0.015974	0.0010007	82.893	58.75	2526.7	2467.9	0.2098	8.8050
16	0.018170	0.0010010	73.376	67.13	2530.4	2463.3	0.2388	8.7583
18	0.020626	0.0010013	65.080	75.50	2534.0	2458.5	0.2677	8.7125
20	0.023368	0.0010017	57.833	83.86	2537.7	2453.8	0.2963	8.6674

续表

温 度	压 力	比 容		焓		汽化潜热	熵	
		液 体	蒸 汽	液 体	蒸 汽		液 体	蒸 汽
t ℃	p bar	v' m^3/kg	v'' m^3/kg	h' kJ/kg	h'' kJ/kg	r kJ/kg	s' $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	s'' $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
22	0.026424	0.0010022	51.488	92.22	2541.4	2449.2	0.3247	8.6232
24	0.029824	0.0010026	45.923	100.59	2545.0	2444.4	0.3530	8.5797
26	0.033600	0.0010032	41.031	108.95	2548.6	2439.6	0.3810	8.5370
28	0.037785	0.0010037	36.726	117.31	2552.3	2435.0	0.4088	8.4950
30	0.042417	0.0010043	32.929	125.66	2555.9	2430.2	0.4365	8.4537
35	0.056217	0.0010060	25.246	146.56	2565.0	2418.4	0.5049	8.3536
41	0.073749	0.0010078	19.548	167.45	2574.0	2406.5	0.5721	8.2576
45	0.095817	0.0010099	15.278	188.35	2582.9	2394.5	0.6383	8.1655
50	0.12335	0.0010121	12.048	209.26	2591.8	2382.5	0.7035	8.0771
55	0.15740	0.0010145	9.5812	230.17	2600.7	2370.5	0.7677	7.9922
60	0.19919	0.0010171	7.6807	251.09	2609.5	2358.4	0.8310	7.9106
65	0.25008	0.0010199	6.2042	272.02	2618.2	2346.2	0.8933	7.8320
70	0.31161	0.0010228	5.0479	292.97	2626.8	2333.8	0.9548	7.7565
75	0.38548	0.0010259	4.1356	313.94	2635.3	2321.4	1.0154	7.6837
80	0.47359	0.0010292	3.4104	334.92	2643.8	2308.9	1.0752	7.6135
85	0.57803	0.0010326	2.8300	355.92	2652.1	2296.2	1.1343	7.5459
90	0.70108	0.0010361	2.3624	376.94	2660.3	2283.4	1.1925	7.4805
95	0.84525	0.0010398	1.9832	397.99	2668.4	2270.4	1.2500	7.4174
100	1.01325	0.0010437	1.6738	419.06	2676.3	2257.2	1.3069	7.3564
110	1.4326	0.0010519	1.2106	461.32	2691.8	2230.5	1.4185	7.2402
120	1.9854	0.0010606	0.89202	503.7	2706.6	2202.9	1.5276	7.1310
130	2.7012	0.0010700	0.66851	546.3	2720.7	2174.4	1.6344	7.0281
140	3.6136	0.0010801	0.50875	589.1	2734.0	2144.9	1.7390	6.9307
150	4.7597	0.0010908	0.39261	632.2	2746.3	2114.1	1.8416	6.8381
160	6.1804	0.0011022	0.30685	675.5	2757.7	2082.2	1.9425	6.7498
170	7.9202	0.0011145	0.24259	719.1	2768.0	2048.9	2.0416	6.6652
180	10.027	0.0011275	0.19381	763.1	2777.1	2014.0	2.1393	6.5838
190	12.552	0.0011415	0.15631	807.5	2784.9	1977.4	2.2356	6.5052
200	15.551	0.0011565	0.12714	852.4	2791.4	1939.0	2.3307	6.4289
210	19.079	0.0011726	0.10422	897.8	2796.4	1898.6	2.4247	6.3546
220	23.201	0.0011900	0.08602	943.7	2799.9	1856.2	2.5178	6.2819
230	27.979	0.0012087	0.07143	990.3	2801.7	1811.4	2.6102	6.2104
240	33.480	0.0012291	0.05964	1037.6	2801.6	1764.0	2.7021	6.1397
250	39.776	0.0012513	0.05002	1085.8	2799.5	1713.7	2.7936	6.0693
260	46.940	0.0012756	0.04212	1135.0	2795.2	1660.2	2.8850	5.9989
270	55.051	0.0013025	0.03557	1185.4	2788.3	1602.9	2.9766	5.9278
280	64.191	0.0013324	0.03010	1237.0	2778.6	1541.6	3.0687	5.8555
290	74.448	0.0013659	0.02551	1290.3	2765.4	1475.1	3.1616	5.7811
300	85.917	0.0014041	0.02162	1345.4	2748.4	1403.0	3.2559	5.7038
310	98.697	0.0014480	0.01829	1402.9	2726.8	1323.9	3.3522	5.6224
320	112.90	0.0014995	0.01544	1463.4	2699.6	1236.2	3.4513	5.5356
330	128.65	0.0015614	0.01296	1527.5	2665.5	1138.0	3.5546	5.4414
340	146.08	0.0016390	0.01078	1596.8	2622.3	1025.5	3.6638	5.3363
350	165.37	0.0017407	0.008822	1672.9	2566.1	893.2	3.7816	5.2149
360	186.74	0.0018930	0.006970	1763.1	2485.7	722.6	3.9189	5.0603
370	210.53	0.002231	0.004958	1896.2	2335.7	439.5	4.1198	4.8031
372	215.62	0.002392	0.004432	1942.0	2280.1	338.1	4.1891	4.7130
374	220.84	0.002834	0.003482	2039.2	2150.7	111.5	4.3374	4.5096

注：临界参数 $t_c = 374.12^\circ\text{C}$ ， $p_c = 221.15\text{bar}$ ， $v_c = 0.003147\text{m}^3/\text{kg}$ ， $h_c = 2095.2\text{kJ}/\text{kg}$ ， $s_c = 4.4237\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。1bar = 10^5Pa 。

表 19.3.6.1 (2) 饱和水与饱和水蒸气表 (按压力排列)

压 力	温 度	比 容		焓		汽化潜热	熵	
		液 体	蒸 汽	液 体	蒸 汽		液 体	蒸 汽
p bar	t ℃	v' m^3/kg	v'' m^3/kg	h' kJ/kg	h'' kJ/kg	r kJ/kg	s' $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	s'' $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
0.010	6.982	0.0010001	129.208	29.33	2513.8	2484.5	0.1060	8.9756
0.020	17.511	0.0010012	67.006	73.45	2533.2	2459.8	0.2606	8.7236
0.030	24.098	0.0010027	45.668	101.00	2545.2	2444.2	0.3543	8.5776
0.040	28.981	0.0010040	34.803	121.41	2554.1	2432.7	0.4224	8.4747
0.050	32.90	0.0010052	28.196	137.77	2561.2	2423.4	0.4762	8.3952
0.060	36.18	0.0010064	23.742	151.50	2567.1	2415.6	0.5209	8.3305
0.070	39.02	0.0010074	20.532	163.38	2572.2	2408.8	0.5591	8.2760
0.080	41.53	0.0010084	18.106	173.87	2576.7	2402.8	0.5926	8.2289
0.090	43.79	0.0010094	16.206	183.28	2580.8	2397.5	0.6224	8.1875
0.10	45.83	0.0010102	14.676	191.84	2584.4	2392.6	0.6493	8.1505
0.15	54.00	0.0010140	10.025	225.98	2598.9	2373.9	0.7549	8.0089
0.20	60.09	0.0010172	7.6515	251.46	2609.6	2358.1	0.8321	7.9092
0.25	64.99	0.0010199	6.2060	271.99	2618.1	2346.1	0.8932	7.8321
0.30	69.12	0.0010223	5.2308	289.31	2625.3	2336.0	0.9441	7.7695
0.40	75.89	0.0010265	3.9949	317.65	2636.8	2319.2	1.0261	7.6711
0.50	81.35	0.0010301	3.2415	340.57	2646.0	2305.4	1.0912	7.5951
0.60	85.95	0.0010333	2.7329	359.93	2653.6	2293.7	1.1454	7.5332
0.70	89.96	0.0010361	2.3658	376.77	2660.2	2283.4	1.1921	7.4811
0.80	93.51	0.0010387	2.0879	391.72	2666.0	2274.3	1.2330	7.4360
0.90	96.71	0.0010412	0.8701	405.21	2671.1	2265.9	1.2696	7.3963
1.0	99.63	0.0010434	1.6946	417.51	2675.7	2258.2	1.3027	7.3608
1.2	104.81	0.0010476	1.4289	439.36	2683.8	2244.4	1.3609	7.2996
1.4	109.32	0.0010513	1.2370	458.42	2690.8	2232.4	1.4109	7.2480
1.6	113.32	0.0010547	1.0917	475.38	2696.8	2221.4	1.4550	7.2032
1.8	116.93	0.0010579	0.97775	490.70	2702.1	2211.4	1.4944	7.1638
2.0	120.23	0.0010608	0.88592	504.7	2706.9	2202.2	1.5301	7.1286
3.0	133.54	0.0010735	0.60586	561.4	2725.5	2164.1	1.6717	6.9930
4.0	143.62	0.0010839	0.46242	604.7	2738.5	2133.8	1.7764	6.8966
5.0	151.85	0.0010928	0.37481	640.1	2748.5	2108.4	1.8604	6.8215
6.0	158.84	0.0011009	0.31556	670.4	2756.4	2086.0	1.9308	6.7598
7.0	164.96	0.0011082	0.27274	697.1	2762.9	2065.8	1.9918	6.7074
8.0	170.42	0.0011150	0.24030	720.9	2768.4	2047.5	2.0457	6.6618
9.0	175.36	0.0011213	0.21484	742.6	2773.0	2030.4	2.0941	6.6212
10.0	179.88	0.0011274	0.19430	762.6	2777.0	2014.4	2.1382	6.5847
11.0	184.06	0.0011331	0.17739	781.1	2780.4	1999.3	2.1786	6.5515
12.0	187.96	0.0011386	0.16320	798.4	2783.4	1985.0	2.2160	6.5210
13.0	191.60	0.0011438	0.15112	814.7	2786.0	1971.3	2.2509	6.4927
14.0	195.04	0.0011489	0.14072	830.1	2788.4	1958.3	2.2836	6.4665
15.0	198.28	0.0011538	0.13165	844.7	2790.4	1945.7	2.3144	6.4418
16.0	201.37	0.0011586	0.12368	858.6	2792.2	1933.6	2.3436	6.4187
17.0	204.30	0.0011633	0.11661	871.8	2793.8	1922.0	2.3712	6.3967
18.0	207.10	0.0011678	0.11031	884.6	2795.1	1910.5	2.3976	6.3759
19.0	209.79	0.0011722	0.10464	896.8	2796.4	1899.6	2.4227	6.3561
20.0	212.37	0.0011766	0.09953	908.6	2797.4	1888.8	2.4468	6.3373
25.0	223.94	0.0011972	0.07990	962.0	2800.8	1838.8	2.5543	6.2536
30.0	233.84	0.0012163	0.06662	1008.4	2801.9	1793.5	2.6455	6.1832
35.0	242.54	0.0012345	0.05702	1049.8	2801.3	1751.5	2.7253	6.1218
40.0	250.33	0.0012521	0.04974	1087.5	2799.4	1711.9	2.7967	6.0670
45.0	257.41	0.0012691	0.04402	1122.2	2796.5	1674.3	2.8614	6.0171
50.0	263.92	0.0012858	0.03941	1154.6	2792.8	1638.2	2.9209	5.9712

续表

压 力	温 度	比 容		焓		汽化潜热	熵	
		液 体	蒸 汽	液 体	蒸 汽		液 体	蒸 汽
p bar	t ℃	v' m^3/kg	v'' m^3/kg	h' kJ/kg	h'' kJ/kg	r kJ/kg	s' $kJ/(kg \cdot K)$	s'' $kJ/(kg \cdot K)$
60.0	275.56	0.0013187	0.03241	1213.9	2783.3	1569.4	3.0277	5.8878
70.0	285.80	0.0013514	0.02734	1267.7	2771.4	1503.7	3.1225	5.8126
80.0	294.98	0.0013843	0.02349	1317.5	2757.5	1440.0	3.2083	5.7430
90.0	303.31	0.0014179	0.02046	1364.2	2741.8	1377.6	3.2875	5.6773
100	310.96	0.0014526	0.01800	1408.6	2724.4	1315.8	3.3616	5.6143
120	324.64	0.0015267	0.01425	1492.6	2684.8	1192.2	3.4986	5.4930
140	336.63	0.0016104	0.01149	1572.8	2638.3	1065.5	3.6262	5.3737
160	347.32	0.0017101	0.009330	1651.5	2582.7	931.2	3.7486	5.2496
180	356.96	0.0018380	0.007534	1733.4	2514.4	781.0	3.8739	5.1135
200	365.71	0.002038	0.005873	1828.8	2413.8	585.0	4.0181	4.9338
220	373.68	0.002675	0.003757	2007.7	2192.5	184.8	4.2891	4.5748

注: $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ 。

表 19.3.6.1 (3) 未饱和水与热蒸汽表

p	0.01bar			0.05bar			0.1bar		
饱和 参数	$t_s = 6.982$ $v' = 0.0010001$ $v'' = 129.208$ $h' = 29.33$ $h'' = 2513.8$ $s' = 0.1060$ $s'' = 8.9756$			$t_s = 32.90$ $v' = 0.0010052$ $v'' = 28.196$ $h' = 137.77$ $h'' = 2561.2$ $s' = 0.4762$ $s'' = 8.3952$			$t_s = 45.83$ $v' = 0.0010102$ $v'' = 14.676$ $h' = 191.8$ $h'' = 2584.4$ $s' = 0.6493$ $s'' = 8.1505$		
t	v	h	s	v	h	s	v	h	s
℃	m^3/kg	kJ/kg	$kJ/(kg \cdot K)$	m^3/kg	kJ/kg	$kJ/(kg \cdot K)$	m^3/kg	kJ/kg	$kJ/(kg \cdot K)$
0	0.0010002	-0.0412	0.000154	0.0010002	0.0	-0.0001	0.0010002	0.0	-0.0001
20	135.23	2538.1	9.0604	0.0010017	83.9	0.2963	0.0010017	83.9	0.2963
40	144.47	2575.5	9.1837	28.86	2574.6	8.4385	0.0010078	167.4	0.5721
50	149.09	2594.2	9.2426	29.78	2593.4	8.4977	14.87	2592.3	8.1752
60	153.71	2613.0	9.2997	30.71	2612.3	8.5552	15.34	2611.3	8.2331
80	162.95	2650.6	9.4093	32.57	2650.0	8.6652	16.27	2649.3	8.3437
100	172.19	2688.3	9.5132	34.42	2687.9	8.7695	17.20	2687.2	8.4484
120	181.42	2726.2	9.6122	36.27	2725.9	8.8687	18.12	2725.4	8.5479
140	190.66	2764.3	9.7066	38.12	2764.0	8.9633	19.05	2763.6	8.6427
150	195.27	2783.4	9.7523	39.04	2783.1	9.0091	19.51	2782.8	8.6885
160	199.89	2802.6	9.7971	39.97	2802.3	9.0539	19.98	2802.0	8.7334
180	209.12	2841.0	9.8839	41.81	2840.8	9.1408	20.90	2840.6	8.8204
200	218.35	2879.6	9.9672	43.66	2879.5	9.2244	21.82	2879.3	8.9041
250	241.43	2977.4	10.1636	48.28	2977.3	9.4207	24.14	2977.1	9.1006
300	264.51	3076.5	10.3446	52.90	3076.4	9.6017	26.44	3076.3	9.2817
350	287.58	3177.2	10.5130	57.51	3177.1	9.7702	28.75	3177.0	9.4502
400	310.66	3279.5	10.6709	62.13	3279.4	9.9280	31.06	3279.4	9.6081
450	333.74	3383.4	10.819	66.74	3383.3	10.077	33.37	3383.4	9.7570
500	356.81	3489.0	10.960	71.36	3489.0	10.218	35.68	3488.9	9.8982
600	402.96	3705.3	11.224	80.59	3705.3	10.481	40.29	3705.2	10.161

续表

p	1.0bar			5bar			10bar		
饱和 参数	$t_s = 99.63$ $v' = 0.0010434$ $v'' = 1.6946$ $h' = 417.51$ $h'' = 2675.7$ $s' = 1.3027$ $s'' = 7.3608$			$t_s = 151.85$ $v' = 0.0010928$ $v'' = 0.37481$ $h' = 640.1$ $h'' = 2748.5$ $s' = 1.8604$ $s'' = 6.8215$			$t_s = 179.88$ $v' = 0.0011274$ $v'' = 0.19430$ $h' = 762.6$ $h'' = 2777.0$ $s' = 2.1382$ $s'' = 6.5847$		
t ℃	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)
0	0.0010002	0.1	-0.0001	0.0010000	0.5	-0.0001	0.0009997	1.0	-0.0001
20	0.0010017	84.0	0.2963	0.0010015	84.3	0.2962	0.0010013	84.8	0.2961
40	0.0010078	167.5	0.5721	0.0010076	167.9	0.5719	0.0010074	168.3	0.5717
60	0.0010171	251.2	0.8309	0.0010169	251.5	0.8307	0.0010167	251.9	0.8305
80	0.0010292	335.0	1.0752	0.0010290	335.3	1.0750	0.0010287	335.7	1.0746
100	1.696	2676.5	7.3628	0.0010435	419.4	1.3066	0.0010432	419.7	1.3062
120	1.793	2716.8	7.4681	0.0010605	503.9	1.5273	0.0010602	504.3	1.5269
140	1.889	2756.6	7.5669	0.0010800	589.2	1.7388	0.0010796	589.5	1.7383
150	1.937	2776.4	7.6143	0.0010908	632.2	1.8416	0.0010904	632.5	1.8410
160	1.984	2796.2	7.6605	0.3836	2767.4	6.8653	0.0011019	675.7	1.9420
180	2.078	2837.7	7.7496	0.4046	2812.1	6.9664	0.1944	2777.3	6.5854
200	2.172	2875.2	7.8348	0.4249	2855.4	7.0603	0.2059	2827.5	6.6940
250	2.406	2974.2	8.0337	0.4744	2960.7	7.2716	0.2327	2942.8	6.9256
300	2.639	3074.1	8.2162	0.5226	3064.2	7.4605	0.2580	3051.3	7.1239
320	2.732	3114.4	8.2853	0.5416	3105.5	7.5314	0.2678	3094.0	7.1971
340	2.824	3155.1	8.3525	0.5606	3146.8	7.5999	0.2776	3136.5	7.2675
400	3.103	3278.0	8.5439	0.6172	3271.8	7.7944	0.3066	3264.0	7.4606
450	3.334	3382.2	8.6932	0.6641	3377.0	7.9452	0.3304	3370.7	7.6188
500	3.565	3487.9	8.8346	0.7109	3483.6	8.0877	0.3540	3478.3	7.7627
600	4.028	3704.5	9.0979	0.8040	3701.4	8.3525	0.4010	3697.4	8.0292
p	20bar			30bar			40bar		
饱和 参数	$t_s = 212.37$ $v' = 0.0011766$ $v'' = 0.09953$ $h' = 908.6$ $h'' = 2797.4$ $s' = 2.4468$ $s'' = 6.3373$			$t_s = 233.84$ $v' = 0.0012163$ $v'' = 0.06662$ $h' = 1008.4$ $h'' = 2801.9$ $s' = 2.6455$ $s'' = 6.1832$			$t_s = 250.33$ $v' = 0.0012521$ $v'' = 0.04974$ $h' = 1087.5$ $h'' = 2799.4$ $s' = 2.7967$ $s'' = 6.0670$		
t ℃	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)
0	0.0009992	2.0	0.000	0.0009987	3.0	0.0001	0.0009982	4.0	0.0002
20	0.0010008	85.7	0.2959	0.0010004	86.7	0.2957	0.0009999	87.6	0.2955
40	0.0010069	169.2	0.5713	0.0010065	170.1	0.5709	0.0010060	171.0	0.5706
50	0.0010112	211.0	0.7026	0.0010108	211.8	0.7021	0.0010103	212.7	0.7016
60	0.0010162	252.7	0.8299	0.0010158	253.6	0.8294	0.0010153	254.4	0.8288
80	0.0010282	336.5	1.0740	0.0010278	337.3	1.0733	0.0010273	338.1	1.0726
100	0.0010427	420.5	1.3054	0.0010422	421.2	1.3046	0.0010417	422.0	1.3038
120	0.0010596	505.0	1.5260	0.0010590	505.7	1.5250	0.0010584	506.4	1.5242
140	0.0010790	590.2	1.7373	0.0010783	590.8	1.7362	0.0010777	591.5	1.7352
150	0.0010897	633.1	1.8399	0.0010890	633.7	1.8388	0.0010883	634.3	1.8377
160	0.0011012	676.3	1.9408	0.0011005	676.9	1.9396	0.0010997	677.5	1.9385
180	0.0011266	763.6	2.1379	0.0011258	764.1	2.1366	0.0011249	764.6	2.1352
200	0.0011560	852.6	2.3300	0.0011550	853.0	2.3284	0.0011540	853.4	2.3268
250	0.1115	2902.5	6.5460	0.07058	2855.2	6.2867	0.0012512	1085.8	2.7936
300	0.1255	3024.0	6.7679	0.08116	2994.2	6.5408	0.05885	2961.5	6.3634
350	0.1386	3137.2	6.9574	0.09053	3115.7	6.7443	0.06645	3093.1	6.5838
400	0.1512	3248.1	7.1285	0.09933	3231.6	6.9231	0.07339	3214.5	6.7713
450	0.1635	3357.7	7.2855	0.1078	3344.4	7.0847	0.07999	3330.7	6.9379
500	0.1756	3467.4	7.4323	0.1161	3456.4	7.2345	0.08638	3445.2	7.0909
600	0.1995	3689.5	7.7024	0.1324	3618.5	7.5084	0.09879	3673.4	7.3686

续表

p	50bar			60bar			70bar		
饱和 参数	$t_s = 263.92$ $v' = 0.0012858$ $v'' = 0.03941$ $h' = 1154.6$ $h'' = 2792.8$ $s' = 2.9209$ $s'' = 5.9712$			$t_s = 275.56$ $v' = 0.0013187$ $v'' = 0.03241$ $h' = 1213.9$ $h'' = 2783.3$ $s' = 3.0277$ $s'' = 5.8878$			$t_s = 285.80$ $v' = 0.0013514$ $v'' = 0.02734$ $h' = 1267.7$ $h'' = 2771.4$ $s' = 3.1225$ $s'' = 5.8126$		
t ℃	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)
0	0.0009977	5.1	0.0002	0.0009972	6.1	0.0003	0.0009967	7.1	0.0004
20	0.0009995	88.6	0.2952	0.0009990	89.5	0.2951	0.0009986	90.4	0.2948
40	0.0010056	171.9	0.5702	0.0010051	172.7	0.5698	0.0010047	173.6	0.5694
50	0.0010099	213.6	0.7012	0.0010094	214.4	0.7007	0.0010090	215.3	0.7003
60	0.0010149	255.3	0.8283	0.0010144	256.1	0.8278	0.0010140	256.9	0.8273
80	0.0010268	338.8	1.0720	0.0010263	339.6	1.0713	0.0010259	340.4	1.0707
100	0.0010412	422.7	1.3030	0.0010406	423.5	1.3023	0.0010401	424.2	1.3015
120	0.0010579	507.1	1.5232	0.0010573	507.8	1.5224	0.0010567	508.5	1.5215
140	0.0010771	592.1	1.7342	0.0010764	592.8	1.7332	0.0010758	593.4	1.7321
150	0.0010877	635.0	1.8366	0.0010870	635.6	1.8355	0.0010863	636.2	1.8344
160	0.0010990	678.0	1.9373	0.0010983	678.6	1.9361	0.0010976	679.2	1.9350
180	0.0011241	765.2	2.1339	0.0011232	765.7	2.1325	0.0011224	766.2	2.1312
200	0.0011530	853.8	2.3253	0.0011519	854.2	2.3237	0.0011510	854.6	2.3222
250	0.0012494	1085.8	2.7911	0.0012476	1085.8	2.7887	0.0012458	1085.8	2.7864
300	0.04532	2925.4	6.2104	0.03616	2885.0	6.0693	0.02946	2839.2	5.9322
350	0.05194	3069.2	6.4513	0.04223	3043.9	6.3356	0.03542	3017.0	6.2306
400	0.05780	3196.9	6.6486	0.04738	3178.6	6.5438	0.03992	3159.7	6.4511
450	0.06327	3316.8	6.8204	0.05212	3302.6	6.7214	0.04414	3288.0	6.6350
500	0.06853	3433.8	6.9768	0.05662	3422.2	6.8814	0.04810	3410.5	6.7988
600	0.07864	3665.4	7.2586	0.06521	3657.2	7.1673	0.05561	3649.0	7.0890
p	80bar			90bar			100bar		
饱和 参数	$t_s = 294.98$ $v' = 0.0013843$ $v'' = 0.02349$ $h' = 1317.5$ $h'' = 2757.5$ $s' = 3.2083$ $s'' = 5.7430$			$t_s = 303.31$ $v' = 0.0014179$ $v'' = 0.02046$ $h' = 1364.2$ $h'' = 2741.8$ $s' = 3.2875$ $s'' = 5.6773$			$t_s = 310.96$ $v' = 0.0014526$ $v'' = 0.01800$ $h' = 1408.6$ $h'' = 2724.4$ $s' = 3.3616$ $s'' = 5.6143$		
t ℃	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)
0	0.0009962	8.1	0.0004	0.0009958	9.1	0.0005	0.0009953	10.1	0.0005
20	0.0009981	91.4	0.2946	0.0009977	92.3	0.2944	0.0009972	93.2	0.2942
40	0.0010043	174.5	0.5690	0.0010038	175.4	0.5686	0.0010034	176.3	0.5682
60	0.0010135	257.8	0.8267	0.0010131	258.6	0.8262	0.0010126	259.4	0.8257
80	0.0010254	341.2	1.0700	0.0010249	342.0	1.0694	0.0010244	342.8	1.0687
100	0.0010396	425.0	1.3007	0.0010391	425.8	1.3000	0.0010386	426.5	1.2992
120	0.0010562	509.2	1.5206	0.0010556	509.9	1.5197	0.0010551	510.6	1.5188
140	0.0010752	594.1	1.7311	0.0010745	594.7	1.7301	0.0010739	595.4	1.7291
160	0.0010968	679.8	1.9338	0.0010961	680.4	1.9326	0.0010954	681.0	1.9315
180	0.0011216	766.7	2.1299	0.0011207	767.2	2.1286	0.0011199	767.8	2.1272
200	0.0011500	855.1	2.3207	0.0011490	855.5	2.3191	0.0011480	855.9	2.3176
220	0.0011829	945.3	2.5075	0.0011817	945.6	2.5057	0.0011805	946.0	2.5040
250	0.0012440	1085.8	2.7840	0.0012423	1085.9	2.7817	0.0012406	1085.9	2.7794
300	0.02425	2785.4	5.7918	0.0014022	1344.9	3.2539	0.0013978	1343.7	3.2494
350	0.02995	2988.3	6.1324	0.02579	2957.5	6.0383	0.02242	2924.2	5.9464
400	0.03431	3140.1	6.3670	0.02993	3119.7	6.2891	0.02641	3098.5	6.2158
450	0.03815	3273.1	6.5577	0.03348	3257.9	6.4872	0.02974	3242.2	6.4220
500	0.04172	3398.5	6.7254	0.03675	3386.4	6.6592	0.03277	3374.1	6.5984
540	0.04445	3496.2	6.8486	0.03923	3485.9	6.7846	0.03505	3475.4	6.7262
560	0.04578	3544.6	6.9075	0.04044	3535.0	6.8444	0.03616	3525.4	6.7869

续表

p	140bar(14MPa)			160bar(16MPa)			180bar(18MPa)		
饱和 参数	$t_s=336.63$			$t_s=347.32$			$t_s=356.96$		
	$v'=0.0016104$	$v''=0.01149$		$v'=0.0017101$	$v''=0.009330$		$v'=0.0018380$	$v''=0.007534$	
	$h'=1572.8$	$h''=2638.3$		$h'=1651.5$	$h''=2582.7$		$h'=1733.4$	$h''=2514.4$	
	$s'=3.6262$	$s''=5.3737$		$s'=3.7486$	$s''=5.2496$		$s'=3.8739$	$s''=5.1135$	
t ℃	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)
0	0.0009933	14.1	0.0007	0.0009924	16.1	0.0008	0.0009914	18.1	0.0008
20	0.0009955	97.0	0.2933	0.0009946	98.8	0.2928	0.0009937	100.7	0.2924
40	0.0010017	179.8	0.5666	0.0010008	181.6	0.5659	0.0010000	183.3	0.5651
60	0.0010109	262.8	0.8236	0.0010100	264.5	0.8225	0.0010092	266.1	0.8215
80	0.0010226	346.0	1.0661	0.0010217	347.6	1.0648	0.0010208	349.2	1.0636
100	0.0010366	429.5	1.2961	0.0010356	431.0	1.2946	0.0010346	432.5	1.2931
120	0.0010529	513.5	1.5153	0.0010518	514.9	1.5136	0.0010507	516.3	1.5118
140	0.0010715	598.0	1.7251	0.0010703	599.4	1.7231	0.0010691	600.7	1.7212
150	0.0010817	640.6	1.8269	0.0010804	641.9	1.8248	0.0010792	643.2	1.8228
160	0.0010926	683.4	1.9269	0.0010912	684.6	1.9247	0.0010899	685.9	1.9225
180	0.0011167	769.9	2.1220	0.0011151	771.0	2.1195	0.0011136	772.0	2.1170
200	0.0011442	857.7	2.3117	0.0011423	858.6	2.3087	0.0011405	859.5	2.3058
250	0.0012340	1086.1	2.7704	0.0012308	1086.3	2.7660	0.0012277	1086.5	2.7617
300	0.0013816	1339.5	3.2324	0.0013742	1337.7	3.2245	0.0013672	1336.1	3.2168
350	0.01323	2753.5	5.5606	0.009782	2618.5	5.3071	0.0017042	1660.9	3.7582
400	0.01722	3004.0	5.9488	0.01427	2949.7	5.8215	0.01191	2889.0	5.6926
450	0.02007	3175.8	6.1953	0.01702	3140.0	6.0947	0.01463	3102.3	5.9989
500	0.02251	3323.0	6.3922	0.01929	3296.3	6.3038	0.01678	3268.7	6.2215
540	0.02430	3432.5	6.5304	0.02093	3410.4	6.4477	0.01831	3387.7	6.3717
560	0.00215	3485.8	6.5951	0.02171	3465.4	6.5146	0.01903	3444.7	6.4410
p	200bar						300bar		
饱和 参数	$t_s=365.71$								
	$v'=0.002038$			$v''=0.005873$					
	$h'=1828.8$			$h''=2413.8$					
	$s'=4.0181$			$s''=4.9338$					
t ℃	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)	v m ³ /kg	h kJ/kg	s kJ/(kg·K)			
0	0.0009904	20.1	0.008	0.0009857	30.0	0.0008			
20	0.0009929	102.5	0.2919	0.0009886	111.7	0.2895			
40	0.0009992	185.1	0.5643	0.0009950	193.8	0.5604			
50	0.0010034	226.4	0.6943	0.0009993	235.0	0.6897			
60	0.0010083	267.8	0.8204	0.0010041	276.1	0.8153			
80	0.0010199	350.8	1.0623	0.0010155	358.7	1.0560			
100	0.0010337	434.0	1.2916	0.0010289	441.6	1.2843			
120	0.0010496	517.7	1.5101	0.0010445	524.9	1.5017			
140	0.0010679	602.0	1.7192	0.0010621	608.7	1.7097			
150	0.0010779	644.4	1.8207	0.0010718	650.9	1.8105			
160	0.0010886	687.1	1.9203	0.0010821	693.3	1.9095			
180	0.0011120	773.1	2.1145	0.0011046	778.7	2.1022			
200	0.0011387	860.4	2.3030	0.0011300	865.2	2.2891			
250	0.0012247	1086.8	2.7575	0.0012107	1088.5	2.7375			
300	0.0013606	1334.6	3.2095	0.0013315	1329.0	3.1763			
350	0.001666	1648.4	3.7327	0.001554	1611.3	3.6475			
400	0.009952	2820.1	5.5578	0.002806	2159.1	4.4854			
450	0.01270	3062.4	5.9061	0.006730	2823.1	5.4458			
500	0.01477	3240.2	6.1440	0.008679	3083.9	5.7954			
600	0.01816	3536.9	6.5055	0.01144	3442.2	6.2351			

注: 1bar = 10⁵Pa。

表 19.3.6.2 二氧化碳的热力学性质

分子式: CO_2	$T_c: 304.19\text{K}$									
分子量: 44.011	$p_c: 73.82\text{bar} = 73.82 \times 10^5\text{Pa}$									
$T_b: 194.65\text{K}$	$\rho_c: 468\text{kg/m}^3$									
$T_m: 216.55\text{K}$										
1. 饱和状态										
T_{sat}, K	216.55	230	240	250	260	270	280	290	300	304.19
$p_{\text{sat}} (10^5\text{Pa} = 1\text{bar})$	5.18	8.91	12.82	17.87	24.21	32.03	41.59	53.15	67.12	73.82
$\rho_l (\text{kg/m}^3)$	1179	1130	1089	1046	998	944	883	805	676	468
$\rho_g (\text{kg/m}^3)$	15.8	20.8	32.7	45.9	63.6	88.6	121	172	268	468
$h_l (\text{kJ/kg})$	-206.2	-181.5	-162.5	-142.6	-121.9	-99.6	-75.7	-47.6	-10.8	42.8
$h_g (\text{kJ/kg})$	141.1	148.5	151.7	151.1	148.6	142.9	134.9	122.8	96.3	42.8
$\Delta h_{g,l} (\text{kJ/kg})$	347.3	330.0	314.2	293.7	270.5	242.5	210.6	170.4	107.1	
$c_{p,l} [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$	2.15	2.08	2.09	2.13	2.24	2.42	2.76	3.63	7.69	
$c_{p,g} [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$	0.89	0.98	1.10	1.20	1.42	1.64	1.94	3.03	9.25	

II. 气态二氧化碳(过热状态)

压力 $10^5\text{Pa} = 1\text{bar}$ (饱和温度 K)	热力学性质	不同温度(K)时的数值							
		300	400	500	600	700	800	900	1000
0.01 (233.0)	$v (\text{m}^3/\text{kg})$	0.05379	0.07418	0.09376	0.1130	0.1322	0.1513	0.1703	0.1893
	$h (\text{kJ/kg})$	419.95	513.65	613.22	718.90	829.90	945.34	1064.46	1186.61
	$s [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$	1.7737	2.0430	2.2649	2.4574	2.6284	2.7825	2.9228	3.0515
0.02 (253.6)	$v (\text{m}^3/\text{kg})$	0.02535	0.03640	0.04654	0.05638	0.06608	0.07571	0.08529	0.09484
	$h (\text{kJ/kg})$	409.41	508.45	610.01	716.73	828.37	944.25	1063.68	1186.07
	$s [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$	1.6174	1.9025	2.1289	2.3233	2.4954	2.6500	2.7907	2.9196
0.05 (287.5)	$v (\text{m}^3/\text{kg})$	0.00779	0.01374	0.01824	0.02241	0.02643	0.03039	0.03429	0.03817
	$h (\text{kJ/kg})$	366.98	492.26	600.43	710.37	823.93	941.10	1061.45	1184.53
	$s [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$	1.3351	1.6993	1.9407	2.1410	2.3160	2.4724	2.6141	2.7438
0.1	$v (\text{m}^3/\text{kg})$		0.00620	0.00885	0.01112	0.01325	0.01530	0.01731	0.01929
	$h (\text{kJ/kg})$		463.19	584.73	700.24	816.97	936.20	1058.02	1182.21
	$s [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$		1.5127	1.7846	1.9952	2.1751	2.3343	2.4777	2.6086
0.2	$v (\text{m}^3/\text{kg})$		0.00262	0.00426	0.00554	0.00670	0.00779	0.00885	0.00988
	$h (\text{kJ/kg})$		403.03	555.30	681.94	804.67	927.73	1052.23	1178.42
	$s [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$		1.2634	1.6054	1.8366	2.2058	2.1901	2.3367	2.4697

表 19.3.6.3 氨的热力学性质

分子式: NH_3	$T_c: 405.55\text{K}$										
分子量: 17.032	$p_c: 112.90\text{bar} = 112.90 \times 10^5\text{Pa}$										
$T_b: 239.75\text{K}$	$\rho_c: 235\text{kg/m}^3$										
$T_m: 195.45\text{K}$											
I. 饱和状态											
T_{sat}, K	239.75	250	270	290	310	330	350	370	390	400	
$p_{\text{sat}} (10^5\text{Pa} = 1\text{bar})$	1.013	1.654	3.819	7.753	14.249	24.22	38.70	58.91	86.06	102.80	[8]
$\rho_l (\text{kg/m}^3)$	682	669	643	615	584	551	512	466	400	344	[8]
$\rho_g (\text{kg/m}^3)$	0.86	1.41	3.09	6.08	11.0	18.9	31.5	52.6	93.3	137	[8]
$h_l (\text{kJ/kg})$	808.0	854.0	945.7	1039.6	1135.67	1235.7	1341.9	1457.5	1591.4	1675.3	[8]
$h_g (\text{kJ/kg})$	2176	2192	2219	2240	2251	2255	2251	2202	2099	1982	[8]
$\Delta h_{g,l} (\text{kJ/kg})$	1368	1338	1273	1200	1115	1019	899	744	508	307	[8]
$c_{p,l} [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$	4.472	4.513	4.585	4.649	4.857	5.066	5.401	5.861	7.74		[7]
$c_{p,g} [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$	2.12	2.32	2.69	3.04	3.44	3.90	4.62	6.21	8.07		[8,9]

续表

温度 $t, ^\circ\text{C}$	绝对压力 p (1 bar = 10^5 Pa)	比容 $v, \text{m}^3/\text{kg}$			比焓 $h, \text{kJ/kg}$			比熵 $s, \text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$		
		饱和液 v_f	蒸发 v_{fg}	饱和蒸气 v_g	饱和液 h_f	蒸发焓 h_{fg}	饱和蒸气 h_g	饱和液 s_f	蒸发 s_{fg}	饱和蒸气 s_g
-50	0.4088	0.001424	2.6239	2.6254	-44.3	1416.7	1372.4	-0.1942	6.3502	6.1561
-48	0.4596	0.001429	2.3518	2.3533	35.5	1411.3	1375.8	0.1547	6.2696	6.1149
-46	0.5155	0.001434	2.1126	2.1140	-26.6	1405.8	1379.2	-0.1156	6.1902	6.0746
-44	0.5769	0.001439	1.9018	1.9032	-17.8	1400.3	1382.5	-0.0768	6.1120	6.0352
-42	0.6442	0.001444	1.7155	1.7170	-8.9	1394.7	1385.8	-0.0382	6.0349	5.9967
-40	0.7177	0.001449	1.5506	1.5521	0.0	1389.0	1389.0	0.0000	5.9589	5.9589
-38	0.7980	0.001454	1.4043	1.4058	8.9	1383.3	1392.2	0.0380	5.8840	5.9220
-36	0.8854	0.001460	1.2742	1.2757	17.8	1377.6	1395.4	0.0757	5.8101	5.8858
-34	0.9805	0.001465	1.1582	1.1597	26.8	1371.8	1398.5	0.1132	5.7372	5.8504
-32	1.0837	0.001470	1.0547	1.0562	35.7	1365.9	1401.6	0.1504	5.6652	5.8156
-30	1.1955	0.001476	0.9621	0.9635	44.7	1360.0	1404.6	0.1873	5.5942	5.7815
-28	1.3164	0.001481	0.8790	0.8805	53.6	1354.0	1407.6	0.2240	5.5241	5.7481
-26	1.4470	0.001487	0.8044	0.8059	62.6	1347.9	1410.5	0.2605	5.4548	5.7153
-24	1.5878	0.001492	0.7373	0.7388	71.6	1341.8	1413.4	0.2967	5.3864	5.6831
-22	1.7393	0.001498	0.6768	0.6783	80.7	1335.6	1416.2	0.3327	5.3188	5.6515
-20	1.9022	0.001504	0.6222	0.6237	89.7	1329.3	1419.0	0.3684	5.2520	5.6205
-18	2.0771	0.001510	0.5728	0.5743	98.8	1322.9	1421.7	0.4040	5.1860	5.5900
-16	2.2645	0.001515	0.5280	0.5296	107.8	1316.5	1424.4	0.4393	5.1207	5.5600
-14	2.4651	0.001521	0.4874	0.4889	116.9	1310.0	1427.0	0.4744	5.0561	5.5305
-12	2.6795	0.001528	0.4505	0.4520	126.0	1303.5	1429.5	0.5093	4.9922	5.5015
-10	2.9085	0.001534	0.4169	0.4185	135.2	1296.8	1432.0	0.5440	4.9290	5.4730
-8	3.1525	0.001540	0.3863	0.3878	144.3	1290.1	1434.4	0.5785	4.8664	5.4449
-6	3.4125	0.001546	0.3583	0.3599	153.5	1283.3	1436.8	0.6128	4.8045	5.4173
-4	3.6890	0.001553	0.3328	0.3343	162.7	1276.4	1439.1	0.6469	4.7432	5.3901
-2	3.9827	0.001559	0.3094	0.3019	171.9	1269.4	1441.3	0.6808	4.6825	5.3633
0	4.2944	0.001566	0.2879	0.2895	181.1	1262.4	1443.5	0.7145	4.6223	5.3369
2	4.6249	0.001573	0.2683	0.2698	190.4	1255.2	1445.6	0.7481	4.5627	5.3108
4	4.9749	0.001580	0.2502	0.2517	199.6	1248.0	1447.6	0.7815	4.5037	5.2852
6	5.3451	0.001587	0.2335	0.2351	208.9	1240.6	1449.6	0.8148	4.4451	5.2599
8	5.7364	0.001594	0.2182	0.2198	218.3	1233.2	1451.5	0.8479	4.3871	5.2350
10	6.1495	0.001601	0.2040	0.2056	227.6	1225.7	1453.3	0.8808	4.3295	5.2104
12	6.5852	0.001608	0.1910	0.1926	237.0	1218.1	1455.1	0.9136	4.2725	5.1861
14	7.0444	0.001616	0.1789	0.1805	246.4	1210.4	1456.8	0.9463	4.2159	5.1621
16	7.5279	0.001623	0.1677	0.1693	255.9	1202.6	1458.5	0.9788	4.1597	5.1385
18	8.0366	0.001631	0.1574	0.1590	265.4	1194.7	1460.0	1.0112	4.1039	5.1151
20	8.5712	0.001639	0.1477	0.1494	274.9	1186.7	1461.5	1.0434	4.0486	5.0920
22	9.1327	0.001647	0.1388	0.1405	284.4	1178.5	1462.9	1.0755	3.9937	5.0692
24	9.7219	0.001655	0.1305	0.1322	294.0	1170.3	1464.3	1.1075	3.9392	5.0467
26	10.3397	0.001663	0.1228	0.1245	303.6	1162.0	1465.6	1.1394	3.8850	5.0244
28	10.9871	0.001671	0.1156	0.1173	313.2	1153.6	1466.8	1.1711	3.8312	5.0023
30	11.6649	0.001680	0.1089	0.1106	322.9	1145.0	1467.9	1.2028	3.7777	4.9805
32	12.3741	0.001689	0.1027	0.1044	332.6	1136.4	1469.0	1.2343	3.7246	4.9589
34	13.1155	0.001698	0.0969	0.0986	342.3	1127.6	1469.9	1.2656	3.6718	4.9371
36	13.8903	0.001707	0.0914	0.0931	352.1	1118.7	1470.8	1.2969	3.6192	4.9161
38	14.6992	0.001716	0.0863	0.0880	361.9	1109.7	1471.5	1.3281	3.5669	4.8950
40	15.5433	0.001726	0.0815	0.0833	371.7	1100.5	1472.2	1.3591	3.5148	4.8740
42	16.4235	0.001735	0.0771	0.0788	381.6	1091.2	1472.8	1.3901	3.4630	4.8530
44	17.3409	0.001745	0.0728	0.0746	391.5	1081.7	1473.2	1.4209	3.4112	4.8322
46	18.2965	0.001756	0.0689	0.0707	401.5	1072.0	1473.5	1.4518	3.3595	4.8113
48	19.2913	0.001766	0.0652	0.0669	411.5	1062.2	1473.7	1.4826	3.3079	4.7905
50	20.3262	0.001777	0.0617	0.0635	421.7	1052.0	1473.7	1.5135	3.2561	4.7696

续表

II. 过热氨蒸气

绝对压力 p $10^5 \text{Pa} = 1 \text{bar}$ (饱和温度) $t_s, ^\circ\text{C}$	温度 $t, ^\circ\text{C}$											
	-20	-10	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
v	2.4474	2.5481	2.6482	2.7479	2.8473	2.9464	3.0453	3.1441	3.2427	3.3413	3.4397	
0.50 h	1435.8	1457.0	1478.1	1499.2	1520.4	1541.7	1563.0	1584.5	1606.1	1627.8	1649.7	
(-46.54) s	6.3256	6.4077	6.4865	6.5625	6.6360	6.7073	6.7766	6.8441	6.9099	6.9743	7.0372	
v	1.6233	1.6915	1.7591	1.8263	1.8932	1.9597	2.0261	2.0923	2.1584	2.2244	2.2903	
0.50 h	1433.0	1454.7	1467.1	1497.5	1518.9	1540.3	1561.8	1583.4	1605.1	1626.9	1648.9	
(-39.18) s	6.1190	6.2028	6.2828	6.3597	6.4339	6.5058	6.5756	6.6434	6.7096	6.7742	6.8373	
v	1.2110	1.2631	1.3145	1.3654	1.4160	1.4664	1.5165	1.5664	1.6163	1.6659	1.7155	1.8145
1.00 h	1430.1	1452.2	1474.1	1495.7	1517.3	1538.9	1560.5	1582.2	1604.1	1626.0	1648.0	1692.6
(-33.61) s	5.9695	6.0552	6.1366	6.2144	6.2894	6.3618	6.4321	6.5003	6.5668	6.6316	6.6950	6.8177
v	0.9635	1.0059	1.0476	1.0889	1.1297	1.1703	1.2107	1.2509	1.2909	1.3309	1.3707	1.4501
1.25 h	1427.2	1449.8	1472.0	1493.9	1515.7	1537.5	1559.3	1581.1	1603.0	1625.0	1647.2	1691.8
(-29.08) s	5.8512	5.9389	6.0217	6.1006	6.1763	6.2494	6.3201	6.3887	6.4555	6.5206	6.5842	6.7072
v	0.7984	0.8344	0.8697	0.9045	0.9388	0.9729	1.0068	1.0405	1.0740	1.1074	1.1408	1.2072
1.50 h	1424.1	1447.3	1469.8	1492.1	1514.1	1536.1	1558.0	1580.0	1602.0	1624.1	1646.3	1691.1
(-25.23) s	5.7526	5.8424	5.9266	6.0066	6.0831	6.1568	6.2280	6.2970	6.3641	6.4295	6.4933	6.6167
v		0.6199	0.6471	0.6738	0.7001	0.7261	0.7519	0.7774	0.8029	0.8282	0.8533	0.9035
2.00 h		4112.0	1465.5	1488.4	1510.9	1533.2	1555.5	1577.7	1599.9	1622.2	1644.6	1689.6
(-18.86) s		5.6863	5.7737	5.8559	5.9342	6.0091	6.0813	6.1512	6.2189	6.2849	6.3491	6.4732
v		0.4910	0.5135	0.5354	0.5568	0.5780	0.5989	0.6196	0.6401	0.6605	0.6809	0.7212
2.50 h		1436.6	1461.0	1484.5	1507.6	1530.3	1552.9	1575.4	1597.8	1620.3	1642.8	1688.2
(-13.67) s		5.5609	5.6517	5.7365	5.8165	5.8928	5.9661	6.0368	6.1052	6.1717	6.2365	6.3613
v			0.4243	0.4430	0.4613	0.4792	0.4968	0.5143	0.5316	0.5488	0.5658	0.5997
3.00 h			1456.3	1480.6	1504.2	1527.4	1550.3	1573.0	1595.7	1618.4	1641.1	1686.7
(-9.23) s			5.5493	5.6366	5.7186	5.7963	5.8707	5.9423	6.0114	6.0785	6.1437	6.2693
v			0.3605	0.3770	0.3929	0.4086	0.4239	0.4391	0.4541	0.4689	0.4837	0.5129
3.50 h			1450.5	1476.5	1500.7	1524.4	1547.6	1570.7	1593.6	1616.5	1639.3	1685.2
(-5.35) s			5.4600	5.5502	5.6342	5.7135	5.7890	5.8615	5.9314	5.9990	6.0647	6.1910
v			0.3125	0.3274	0.3417	0.3556	0.3692	0.3826	0.3959	0.4090	0.4220	0.4478
4.00 h			1446.5	1472.4	1497.2	1521.3	1544.9	1568.3	1591.5	1614.5	1637.6	1683.7
(-1.89) s			5.3803	5.4735	5.5597	5.6405	5.7173	5.7907	5.8613	5.9296	5.9957	6.1228
v			0.2752	0.2887	0.3017	0.3143	0.3266	0.3387	0.3506	0.3624	0.3740	0.3971
4.50 h			1441.3	1468.1	1493.6	1518.2	1542.2	1565.9	1589.3	1612.6	1635.8	1682.2
(-1.26) s			5.3078	5.4042	5.4926	5.5752	5.6532	5.7275	5.7989	5.8678	5.9345	6.0623
绝对压力 p $10^5 \text{Pa} = 1 \text{bar}$ (饱和温度) $t_s, ^\circ\text{C}$	温度 $t, ^\circ\text{C}$											
	0	30	40	50	60	70	80	100	120	140	160	180
v	0.2698	0.2813	0.2926	0.3036	0.3144	0.3251	0.3357	0.3565	0.3771	0.3975		
5.00 h	1489.9	1515.0	1539.5	1563.4	1610.6	1634.0	1680.7	1727.5	1774.7			
(4.14) s	5.4314	5.5157	5.5950	5.6704	5.7425	5.8120	5.8793	6.0079	6.1301	6.2472		
v	0.2217	0.2317	0.2414	0.2508	0.2600	0.2691	0.2781	0.2957	0.3130	0.3302		
6.00 h	1482.4	1508.6	1533.8	1558.5	1582.7	1606.6	1630.4	1677.7	1724.9	1772.4		
(9.29) s	5.3222	5.4102	5.4923	5.5697	5.6436	5.7144	5.7826	5.9129	6.0363	6.1541		
v	0.1874	0.1963	0.2048	0.2131	0.2212	0.2291	0.2369	0.2522	0.2672	0.2821		
7.00 h	1474.5	1501.9	1528.1	1553.4	1578.2	1602.6	1626.8	1674.6	1722.6	1770.2		
(-13.81) s	5.2259	5.3179	5.4029	5.4826	5.5582	5.6303	5.6997	5.8316	5.9562	6.0749		
v	0.1615	0.1696	0.1773	0.1848	0.1920	0.1991	0.2060	0.2196	0.2329	0.2459	0.2589	
8.00 h	1466.3	1495.0	1522.2	1548.3	1573.7	1598.6	1623.1	1671.6	1719.8	1768.0	1816.4	
(-17.86) s	5.1387	5.2351	5.3232	5.4053	5.4827	5.5562	5.6268	5.7603	5.8861	6.0057	6.1202	
v		0.1488	0.1559	0.1627	0.1693	0.1757	0.1820	0.1942	0.2061	0.2178	0.2294	
9.00 h		1488.0	1516.2	1543.0	1569.1	1594.4	1619.4	1668.5	1717.1	1765.7	1814.4	
(-21.54) s		5.1593	5.2508	5.3354	5.4147	5.4897	5.5614	5.6968	5.8237	5.9442	6.0594	

续表

绝对压力 p $10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ (饱和温度) $t_s, ^\circ\text{C}$		温 度 $t, ^\circ\text{C}$											
		0	30	40	50	60	70	80	100	120	140	160	180
10.00 (24.91)	v'		0.1321	0.1388	0.1450	0.1511	0.1570	0.1627	0.1739	0.1847	0.1954	0.2058	0.2162
	h		1480.6	1510.0	1537.7	1564.4	1590.3	1615.6	1655.6	1714.5	1763.4	1812.4	1861.7
	s		5.0889	5.1840	5.2713	5.3525	5.4292	5.5021	5.6392	5.7674	5.8888	6.0047	6.1159
12.00 (30.96)	v			0.1129	0.1185	0.1238	0.1289	0.1338	0.1434	0.1526	0.1616	0.1705	0.1892
	h			1497.1	1526.6	1554.7	1581.7	1608.0	1659.2	1709.2	1758.9	1808.5	1858.2
	s			5.0629	5.1560	5.2416	5.3215	5.3970	5.5379	5.6687	5.7919	5.9091	6.0214
14.00 (36.28)	v			0.0944	0.0995	0.1042	0.1088	0.1132	0.1216	0.1297	0.1376	0.1452	0.1528
	h			1483.4	1515.1	1544.7	1573.0	1600.2	1652.8	1703.9	1754.3	1804.5	1854.7
	s			4.9534	5.0530	5.1434	5.2270	5.3053	5.4501	5.5836	5.7087	5.8273	5.9406
16.00 (41.05)	v'				0.0851	0.0895	0.0937	0.0977	0.1053	0.1125	0.1195	0.1263	0.1330
	h				1502.9	1534.4	1564.0	1592.3	1646.4	1698.5	1749.7	1800.5	1851.2
	s				4.9584	5.0543	5.1419	5.2232	5.3722	5.5084	5.6355	5.7555	5.8699
18.00 (45.39)	v				0.0739	0.0781	0.0820	0.0856	0.0926	0.0992	0.1055	0.1116	0.1177
	h				1490.0	1523.5	1554.6	1584.1	1639.8	1693.1	1745.1	1796.5	1847.7
	s				4.8693	4.9715	5.0635	5.1482	5.3018	5.4409	5.5699	5.6914	5.8069
20.00 (49.38)	v				0.0648	0.0688	0.0725	0.0760	0.0824	0.0885	0.0943	0.0999	0.1054
	h				1467.1	1512.0	1544.9	1575.6	1633.2	1687.6	1740.4	1792.4	1844.1
	s				4.7834	4.8930	4.9902	5.0786	5.2371	5.3793	5.5104	5.6333	5.7499

表 19.3.6.4 空气的热力学性质

分子式: N_2 (78.1%); O_2 (20.9%); Ar (0.9%)	T_c : 132.6K
分子量: 28.96	p_c : 37.69bar = 3.769MPa
T_b : 78.9K	ρ_c : 313kg/m ³

I. 饱和状态

T_{sat}, K	78.9	85	90	95	100	110	115	120	125	132.6	[4]
$p_{\text{sat}} (10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar})$	1.013	1.92	3.04	4.57	6.62	12.60	16.70	21.60	27.40		
$p_{\text{sat}} (10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar})$	0.00721	0.0145	0.0240	0.0375	0.0660	0.112	0.152	0.201	0.261	0.3769	[4]
$\rho_l (\text{kg/m}^3)$	876	847	822	796	768	705	669	627	569		[4]
$\rho_g (\text{kg/m}^3)$	3.27	6.26	9.98	15.2	22.4	45.1	62.8	87.3	123	313	[4]
$h_l (\text{kJ/kg})$	-124.6	-113.1	-103.5	-93.5	-83.3	-61.9	-50.3	-37.5	22.0		[4]
$h_g (\text{kJ/kg})$	76.9	81.6	84.8	87.4	89.3	90.1	88.4	84.8	78.2	37.4	[4]
$\Delta h_{g,l} (\text{kJ/kg})$	201.5	194.7	188.3	180.9	172.6	152.0	138.7	122.3	100.2		[4]
$c_{p,l} [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$	1.87	1.91	1.94	1.99	2.05	2.14	2.48	2.92	4.59		[8]
$c_{p,g} [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$	1.05	1.07	1.09	1.13	1.26	1.56	1.92	2.46	3.38		[8]

II. 过热状态

压力 p $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ (饱和温度 K)	热力学性质	不同温度(K)时的数值								
		200	300	400	500	600	700	800	900	1000
0.00050 (76.24)	$v (\text{m}^3/\text{kg})$	1.147	1.722	2.297	2.871	3.445	4.020	4.594	5.168	5.742
	$h (\text{kJ/kg})$	359.56	459.96	560.79	662.81	766.71	872.87	981.41	1092.23	1205.16
	$s [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$	4.3298	4.7368	5.0269	5.2544	5.4438	5.6074	5.7523	5.8828	6.0018
	$u (\text{kJ/kg})$	302.22	373.86	445.95	519.25	594.44	671.89	751.72	833.83	918.04
0.00101325 (81.82)	$v (\text{m}^3/\text{kg})$	0.5653	0.8497	1.133	1.417	1.701	1.984	2.267	2.551	2.834
	$h (\text{kJ/kg})$	359.31	459.85	560.73	662.79	766.70	872.88	981.43	1092.26	1205.19
	$s [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$	4.1261	4.5337	4.8239	5.0516	5.2410	5.4046	5.5495	5.6800	5.7990
	$u (\text{kJ/kg})$	302.03	373.75	445.88	519.20	594.40	671.86	751.69	833.81	918.03
0.0020 (88.14)	$v (\text{m}^3/\text{kg})$	0.2857	0.4304	0.5744	0.7182	0.8619	1.006	1.149	1.293	1.436
	$h (\text{kJ/kg})$	358.83	459.63	560.62	662.74	766.70	872.90	981.47	1092.31	1205.25
	$s [\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$	3.9291	4.3379	4.6284	4.8562	5.0457	5.2093	5.3543	5.4848	5.6038
	$u (\text{kJ/kg})$	301.68	373.55	445.75	519.11	594.32	671.80	751.65	833.77	918.00

续表

压力 p 1 bar = 10^5 Pa (饱和温度 K)	热力学性质	不同温度(K)时的数值								
		200	300	400	500	600	700	800	900	1000
0.0040 (95.78)	v (m ³ /kg)	0.1422	0.2151	0.2873	0.3593	0.4313	0.5031	0.5750	0.6468	0.7186
	h (kJ/kg)	357.85	459.18	560.40	662.64	766.68	872.94	981.54	1092.41	1205.37
	s [kJ/(kg·K)]	3.7266	4.1375	4.4287	4.6568	4.8464	5.0102	5.1552	5.2857	5.4047
	u (kJ/kg)	300.97	373.15	445.48	518.91	594.17	671.68	751.55	833.70	917.34
0.0070 (103.0)	v (m ³ /kg)	0.08069	0.1228	0.1643	0.2056	0.2467	0.2878	0.3289	0.3700	0.4110
	h (kJ/kg)	356.37	458.50	560.07	662.50	766.65	872.99	981.65	1092.56	1205.55
	s [kJ/(kg·K)]	3.5606	3.9749	4.2671	4.4956	4.6854	4.8493	4.9943	5.1250	5.2440
	u (kJ/kg)	299.89	372.54	445.07	518.95	594.51	671.41	751.58	833.78	917.84
0.010 (108.2)	v (m ³ /kg)	0.05609	0.08590	0.1151	0.1440	0.1729	0.2017	0.2305	0.2592	0.2880
	h (kJ/kg)	354.89	457.83	559.74	662.36	766.63	873.04	981.76	1092.72	1205.74
	s [kJ/(kg·K)]	3.4527	3.8705	4.1637	4.3926	4.5826	4.7466	4.8918	5.0224	5.1415
	u (kJ/kg)	298.80	371.94	444.66	518.32	593.72	671.33	751.27	833.47	917.75
0.020 (119.8)	v (m ³ /kg)	0.02739	0.04285	0.05767	0.07228	0.08679	0.1012	0.1157	0.1301	0.1445
	h (kJ/kg)	349.87	455.63	558.67	661.90	766.56	873.23	982.14	1093.23	1206.36
	s [kJ/(kg·K)]	3.2353	3.6649	3.9614	4.1917	4.3824	4.5468	4.6922	4.8230	4.9422
	u (kJ/kg)	295.09	369.92	443.32	517.34	592.98	670.75	750.81	833.10	917.45
0.050	v (m ³ /kg)	0.01022	0.01707	0.02326	0.02924	0.03513	0.04097	0.04677	0.05256	0.05834
	h (kJ/kg)	334.39	449.26	555.63	660.66	766.43	873.86	983.31	1094.80	1208.24
	s [kJ/(kg·K)]	2.9142	3.3824	3.6887	3.9230	4.1158	4.2814	4.4275	4.5588	4.6783
	u (kJ/kg)	283.27	363.91	439.34	514.46	590.46	669.04	749.44	832.00	916.55
0.070	v (m ³ /kg)	0.00701	0.01219	0.01672	0.02105	0.02529	0.02949	0.03365	0.03780	0.04194
	h (kJ/kg)	323.93	445.27	553.77	659.93	766.41	874.33	984.12	1095.88	1209.51
	s [kJ/(kg·K)]	2.7776	3.2734	3.5859	3.8228	4.0169	4.1832	4.3298	4.4614	4.5811
	u (kJ/kg)	274.89	359.96	436.75	512.58	589.36	667.91	748.55	831.27	915.96
0.10	v (m ³ /kg)	0.00468	0.00855	0.01183	0.01492	0.01792	0.02088	0.02382	0.02673	0.02964
	h (kJ/kg)	308.87	439.71	551.23	659.00	766.50	875.11	984.53	1095.85	1209.45
	s [kJ/(kg·K)]	2.6169	3.1534	3.4747	3.7152	3.9112	4.0786	4.2258	4.3579	4.4779
	u (kJ/kg)	262.09	354.16	432.96	509.82	587.26	666.26	747.22	830.20	915.09
0.20	v (m ³ /kg)	0.00244	0.00444	0.00618	0.00780	0.00935	0.01086	0.01235	0.01383	0.01529
	h (kJ/kg)	277.13	425.39	544.95	637.23	767.64	878.29	990.07	1103.34	1218.14
	s [kJ/(kg·K)]	2.2967	2.9053	3.2501	3.5008	3.7021	3.8727	4.0219	4.1553	4.2763
	u (kJ/kg)	228.23	336.54	421.27	501.25	580.66	661.04	743.02	826.78	912.29
0.50	v (m ³ /kg)	0.00159	0.00226	0.00295	0.00362	0.00426	0.00489	0.00550	0.00610	0.00670
	h (kJ/kg)	269.73	414.72	542.54	661.80	777.54	892.28	1007.28	1123.10	1239.97
	s [kJ/(kg·K)]	1.9797	2.5706	2.9392	3.2055	3.4166	3.5935	3.7470	3.8834	4.0065
	u (kJ/kg)	190.47	301.91	395.05	480.91	564.45	647.89	732.23	817.86	904.89
0.70	v (m ³ /kg)	0.00143	0.00189	0.00237	0.00285	0.00331	0.00376	0.00420	0.00464	0.00507
	h (kJ/kg)	279.48	421.23	549.50	670.41	787.92	904.27	1020.66	1137.61	1255.56
	s [kJ/(kg·K)]	1.8784	2.4554	2.8252	3.0952	3.3095	3.4888	3.6442	3.7821	3.9062
	u (kJ/kg)	179.21	288.78	383.32	471.01	556.16	640.94	726.38	812.93	900.73
1.00	v (m ³ /kg)	0.00131	0.00162	0.00195	0.00228	0.00260	0.00292	0.00323	0.00354	0.00384
	h (kJ/kg)	298.89	438.15	566.11	687.97	806.89	924.73	1042.54	1160.85	1279.96
	s [kJ/(kg·K)]	1.7710	2.3377	2.7064	2.9785	3.1953	3.3770	3.5343	3.6736	3.7991
	u (kJ/kg)	168.38	275.91	370.94	459.94	546.51	632.61	719.21	806.78	895.47
2.00	v (m ³ /kg)	0.00112	0.00128	0.00145	0.00161	0.00177	0.0019	0.00209	0.00225	0.00240
	h (kJ/kg)	374.30	512.21	639.81	762.39	882.84	1002.77	1122.77	1243.39	1364.71
	s [kJ/(kg·K)]	1.5507	2.1118	2.4794	2.7530	2.9727	3.1575	3.3178	3.4598	3.5876
	u (kJ/kg)	151.20	255.87	350.61	440.54	528.59	616.37	704.70	793.94	884.22

19.3.7 化学平衡

表 19.3.7.1 不同压力下固体物质的解离温度

℃

反 应	p, kPa								
	13.33	26.66	40.0	53.33	66.7	80.8	93.33	101.33	106.66
$\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$	260	292	306	317	324	332	337	340	341
$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	762	808	837	854	870	884	894	898	904
$\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	450	479	499	513	524	534	543	547	550
$\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	76	95	111	127	140	153	—	—	—
$2\text{BaO}_2 \rightleftharpoons 2\text{BaO} + \text{O}_2$	680	717	743	760	773	783	792	—	—
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$	628	666	681	690	697	702	706	709	—

表 19.3.7.2 气相反应的平衡常数

表中的压力单位为 atm, 单位换算: $1\text{atm} = 101325\text{Pa}$

(1) 双原子分子的解离平衡

反 应	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$	$\text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{D}$	$\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}$	$\text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}$	$\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$	$\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$	$\text{NO} \rightleftharpoons \text{N} + \text{O}$
$\Delta H_m^\circ, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	431.82	439.3	242.2	190.2	148.7	430	496
K_p	$\frac{(p_{\text{H}})^2}{p_{\text{H}_2}}$	$\frac{(p_{\text{D}})^2}{p_{\text{D}_2}}$	$\frac{(p_{\text{Cl}})^2}{p_{\text{Cl}_2}}$	$\frac{(p_{\text{Br}})^2}{p_{\text{Br}_2}}$	$\frac{(p_{\text{I}})^2}{p_{\text{I}_2}}$	$\frac{(p_{\text{O}})^2}{p_{\text{O}_2}}$	$\frac{p_{\text{N}} \cdot p_{\text{O}}}{p_{\text{NO}}}$
T, K							
298	1.6×10^{-71}		2.1×10^{-37}	6.46×10^{-29}	7.95×10^{-22}	1.7×10^{-81}	2.4×10^{-77}
400	3.8×10^{-32}		1.3×10^{-26}	2.45×10^{-20}	4.26×10^{-13}	2.4×10^{-39}	6.5×10^{-62}
600	3.6×10^{-33}		4.8×10^{-16}	6.18×10^{-12}	1.63×10^{-8}	1.2×10^{-37}	1.3×10^{-39}
800	1.2×10^{-23}		1.04×10^{-10}	1.02×10^{-7}	3.24×10^{-5}	9.2×10^{-27}	2.0×10^{-28}
1000	7.0×10^{-18}	3.7×10^{-18}	2.45×10^{-7}	3.58×10^{-5}	3.32×10^{-3}	3.3×10^{-20}	1.2×10^{-21}
1200	5.05×10^{-14}		2.48×10^{-5}	1.81×10^{-3}	7.22×10^{-2}	8.0×10^{-16}	3.7×10^{-17}
1400	2.96×10^{-11}		8.80×10^{-4}	3.03×10^{-2}	6.54×10^{-1}	1.1×10^{-12}	6.4×10^{-14}
1600	3.59×10^{-9}		1.29×10^{-2}	2.55×10^{-1}	3.48	2.5×10^{-10}	1.7×10^{-11}
1800	1.52×10^{-7}		1.06×10^{-1}		12.87	1.7×10^{-8}	1.3×10^{-9}
2000	3.10×10^{-6}	2.49×10^{-6}	5.70×10^{-1}		36.60	5.2×10^{-7}	4.4×10^{-8}
2200	3.66×10^{-5}					8.3×10^{-6}	7.73×10^{-7}
2400	2.89×10^{-4}					8.5×10^{-6}	8.45×10^{-6}
3000	2.78×10^{-2}	2.47×10^{-2}				1.4×10^{-2}	1.66×10^{-3}
4000	2.768					2.36	3.36×10^{-1}
5000	44.66					51.53	7.05

(2) 单体的解离平衡

反 应	$\text{HCl} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2$	$\text{HBr} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Br}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2$	$\text{HI} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$\text{NH}_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2$	$\text{NO} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$2\text{O}_3 \rightleftharpoons 3\text{O}_2$
$\Delta H_m^\circ, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	92.2	35.8	5.17	238.91	39.7	-89.8	-288
K_p	$\frac{(p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2})^{1/2}}{p_{\text{HCl}}}$	$\frac{(p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Br}_2})^{1/2}}{p_{\text{HBr}}}$	$\frac{(p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2})^{1/2}}{p_{\text{HI}}}$	$\frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$	$\frac{p_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{3/2}}{p_{\text{NH}_3}}$	$\frac{(p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{O}_2})^{1/2}}{p_{\text{NO}}}$	$\frac{p_{\text{O}_2}^{3/2}}{p_{\text{O}_3}}$
T, K							
298	2.08×10^{-17}	3.75×10^{-10}	4.2×10^{-2}	8.92×10^{-41}	1.32×10^{-3}	4.81×10^{15}	2.95×10^{65}
400	2675×10^{-13}	6.90×10^{-8}	7.12×10^{-2}	5.76×10^{-30}	1.63×10^{-2}	3.32×10^{11}	2.80×10^{66}
600	3.00×10^{-9}	1.18×10^{-4}	1.20×10^{-1}	2.34×10^{-19}	2.83×10	2.91×10^7	8.71×10^{47}
800	3.26×10^{-7}	1.61×10^{-4}	1.64×10^{-1}	5.12×10^{-14}	3.28×10^2	2.71×10^3	4.71×10^{38}
1000	5.52×10^{-6}	7.81×10^{-4}	1.94×10^{-1}	8.73×10^{-11}	1.72×10^3	1.64×10^4	1.23×10^{33}
1200	3.66×10^{-3}	2.25×10^{-3}	2.21×10^{-1}	1.28×10^{-8}	5.27×10^4	2.52×10^3	
1400	1.42×10^{-4}	4.81×10^{-3}	2.44×10^{-1}	4.58×10^{-7}	1.16×10^5	6.62×10^2	
1600	3.95×10^{-4}	8.55×10^{-3}	2.62×10^{-1}		2.03×10^5	2.43×10^2	

续表

反 应	$\text{HCl} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$	$\text{HBr} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Br}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$	$\text{HI} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{I}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$\text{NH}_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$	$\text{NO} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$2\text{O}_3 \rightleftharpoons 3\text{O}_2$
$\Delta H_m^\circ, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	92.2	35.8	5.17	238.91	39.7	-89.8	-288
T, K	$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2})^{1/2}}{p_{\text{HCl}}}$	$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Br}_2})^{1/2}}{p_{\text{HBr}}}$	$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2})^{1/2}}{p_{\text{HI}}}$	$K_p = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$	$K_p = \frac{p_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{3/2}}{p_{\text{NH}_3}}$	$K_p = \frac{(p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{O}_2})^{1/2}}{p_{\text{NO}}}$	$K_p = \frac{p_{\text{O}_2}^{3/2}}{p_{\text{O}_3}}$
1800	8.77×10^{-4}		2.77×10^{-1}		3.01×10^5	1.11×10^2	
2000	1.66×10^{-3}		2.90×10^{-1}	2.96×10^{-4}	3.91×10^5	5.95×10	7.41×10^{21}
2200	2.79×10^{-3}					3.57×10	
2400	4.33×10^{-2}					2.33×10	
2600	6.29×10^{-3}					1.63×10	
2800	8.62×10^{-3}					1.19×10	
3000	1.15×10^{-2}			4.73×10^{-3}		9.09	1.26×10^{18}
4000						3.57	1.58×10^{16}
5000						2.05	1.16×10^{15}

(3) 某些气体反应的平衡常数

反 应	$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$\text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	$i\text{C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons i\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$
$\Delta H_m^\circ, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	279.4	40.32	127.3	114.8	110.0
T, K	$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{CO}_2}}$	$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}$	$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}$	$K_p = \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}$	$K_p = \frac{p_{i\text{C}_4\text{H}_8} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{i\text{C}_4\text{H}_{10}}}$
298	9.01×10^{-46}	1.01×10^{-5}	1.94×10^{-18}	1.35×10^{-15}	2.14×10^{-44}
400	3.89×10^{-33}	6.76×10^{-4}	2.80×10^{-12}	7.59×10^{-7}	5.13×10^{-6}
500	9.90×10^{-26}	7.60×10^{-3}	1.23×10^{-8}	1.23×10^{-4}	5.16×10^{-4}
600	8.62×10^{-21}	3.69×10^{-2}	3.55×10^{-6}	5.01×10^{-3}	2.09×10^{-2}
700	2.90×10^{-17}	1.11×10^{-1}	2.09×10^{-4}	8.91×10^{-2}	2.75×10^{-1}
800	1.27×10^{-14}	2.48×10^{-1}	4.52×10^{-3}	7.41×10^{-1}	2.042
900	1.44×10^{-12}	4.53×10^{-1}	5.00×10^{-2}	4.07	1.02×10
1000	6.33×10^{-11}	7.29×10^{-1}	3.44×10^{-1}	4.57×10	8.91×10
1100	1.39×10^{-9}	1.06	1.67	6.61×10^2	6.61×10^2
1200	1.81×10^{-8}	1.44	6.25		
1300	1.59×10^{-7}	1.84	1.89×10		
1400	1.02×10^{-6}	2.27	4.90×10		
1500	5.08×10^{-6}	2.70	1.13×10^2		
2000	1.37×10^{-3}	4.59			
2500	3.77×10^{-2}	6.08			
3000	3.35×10^{-1}	7.08			

(4) 非均相反应的平衡常数

反 应	$\text{CO} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{C}$	$2\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$\text{CuO} \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$\text{HgO} \rightleftharpoons \text{Hg} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	反 应	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
T, K	$K_p = \frac{(p_{\text{O}_2})^{1/2}}{p_{\text{CO}_2}}$	p_{O_2}	p_{O_2}	p_{O_2}	p_{O_2}	p_{O_2}	K_p	$\frac{(p_{\text{CO}_2})^2}{p_{\text{CO}_2}}$	$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$
298	8.92×10^{-25}						400		
400	7.46×10^{-20}			2.11×10^{-11}			500		
500	5.59×10^{-17}			1.48×10^{-32}		2.82×10^{-5}	600		6.00×10^7
600	4.61×10^{-15}	1.09×10^{-11}	1.48×10^{-19}	1.39×10^{-21}		2.15×10^{-2}	673	9×10^{-6}	

续表

反应	$\text{CO} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{C}$	$2\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$\text{HgO} \rightleftharpoons \text{Hg} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	反应	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
$\frac{K_p}{T, \text{K}}$	$\frac{(p_{\text{O}_2})^{1/2}}{p_{\text{CO}_2}}$	p_{O_2}	p_{O_2}	p_{O_2}	p_{O_2}	p_{O_2}	$\frac{K_p}{T, \text{K}}$	$\frac{(p_{\text{CO}_2})^2}{p_{\text{CO}_2}}$	$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$
700	1.08×10^{-13}	4.36×10^{-8}	1.86×10^{-15}	7.89×10^{-19}		2.57	700		6.01×10^6
800	1.17×10^{-12}	1.93×10^{-5}	2.51×10^{-12}	1.86×10^{-11}	6.22×10^{-26}		773	4.7×10^{-3}	
900	7.52×10^{-12}	1.97×10^{-3}	6.11×10^{-10}	6.53×10^{-11}	1.50×10^{-21}		800		1.12×10^6
1000	3.33×10^{-11}	8.00×10^{-2}	4.96×10^{-8}	3.31×10^{-8}	4.16×10^{-18}		873	9.6×10^{-2}	
1100	1.14×10^{-10}	1.81	1.65×10^{-6}	6.42×10^{-6}	3.12×10^{-13}		900		2.83×10^5
1200	3.17×10^{-10}	1.90×10	3.33×10^{-5}	4.12×10^{-4}	7.44×10^{-13}		973	1.06	
1300	7.63×10^{-10}	1.50×10^2	3.91×10^{-1}	1.28×10^{-2}	6.82×10^{-11}		1000		9.30×10^4
1400	1.62×10^{-9}			3.00×10^{-1}	4.06×10^{-9}		1073	7.48	
1750	1.18×10^{-8}						1100		3.55×10^4
2000	3.26×10^{-8}						1173	3.77×10	
2500	1.39×10^{-7}						1200		1.65×10^4
3000	3.82×10^{-7}						1273	1.47×10^{-2}	
							1300		8.27×10^3

注：表中的压力单位为 mmHg，单位换算：1mmHg=133.322Pa。

19.4 溶液与相平衡

19.4.1 物质的平衡蒸气压数据

表 19.4.1.1 不同温度下水的蒸气压

$t, ^\circ\text{C}$	0.0		0.2		0.4		0.6		0.8	
	mmHg	kPa	mmHg	kPa	mmHg	kPa	mmHg	kPa	mmHg	kPa
15	1.436	0.1915	1.414	0.1885	1.390	0.1853	1.368	0.1824	1.345	0.1793
-14	1.560	0.2080	1.534	0.2045	1.511	0.2014	1.485	0.1980	1.460	0.1947
-13	1.691	0.2254	1.665	0.2220	1.637	0.2182	1.611	0.2148	1.585	0.2113
-12	1.834	0.2445	1.804	0.2405	1.776	0.2368	1.748	0.2330	1.720	0.2293
-11	1.987	0.2649	1.955	0.2606	1.924	0.2565	1.893	0.2524	1.863	0.2484
-10	2.149	0.2865	2.116	0.2821	2.084	0.2778	2.050	0.2733	2.018	0.2690
-9	2.326	0.3101	2.289	0.3052	2.254	0.3005	2.219	0.2958	2.184	0.2912
-8	2.514	0.3352	2.475	0.3300	2.437	0.3249	2.399	0.3198	2.362	0.3149
-7	2.715	0.3620	2.674	0.3565	2.633	0.3510	2.593	0.3457	2.553	0.3404
-6	2.931	0.3908	2.887	0.3849	2.843	0.3790	2.800	0.3733	2.757	0.3676
-5	3.163	0.4217	3.115	0.4153	3.069	0.4092	3.022	0.4029	2.976	0.3968
-4	3.410	0.4546	3.359	0.4478	3.309	0.4412	3.259	0.4345	3.211	0.4281
-3	3.673	0.4897	3.620	0.4826	3.567	0.4756	3.514	0.4685	3.461	0.4614
-2	3.956	0.5274	3.898	0.5197	3.841	0.5121	3.785	0.5046	3.730	0.4973
-1	4.258	0.5677	4.196	0.5594	4.135	0.5513	4.075	0.5433	4.016	0.5354
0	4.579	0.6105	4.513	0.6017	4.448	0.5930	4.385	0.5846	4.320	0.5760
0	4.579	0.6105	4.647	0.6195	4.715	0.6286	4.785	0.6379	4.855	0.6473
1	4.926	0.6567	1.998	0.6663	5.070	0.6759	5.144	0.6858	5.219	0.6958
2	5.294	0.7058	5.370	0.7159	5.447	0.7262	5.525	0.7366	5.605	0.7473
3	5.685	0.7579	5.766	0.7687	5.848	0.7797	5.931	0.7907	6.015	0.8019
4	6.101	0.8134	6.187	0.8249	6.274	0.8365	6.363	0.8483	6.453	0.8603
5	6.543	0.8723	6.635	0.8846	6.728	0.8970	6.822	0.9095	6.917	0.9222
6	7.013	0.9350	7.111	0.9481	7.209	0.9611	7.309	0.9745	7.411	0.9880
7	7.513	1.0017	7.617	1.0155	7.722	1.0295	7.828	1.0436	7.936	1.0580
8	8.045	1.0726	8.155	1.0872	8.267	1.1022	8.380	1.1172	8.494	1.1324

续表

$t, ^\circ\text{C}$	0.0		0.2		0.4		0.6		0.8	
	mmHg	kPa	mmHg	kPa	mmHg	kPa	mmHg	kPa	mmHg	kPa
9	8.609	1.1478	8.727	1.1635	8.845	1.1792	8.965	1.1952	9.086	1.2114
10	9.209	1.2278	9.333	1.2443	9.458	1.2610	9.585	1.2779	9.714	1.2951
11	9.844	1.3124	9.976	1.3300	10.109	1.3478	10.244	1.3658	10.380	1.3839
12	10.518	1.4023	10.658	1.4210	10.799	1.4397	10.941	1.4587	11.085	1.4779
13	11.231	1.4973	11.379	1.5171	11.528	1.5370	11.680	1.5572	11.833	1.5776
14	11.987	1.5981	12.144	1.6191	12.302	1.6401	12.462	1.6615	12.624	1.6831
15	12.788	1.7049	12.953	1.7269	13.121	1.7493	13.290	1.7718	13.461	1.7946
16	13.634	1.8177	13.809	1.8410	13.987	1.8648	14.166	1.8886	14.347	1.9128
17	14.530	1.9372	14.715	1.9618	14.903	1.9869	15.092	2.0121	15.284	2.0377
18	15.477	2.0634	15.673	2.0896	15.871	2.1160	16.071	2.1426	16.272	2.1694
19	16.477	2.1967	16.685	2.2245	16.894	2.2523	17.105	2.2805	17.319	2.3090
20	17.535	2.3378	17.753	2.3669	17.974	2.3963	18.197	2.4261	18.422	2.4561
21	18.650	2.4865	18.880	2.5171	19.113	2.5482	19.349	2.5796	19.587	2.6114
22	19.827	2.6434	20.070	2.6758	20.316	2.7086	20.565	2.7418	20.815	2.7751
23	21.068	2.8088	21.324	2.8430	21.583	2.8775	21.845	2.9124	22.110	2.9478
24	22.377	2.9833	22.648	3.0195	22.922	3.0560	23.198	3.0928	23.476	3.1299
25	23.756	3.1672	24.039	3.2049	24.326	3.2432	24.617	3.2820	24.912	3.3213
26	25.209	3.3609	25.509	3.4009	25.812	3.4413	26.117	3.4820	26.426	3.5232
27	26.739	3.5649	27.055	3.6070	27.374	3.6496	27.696	3.6925	28.021	3.7358
28	28.349	3.7795	28.680	3.8237	29.015	3.8683	29.354	3.9135	29.697	3.9593
29	30.043	4.0054	30.392	4.0519	30.745	4.0990	31.102	4.1466	31.461	4.1944
30	31.824	4.2428	32.191	4.2918	32.561	4.3411	32.934	4.3908	33.312	4.4412
31	33.695	4.4923	34.082	4.5439	34.471	4.5957	34.864	4.6481	35.261	4.7011
32	35.663	4.7547	36.068	4.8087	36.477	4.8632	36.891	4.9184	37.308	4.9740
33	37.729	5.0301	38.155	5.0869	38.584	5.1441	39.018	5.2020	39.457	5.2605
34	39.898	5.3193	40.344	5.3787	40.796	5.4390	41.251	5.4997	41.710	5.5609
35	42.175	5.6229	42.644	5.6854	43.117	5.7484	43.595	5.8122	44.078	5.8766
36	44.563	5.9412	45.054	6.0067	45.549	6.0727	46.050	6.1395	46.556	6.2069
37	47.067	6.2751	47.582	6.3437	48.102	6.4130	48.627	6.4830	49.157	6.5537
38	49.692	6.6250	50.231	6.6969	50.774	6.7693	51.323	6.8425	51.879	6.9166
39	52.442	6.9917	53.009	7.0677	53.580	7.1434	54.156	7.2202	54.737	7.2976
40	55.324	7.3759	55.91	7.454	56.51	7.534	57.11	7.614	57.72	7.695
41	58.34	7.778	58.96	7.861	59.58	7.943	60.22	8.029	60.86	8.114
42	61.50	8.199	62.14	8.285	62.80	8.373	63.46	8.461	64.12	8.549
43	64.80	8.639	65.48	8.730	66.16	8.821	66.86	8.914	67.56	9.007
44	68.26	9.101	68.97	9.195	69.69	9.291	70.41	9.387	71.14	9.485
45	71.88	9.583	72.62	9.682	73.36	9.781	74.12	9.882	74.88	9.983
46	75.65	10.086	76.43	10.190	77.21	10.294	78.00	10.399	78.80	10.506
47	79.60	10.612	80.41	10.720	81.23	10.830	82.05	10.939	82.87	11.048
48	83.71	11.160	84.56	11.274	85.42	11.388	86.28	11.503	87.14	11.618
49	88.02	11.735	88.90	11.852	89.79	11.971	90.69	12.091	91.59	12.211
50	92.51	12.334	93.5	12.47	94.4	12.59	95.3	12.71	96.3	12.84
51	97.20	12.959	98.2	13.09	99.1	13.21	100.1	13.35	101.1	13.48
52	102.09	13.611	103.1	13.75	104.1	13.88	105.1	14.01	106.2	14.16
53	107.20	14.292	108.2	14.43	109.3	14.57	110.4	14.72	111.4	14.85
54	112.51	15.000	113.6	15.15	114.7	15.29	115.8	15.44	116.9	15.59
55	118.04	15.737	119.1	15.88	120.3	16.04	121.5	16.20	122.6	16.35

续表

$t, ^\circ\text{C}$	0.0		0.2		0.4		0.6		0.8	
	mmHg	kPa	mmHg	kPa	mmHg	kPa	mmHg	kPa	mmHg	kPa
56	123.80	16.505	125.0	16.67	126.2	16.83	127.4	16.99	128.6	17.15
57	129.82	17.308	131.0	17.47	132.3	17.64	133.5	17.80	134.7	17.96
58	136.08	18.142	137.3	18.31	138.5	18.47	139.9	18.65	141.2	18.83
59	142.60	19.012	143.9	19.19	145.2	19.36	146.6	19.55	148.0	19.73
60	149.38	19.916	150.7	20.09	152.1	20.28	153.5	20.47	155.0	20.66
61	156.43	20.856	157.8	21.04	159.3	21.24	160.8	21.44	162.3	21.64
62	163.77	21.834	165.2	22.02	166.8	22.24	168.3	22.44	169.8	22.64
63	171.38	22.849	172.9	23.05	174.5	23.26	176.1	23.48	177.7	23.69
64	179.31	23.906	180.9	24.12	182.5	24.33	184.2	24.56	185.8	24.77
65	187.54	25.003	189.2	25.22	190.9	25.45	192.6	25.68	194.3	25.90
66	196.09	26.143	197.8	26.37	199.5	26.60	201.3	26.84	203.1	27.08
67	204.96	27.326	206.8	27.57	208.6	27.81	210.5	28.06	212.3	28.30
68	214.17	28.554	216.0	28.80	218.0	29.06	219.9	29.32	221.8	29.57
69	223.73	29.828	225.7	30.09	227.7	30.36	229.7	30.62	231.7	30.89
70	233.7	31.16	235.7	31.42	237.7	31.69	239.7	31.96	241.8	32.24
71	243.9	32.52	246.0	32.80	248.2	33.09	250.3	33.37	252.4	33.65
72	254.6	33.94	256.8	34.24	259.0	34.53	261.2	34.82	263.4	35.12
73	265.7	35.42	268.0	35.73	270.2	36.02	272.6	36.34	274.8	36.64
74	277.2	36.96	279.4	37.25	281.8	37.57	284.2	37.89	286.6	38.21
75	289.1	38.54	291.5	38.86	294.0	39.20	296.4	39.52	298.8	39.84
76	301.4	40.18	303.8	40.50	306.4	40.85	308.9	41.18	311.4	41.52
77	314.1	41.88	316.6	42.21	319.2	42.56	322.0	42.93	324.6	43.28
78	327.3	43.64	330.0	44.00	332.8	44.37	335.6	44.74	338.2	45.09
79	341.0	45.46	343.8	45.84	346.6	46.21	349.4	46.58	352.2	46.96
80	355.1	47.34	358.0	47.73	361.0	48.13	363.8	48.50	366.8	48.90
81	369.7	49.29	372.6	49.68	375.6	50.08	378.8	50.50	381.8	50.90
82	384.9	51.32	388.0	51.73	391.2	52.16	394.4	52.58	397.4	52.98
83	400.6	53.41	403.8	53.84	407.0	54.26	410.2	54.69	413.6	55.14
84	416.8	55.57	420.2	56.02	423.6	56.48	426.8	56.90	430.2	57.36
85	433.6	57.81	437.0	58.26	440.4	58.72	444.0	59.19	447.5	59.66
86	450.9	60.11	454.4	60.58	458.0	61.06	461.6	61.54	465.2	62.02
87	468.7	62.49	472.4	62.98	476.0	63.46	479.8	63.97	483.4	64.45
88	487.1	64.94	491.0	65.46	494.7	65.95	498.5	66.46	502.2	66.95
89	506.1	67.47	510.0	67.99	513.9	68.51	517.8	69.03	521.8	69.57
90	525.76	70.095	529.77	70.630	533.80	71.167	537.86	71.709	541.95	72.254
91	546.05	72.800	550.18	73.351	554.35	73.907	558.53	74.464	562.75	75.027
92	566.99	75.592	571.26	76.162	575.55	76.733	579.87	77.309	584.22	77.889
93	588.60	78.473	593.00	79.060	597.43	79.651	601.89	80.245	606.38	80.844
94	610.90	81.446	615.44	82.052	620.01	82.661	624.61	83.274	629.24	83.892
95	633.90	84.513	638.59	85.138	643.30	85.766	648.05	86.399	652.82	87.035
96	657.62	87.675	662.45	88.319	667.31	88.967	672.20	89.619	677.12	90.275
97	682.07	90.935	687.04	91.598	692.05	92.265	697.10	92.939	702.17	93.615
98	707.27	94.295	712.40	94.979	717.56	95.667	722.75	96.358	727.98	97.056
99	733.24	97.757	738.53	98.462	743.85	99.172	749.20	99.885	754.58	100.602
100	760.00	101.325	765.45	102.051	770.93	102.782	776.44	103.517	782.00	104.258
101	787.57	105.000	793.18	105.748	798.82	106.500	804.50	107.258	810.21	108.019

表 19.4.1.2 不同温度下冰的蒸气压

$t, ^\circ\text{C}$	0.0		0.2		0.4		0.6		0.8	
	mmHg	Pa	mmHg	Pa	mmHg	Pa	mmHg	Pa	mmHg	Pa
-15	1.241	165.5	1.219	162.5	1.196	159.5	1.175	156.7	1.153	153.7
-14	1.361	181.5	1.336	178.1	1.312	174.9	1.288	171.7	1.264	168.5
-13	1.490	198.6	1.464	195.2	1.437	191.6	1.411	188.1	1.386	184.8
-12	1.632	217.6	1.602	213.6	1.574	209.9	1.546	206.1	1.518	202.4
-11	1.785	238.0	1.753	233.7	1.722	229.6	1.691	225.4	1.661	221.4
-10	1.950	260.0	1.916	255.4	1.883	251.0	1.849	246.5	1.817	242.2
-9	2.131	284.1	2.093	279.0	2.057	274.2	2.021	269.4	1.985	264.6
-8	2.326	310.1	2.285	304.6	2.246	299.4	2.207	294.2	2.168	289.0
-7	2.537	338.2	2.493	332.4	2.450	326.6	2.408	321.0	2.367	315.6
-6	2.765	368.6	2.718	362.4	2.672	356.2	2.626	350.1	2.581	344.1
-5	3.013	401.7	2.962	394.9	2.912	388.2	2.862	381.6	2.813	375.0
-4	3.280	437.3	3.225	430.0	3.171	422.8	3.117	415.6	3.065	408.6
-3	3.568	475.7	3.509	467.8	3.451	460.1	3.393	452.4	3.336	444.8
-2	3.880	517.3	3.816	508.8	3.753	500.4	3.691	492.1	3.630	481.0
-1	4.217	562.2	4.147	552.9	4.079	543.8	4.012	534.9	3.946	526.1
0	4.579	610.5	4.504	600.5	4.431	590.8	4.359	581.2	4.287	571.6

表 19.4.1.3 不同温度下水的蒸气压

$t, ^\circ\text{C}$	0		2		4		6		8	
	mmHg	Pa	mmHg	Pa	mmHg	Pa	mmHg	Pa	mmHg	Pa
0	1.85×10^{-4}	0.0247	2.28×10^{-4}	0.0304	2.76×10^{-4}	0.0368	3.35×10^{-4}	0.0447	4.06×10^{-4}	0.0541
10	4.90×10^{-4}	0.0653	5.88×10^{-4}	0.0784	7.06×10^{-4}	0.0941	8.46×10^{-4}	0.1128	1.009×10^{-3}	0.1345
20	1.201×10^{-3}	0.1601	1.426×10^{-3}	0.1901	1.691×10^{-3}	0.2254	2.000×10^{-3}	0.2666	2.359×10^{-3}	0.3145
30	2.777×10^{-3}	0.3702	3.261×10^{-3}	0.4348	3.823×10^{-3}	0.5097	4.471×10^{-3}	0.5961	5.219×10^{-3}	0.6958
40	6.079×10^{-3}	0.8105	7.067×10^{-3}	0.9422	8.200×10^{-3}	1.093	9.497×10^{-3}	1.266	0.01098	1.464
50	0.01267	1.689	0.01459	1.945	0.01677	2.236	0.01925	2.566	0.02206	2.941
60	0.02524	3.365	0.02883	3.844	0.03287	4.382	0.03740	4.986	0.04251	5.668
70	0.04825	6.433	0.05469	7.291	0.06189	8.251	0.06993	9.323	0.07889	10.518
80	0.08880	11.839	0.1000	13.33	0.1124	14.99	0.1261	16.81	0.1413	18.84
90	0.1582	21.09	0.1769	23.58	0.1976	26.34	0.2202	29.36	0.2453	32.70
100	0.2729	36.38	0.3032	40.42	0.3366	44.88	0.3731	49.74	0.4132	55.09
110	0.4572	60.95	0.5052	67.35	0.5576	74.34	0.6150	81.99	0.6776	90.34
120	0.7457	99.42	0.8198	109.30	0.9004	120.04	0.9882	131.75	1.084	144.5
130	1.186	158.1	1.298	173.0	1.419	189.2	1.551	206.8	1.692	225.6
140	1.845	246.0	2.010	268.0	2.188	291.7	2.379	317.2	2.585	344.6
150	2.807	374.2	3.046	406.1	3.303	440.4	3.578	477.0	3.873	516.4
160	4.189	558.5	4.528	603.7	4.890	651.9	5.277	703.5	5.689	758.5
170	6.128	817.0	6.596	879.4	7.095	945.9	7.626	1016.7	8.193	1092.3
180	8.796	1172.7	9.436	1258.0	10.116	1348.7	10.839	1445.1	11.607	1547.5
190	12.423	1656.3	13.287	1771.4	14.203	1893.6	15.173	2022.9	16.200	2159.8
200	17.287	2304.7	18.437	2458.1	19.652	2620.0	20.936	2791.2	22.292	2972.0
220	32.133	4284.0	34.092	4545.2	36.153	4820.0	38.318	5108.6	40.595	5412.2
240	56.855	7580.0	60.044	8005.2	63.384	8450.5	66.882	8916.8	70.543	9404.9
260	96.296	12838.4	101.28	13503	106.48	14196	111.91	14920	117.57	15675
280	156.87	20914	164.39	21917	172.21	22959	180.34	24043	188.79	25170
300	246.80	32904	257.78	34368	269.17	35886	280.98	37461	293.21	39091
320	376.33	50173	391.92	52252	408.04	54401	424.71	56623	441.94	58920
340	557.90	74380	579.45	77253	601.69	80219	624.64	83278	648.30	86433
360	806.23	107488	835.38	111375	865.36	115372	896.23	119487	928.02	123725
380	1138.4	151.77×10^3	1177.0	156.92×10^3	1216.6	162.20×10^3	1257.3	167.63×10^3	1299.1	173.20×10^3
400	1574.1	209.86×10^3								

表 19.4.1.4 有机化合物的蒸气压
表中数值是指各化合物在表头栏中不同压力下的平衡温度。

(1) 压力低于 101325Pa

化 学 式	名 称	$t, ^\circ\text{C}$						熔点, $^\circ\text{C}$
		133.322Pa	1333.22Pa	5332.88Pa	13332.2Pa	53328.8Pa	101325Pa	
CBr_4	四溴化碳			96.3	119.7	103.5	189.5	90.1
CCl_4	四氯化碳	-50.0	-19.6	+4.3	23.0	57.8	76.7	-22.6
CH_2O_2	甲酸	-20.0	+2.1	24.0	43.8	80.3	100.6	8.2
CH_4O	甲醇	-44.0	-16.2	+5.0	21.2	49.9	64.7	-97.8
CS_2	二硫化碳	-73.8	-44.7	-22.5	-5.1	+28.0	46.5	110.8
C_2Cl_4	四氯乙烯	-20.6	+13.8	40.1	61.3	100.0	120.8	-19.0
C_2Cl_6	六氯乙烷	32.7	73.5	102.3	124.2	163.8	185.6	186.6
C_2HCl_5	五氯乙烷	1.0	39.8	69.9	93.5	137.2	160.5	22
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$	二氯乙酸	44.0	82.6	111.8	134.0	173.7	194.4	9.7
$\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}_2$	溴乙酸	54.7	94.1	124.0	146.3	186.7	208.0	49.5
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3$	1,1,2-三溴乙烷	32.6	70.6	100.0	123.5	165.4	188.4	-26
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NS}$	硫氰酸甲酯	-14.0	+21.6	49.0	70.4	110.8	132.9	-51
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	醋酸	-17.2	+17.5	43.0	63.0	99.0	118.1	16.7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}$	2-氯乙醇	4.0	+30.3	56.0	75.0	110.0	128.8	-69
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	乙酰胺	65.0	105.0	135.8	158.0	200.0	222.0	81
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	硝基乙烷	-21.0	+12.5	38.0	57.8	94.0	114.0	-90
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	乙醇	-31.3	-2.3	+19.0	34.9	63.5	78.4	-112
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	1,2-乙二醇	53.0	92.1	120.0	141.8	178.5	197.3	-15.6
$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$	1,2-乙二胺	-11.0	+21.5	45.8	62.5	99.0	117.2	8.5
$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$	丙烯腈	-51.0	-20.3	+3.8	22.8	58.3	78.5	82
$\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$	2,3-二溴丙烷	-6.0	+30.0	57.8	79.5	119.5	141.2	
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	2-丙烯醛	64.5	-36.7	15.0	+2.5	34.5	52.5	-87.7
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$	丙烯酸	+3.5	39.0	66.2	86.1	122.0	141.0	14
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$	丙酮酸	21.4	57.9	85.3	106.5	144.7	165.0	13.6
$\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$	表氯醇[俗]	-16.5	+16.6	42.0	62.0	98.0	117.9	-25.6
$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$	丙腈	-35.0	-3.0	+22.0	41.4	77.7	97.1	91.9
$\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$	1,2-二溴丙烷	-7.0	+29.4	57.2	78.7	118.5	141.6	-55.5
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	丙酮	-59.4	-31.1	-9.4	+7.7	39.5	56.5	-94.6
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	烯丙醇	-20.0	+10.5	33.4	50.0	80.2	96.6	-129
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	丙酸	4.6	39.7	65.8	85.8	122.0	141.1	-22
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	醋酸甲酯	-57.2	-29.3	-7.9	+9.4	40.0	57.8	-98.7
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	甲酸乙酯	-60.5	-33.0	11.5	+5.4	37.1	54.3	-79
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$	1-溴丙烷	-53.0	-23.3	-0.3	+18.0	52.0	71.0	-109.9
$\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	1-碘丙烷	-36.0	-2.4	+23.6	43.8	81.8	102.5	-98.8
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	丙酰胺	65.0	105.0	134.8	156.0	194.0	213.0	79
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	1-硝基丙烷	-9.6	+25.3	51.8	72.3	110.6	131.6	-108
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	氨基甲酸乙酯		77.8	105.6	126.2	164.0	184.0	19
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	1-丙醇	-15.0	+14.7	36.4	52.8	82.0	97.8	-127
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	2-丙醇	-26.1	+2.4	23.8	39.5	67.8	82.5	-85.8
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	1,2-丙二醇	45.5	83.2	111.2	132.0	168.1	188.2	
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	1,3-丙二醇	59.4	100.6	131.0	153.4	193.8	214.2	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3$	甘油	125.5	167.2	198.0	220.1	263.0	290.0	17.9
$\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$	丙硫醇	-56.0	-26.3	-3.2	+15.3	49.2	67.4	-112
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	噻吩	-40.7	-10.9	+12.5	30.5	64.7	84.4	-38.3
$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	3-丁烯腈	-19.6	14.1	40.0	60.2	98.0	119.0	
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	顺-巴豆酸	33.5	69.0	96.0	116.3	152.2	171.9	15.5

续表

化 学 式	名 称	$t, ^\circ\text{C}$						熔点, $^\circ\text{C}$
		133.322Pa	1333.22Pa	5332.88Pa	13332.2Pa	53328.8Pa	101325Pa	
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	乙酐	1.7	36.0	62.1	82.2	119.8	139.6	-73
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	乙二酸二甲酯	20.0	56.0	83.6	104.8	143.3	163.3	
$\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$	1,2-二溴丁烷	7.5	46.1	76.0	99.8	143.5	166.3	-64.5
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	2-丁酮	-48.3	-17.7	+6.0	25.0	60.0	79.6	-85.9
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	1,4-二氧己环	-35.8	-1.2	+25.2	45.1	81.8	101.1	10
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	丁酸	25.5	61.5	88.0	108.0	144.5	163.5	-4.7
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	异丁酸	14.7	51.2	77.8	98.0	134.5	154.5	-47
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	乙酸乙酯	-43.4	-13.5	+9.1	27.0	59.3	77.1	-82.4
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	丁醇	-1.2	+30.2	53.4	70.1	100.8	117.5	-79.9
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	异丁醇	-9.0	+21.7	44.1	61.5	91.4	108.0	-108
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	2,3-丁二醇	44.0	80.3	107.8	127.8	164.0	182.0	22.5
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$	双甘醇	91.8	133.8	164.3	187.5	226.5	244.8	
$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	2-呋喃甲醛	18.5	54.8	82.1	103.4	141.8	161.8	-36.5
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	吡啶	-18.9	+13.2	38.0	57.8	95.6	115.4	-12
$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	呋喃甲醇	31.8	68.0	95.7	115.9	151.8	170	
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	丙烯酸乙酯	-29.5	+2.0	26.0	44.5	80.0	99.5	-71.2
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$	乙酞丙酸	102.0	141.8	169.5	90.2	227.4	256.8	33.5
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	3-戊醇	-12.7	+17.2	39.4	56.2	86.3	102.7	-42
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	异戊酸	34.5	91.3	98.0	118.9	155.2	175.1	-37.6
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	醋酸丙酯	-26.7	+5.0	28.8	47.8	82.0	101.8	-92.5
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	戊醇	+13.6	44.9	68.0	85.8	119.8	137.8	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	溴苯	2.9	40.0	68.6	90.8	132.3	156.2	30.7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	氯苯	-13.0	+22.2	49.7	70.7	110.0	132.2	-45.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$	2-氯酚	12.1	51.2	82.0	106.0	149.8	174.5	7.0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	氟苯	-43.4	-12.4	+11.5	30.4	65.7	84.7	-42.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	碘苯	24.1	64.0	94.4	118.3	163.9	188.6	-28.5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	硝基苯	44.4	84.9	115.4	139.9	185.8	210.6	5.7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	2-硝基酚	49.3	90.4	122.1	146.4	191.0	214.5	45
C_6H_6	苯	-36.7	-11.5	+7.6	26.1	60.6	80.1	5.5
$\text{C}_6\text{H}_6\text{ClN}$	3-氯苯胺	63.5	102.0	133.6	158.0	203.5	228.5	10.4
$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	2-硝基胺	104.0	150.4	186.0	213.0	260.0	284.5	71.5
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	酚	40.1	73.8	100.1	121.4	160.0	181.9	40.6
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	苯胺	34.8	69.4	96.7	119.9	161.9	184.4	-6.2
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	2-皮考琳	-11.1	+24.4	51.2	71.4	108.4	128.8	-70
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	环己酮	1.4	38.7	67.8	90.4	132.5	155.6	-45.0
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	草酸二乙酯	47.4	83.8	110.6	130.8	166.2	185.7	-40.6
C_6H_{12}	环己烷	-45.3	-15.9	+6.7	25.5	60.8	80.7	6.6
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	2-己酮	7.7	38.8	62.0	79.8	111.0	127.5	-56.9
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	环己醇	21.0	56.0	83.0	103.7	141.4	161.0	23.9
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	己酸	71.4	99.5	125.0	144.0	181.0	202.0	25.5
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	丙基丙酸酯	-14.2	19.4	45.0	64.2	102.0	122.4	-30.2
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	1-己醇	24.4	58.2	83.7	102.8	138.8	157.0	-51.6
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	(二)丙醚	-43.3	-11.8	+13.2	33.0	69.5	89.5	-122
$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$	苯甲腈	28.2	69.2	99.6	123.5	166.7	190.6	12.9
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	苯甲酸	96.0	132.1	162.6	186.2	227.0	249.2	121.7
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$	α -溴甲苯	32.2	73.4	104.8	129.8	175.2	198.5	-4
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$	3-溴甲苯	14.8	64.0	93.9	117.8	160.0	183.7	-39.8
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	α -氯苯	22.0	60.8	90.7	114.2	155.8	179.4	-39

续表

化 学 式	名 称	$t, ^\circ\text{C}$						熔点, $^\circ\text{C}$
		133.322Pa	1333.22Pa	5332.88Pa	13332.2Pa	53328.8Pa	101325Pa	
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	4-氯苯	5.5	43.8	73.5	96.6	139.8	162.3	7.3
$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	2-硝基甲苯	50.0	93.8	126.3	151.5	197.7	222.3	-4.1
$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	4-硝基甲苯	53.7	100.5	136.0	163.0	212.5	238.3	51.9
C_7H_8	甲苯	-26.7	+6.4	31.8	51.9	89.5	110.6	-95.0
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	茴香醚	5.4	42.2	70.7	93.0	133.8	155.5	-37.3
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	2-甲酚	38.2	76.7	105.8	127.4	168.4	190.8	30.8
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	3-甲酚	52.0	87.8	116.0	138.0	179.0	202.8	10.9
$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	2-甲苯胺	44.0	81.4	110.0	133.0	176.2	199.7	-16.3
$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	3-甲苯胺	41.0	82.0	113.5	136.7	180.6	203.3	-31.5
C_7H_{16}	庚烷	-34.0	-2.1	+22.3	41.8	78.0	98.4	-90.6
$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	1-庚醇	42.4	74.7	99.8	119.5	155.6	175.8	31.6
C_8H_8	苯乙烯	-7.0	+30.8	59.8	82.0	122.5	145.2	-30.6
$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	乙酐苯	37.1	78.0	109.4	133.6	178.0	202.4	20.5
C_8H_{10}	乙基苯	-9.8	+25.9	52.8	74.1	113.8	136.2	-94.0
C_8H_{10}	1,2-二甲苯	-3.8	+32.1	59.5	81.3	121.7	144.4	-25.2
C_8H_{10}	1,3-二甲苯	-6.9	+28.3	55.3	76.8	116.7	139.1	-47.9
C_8H_{10}	1,4-二甲苯	-8.1	+27.3	54.4	75.9	115.9	138.3	13.3
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	2,4-二甲苯酚	51.8	91.3	121.5	143.0	184.2	211.5	25.5
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	苯乙醚	18.1	56.4	86.6	108.4	149.8	172.0	-30.2
C_8H_{18}	辛烷	-14.0	+19.2	45.1	65.7	104.0	125.0	56.8
$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	1-辛醇	54.0	88.3	115.2	135.2	173.8	195.2	-15.4
$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$	喹啉	59.7	103.8	136.7	163.2	212.3	237.7	-15
C_9H_8	茚	16.4	58.5	90.7	114.7	157.8	181.6	-2
C_9H_{12}	异丙苯	2.9	38.3	66.1	88.1	129.2	152.4	-96.0
C_{10}H_8	萘	52.6	85.8	119.3	145.5	193.2	217.9	80.2
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	癸烷	16.5	55.7	85.5	108.6	150.6	174.1	29.7
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	十一烷	32.7	73.9	104.4	128.1	171.9	195.8	-25.6
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$	偶氮苯	103.5	151.5	187.9	216.0	266.1	293.0	68
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	月桂酸	121.0	166.0	201.4	227.5	273.8	299.2	48
$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$	安息香	135.6	188.0	227.6	258.0	313.5	343.0	132
$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$	联苯基	86.8	136.0	173.7	202.8	255.0	284.0	51.5

(2) 压力高于 101325Pa

化 学 式	名 称	$t, ^\circ\text{C}$						
		101.325kPa	202.650kPa	506.625kPa	1013.25kPa	2026.50kPa	4053.00kPa	6079.50kPa
CClF_3	一氟三氯甲烷	-81.2	-66.7	-42.7	-18.5	+12.0	5218	
CCl_2F_2	二氟二氯甲烷	-29.8	-12.2	+16.1	42.4	74.0		
CCl_3F	三氟一氯甲烷	23.7	44.1	77.3	108.2	146.7	194.0	
CCl_4	四氯化碳	76.7	102.0	141.7	178.0	222.0	276.0	
CHCl_3	三氯甲烷	61.3	83.9	120.0	152.3	191.8	237.5	
CHN	氢氰酸	25.8	45.5	75.5	103.5	134.2	170.2	
CH_3Cl	氯甲烷	-24.0	-6.4	+22.0	47.3	77.3	113.8	137.5
CH_3F	氟甲烷	-78.2	-64.5	-42.0	-21.0	+2.6	26.5	43.5
CH_4	甲烷	-161.5	-152.3	-138.3	-124.8	-108.5	-80.3	
CH_4O	甲醇	64.7	84.0	112.5	138.0	167.8	203.5	224.0
CO	一氧化碳	-191.3	-183.5	-170.7	-161.0	-149.7		
CO_2	二氧化碳	-78.2	-69.1	-56.7	-39.5	-18.9	+5.9	22.4
CS_2	二硫化碳	46.5	69.1	104.8	136.3	175.5	222.8	256.0

续表

化学式	名 称	t, °C						
		101.325kPa	202.650kPa	506.625kPa	1013.25kPa	2026.50kPa	4053.00kPa	6079.50kPa
C ₂ H ₂	乙炔	-84.0	-71.6	-50.2	-32.7	-10.0	+16.8	34.8
C ₂ H ₄	乙烯	-103.7	-90.8	-71.1	-52.8	-29.1	-1.5	
C ₂ H ₅ Cl	氯乙烷	12.3	32.5	64.0	92.6	127.3	167.0	
C ₂ H ₅ F	氟乙烷	-32.0	-16.7	+7.7	30.2	57.5	90.0	
C ₂ H ₆	乙烷	-88.6	-75.0	-52.8	-32.0	-6.4	+23.6	
C ₂ H ₆ O	乙醇	78.4	97.5	126.0	151.8	183.0	218.0	242.0
C ₂ H ₆ O	乙醚	-23.7	-6.4	+20.8	45.5	75.7	112.1	
C ₂ N ₂	氰	-21.0	-4.4	+21.4	44.6	72.6	106.5	
C ₃ H ₆	丙二烯	-35.0	-18.4	+8.0	33.2	64.5	103.5	
C ₃ H ₆	丙烯	-47.7	-31.4	-4.8	+19.8	49.5	85.0	
C ₃ H ₆ O	丙酮	56.5	78.6	113.0	144.5	181.0	214.5	
C ₃ H ₈	丙烷	-42.1	-25.6	+1.4	26.9	58.1	94.8	
C ₄ H ₆	1, 3-丁二烯	-4.5	+15.3	47.0	76.0	114.0	158.0	
C ₄ H ₁₀	丁烷	-0.5	+18.8	50.0	79.5	116.0		
C ₄ H ₁₀ O	二乙醚	34.6	56.0	90.0	122.0	159.0		
C ₅ H ₁₂	戊烷	36.1	58.0	92.4	124.7	164.3		
C ₆ H ₅ Cl	氯苯	132.2	160.2	205.0	245.3	292.8	349.8	
C ₆ H ₆	苯	80.1	103.8	142.5	178.8	221.5	272.3	
C ₆ H ₆ O	酚	181.9	208.0	248.2	283.8	328.7	272.3	418.7
C ₆ H ₁₂	环己烷	80.7	106.0	146.4	184.0	228.4	400.0	
C ₆ H ₁₄	己烷	68.7	93.0	131.7	166.6	209.4		
C ₇ H ₈	甲苯	110.6	136.5	178.0	215.8	262.5		
C ₇ H ₁₆	庚烷	98.4	124.8	165.7	202.8	247.5	319.0	

注：摘自 Robert C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 66th edition (1985~1986), D-196~212.

表 19.4.1.5 无机化合物的蒸气压

化 学 式	名 称	t, °C						熔点, °C
		133.322Pa	1333.22Pa	5332.88Pa	13332.2Pa	53328.8Pa	101325Pa	
Ag	银	1357	1575	1743	1865	2090	2212	960.5
AgCl	氯化银	912	1074	1200	1297	1467	1564	455
AgI	碘化银	820	983	1111	1210	1400	1506	552
Al	铝	1284	1487	1635	1749	1947	2056	660
AlCl ₃	三氯化铝	100.0	123.8	139.9	152.0	171.6	180.2	192.4
Al ₂ O ₃	三氧化铝	2148	2385	2549	2665	2874	2977	2050
Ar	氩	-218.2	-210.9	-204.9	-200.5	-190.6	-185.6	-189.2
As	砷	372	437	483	518	579	610	814
AsBr ₃	三溴化砷	41.8	85.2	118.7	145.2	193.6	220.0	
AsCl ₃	三氯化砷	-11.4	+23.5	50.0	70.9	109.7	130.4	-18
AsF ₃	三氟化砷			-2.5	+13.2	41.5	55.3	-5.9
AsF ₅	五氟化砷	-117.9	-103.1	-92.4	-84.3	-64.0	-52.8	-79.8
AsH ₃	三氢化砷	-142.6	-124.7	-110.2	-98.0	-75.2	-62.1	-116.3
As ₂ O ₃	三氧化二砷	212.5	259.7	299.2	332.5	412.2	457.2	312.8
Au	金	1869	2154	2363	2521	2807	2966	1063
BCl ₃	三氯化硼	-91.5	-66.9	-47.8	-32.4	-3.6	+12.7	-107
BF ₃	三氟化硼	-154.6	-141.3	-131.0	-123.0	-108.3	-110.7	-106.8
BeBr ₂	溴化铍	289	342	379	405	451	474	490
BeCl ₂	氯化铍	291	346	384	411	461	487	405
BeI ₂	碘化铍	283	341	382	411	461	487	488

续表

化 学 式	名 称	$t, ^\circ\text{C}$						熔点, $^\circ\text{C}$
		133.322Pa	1333.22Pa	5332.88Pa	13332.2Pa	53328.8Pa	101325Pa	
Bi	铋	1021	1136	1217	1271	1370	1420	271
BiCl_3	三氯化铋		264	311	343	405	441	230
Br_2	溴	-48.7	-25.0	-8.0	+9.3	41.0	58.2	-7.3
C	碳	3586	3946	4196	4373	4660	4827	
CBr_4	四溴化碳			96.3	119.7	163.5	189.5	90.1
CCl_4	四氯化碳	-50.0	-19.6	+4.3	23.0	57.8	76.7	-22.6
CO	一氧化碳	-222.0	-215.0	-210.0	-205.7	-196.3	-191.3	-205.0
CO_2	二氧化碳	-134.3	-119.5	-108.6	-100.2	-85.7	-78.2	-57.5
COCl_2	光气	-92.9	-69.3	-50.3	-35.6	-7.6	+8.3	104
CS_2	二硫化碳	-73.8	-44.7	-22.5	-5.1	+28.0	46.5	-110.8
C_2N_2	氰	-95.8	-76.8	-62.7	-51.8	-33.0	-21.0	-34.4
Ca	钙		983	1111	1207	1388	1487	851
Cd	镉	394	484	533	611	711	765	320.9
CdCl_2	氯化镉		656	736	797	908	967	568
CdF_2	氟化镉	1112	1286	1400	1486	1651	1751	520
CdI_2	碘化镉	416	512	584	640	742	796	385
CdO	氧化镉	1000	1149	1257	1341	1484	1559	
Cl_2	氯	-118.0	-101.6	-84.5	-71.7	-47.3	33.8	100.7
CoCl_2	氯化钴			770	843	974	1050	735
Cr	铬	1616	1845	2013	2139	2361	2482	1615
Cu	铜	1628	1879	2067	2207	2465	2595	1083
Cu_2Cl_2	氯化亚铜	546	702	838	960	1249	1490	422
F_2	氟	-223.0	-214.1	-207.7	-202.7	-193.2	-187.9	-223
Fe	铁	1787	2039	2224	2360	2605	2735	1535
FeCl_3	氯化铁	194.0	235.5	256.8	272.5	298.0	319.0	304
Ga	镓	1349	1541	1680	1784	1974	2071	30
H_2	氢	-263.3	-261.3	-259.6	-257.9	-254.5	-252.5	-259.1
HBr	溴化氢	-138.8	-121.8	-108.3	-97.7	-78	-66.5	-87.0
HCl	氯化氢	150.8	-135.6	-123.8	-114.0	-95.3	-84.8	-114.3
HF	氟化氢		-65.8	-45.0	-28.2	+2.5	19.7	-83.7
HI	碘化氢	-123.3	-102.3	-85.6	-72.1	-48.3	-35.1	-50.9
H_2O_2	过氧化氢	15.3	50.4	77.0	97.9	137.4	158.0	-0.9
H_2S	硫化氢	-134.3	-116.3	-102.3	-91.6	-71.8	-60.4	-85.5
Hg	汞	126.2	184.0	228.8	261.7	323.0	357.0	-38.9
HgCl_2	氯化汞	136.2	180.2	212.5	237.0	275.5	304.0	277
I_2	碘	38.7	73.2	97.5	116.5	159.8	183.0	112.9
K	钾	341	443	524	586	708	774	62.3
KBr	溴化钾	795	982	1050	1137	1297	1383	730
KCl	氯化钾	821	968	1078	1164	1322	1407	790
KF	氟化钾	885	1039	1156	1245	1411	1502	880
KI	碘化钾	745	887	995	1080	1238	1324	723
KOH	氢氧化钾	719	863	976	1064	1233	1327	380
Li	锂	723	881	1003	1097	1273	1372	186
LiCl	氯化锂	783	932	1045	1129	1290	1382	614
Mg	镁	621	743	838	909	1034	1107	651
MgCl_2	氯化镁	778	930	1050	1142	1316	1418	712
Mn	锰	1292	1505	1666	1792	2029	2151	1260
MnCl_2	二氯化锰		778	879	960	1108	1190	650

续表

化 学 式	名 称	$t, ^\circ\text{C}$						熔点, $^\circ\text{C}$
		133.322Pa	1333.22Pa	5332.88Pa	13332.2Pa	53328.8Pa	101325Pa	
Mo	钼	3102	3535	3859	4109	4553	5560	2622
MoO ₃	氧化钼	734	814	892	955	1082	1151	795
N ₂	氮	-226.1	-219.1	-214.0	-209.7	-200.9	-195.8	-210.0
NO	一氧化氮	-184.5	-178.2	-171.7	-166.0	-156.8	-151.7	-161
N ₂ O	氧化亚氮	-143.4	-128.7	-118.3	-110.3	-96.2	-88.5	-90.9
NH ₃	氨	-109.1	-91.9	-79.2	-68.4	-45.4	-33.6	-77.7
N ₂ O ₄	四氧化二氮	-55.6	-36.7	-23.9	-14.7	+8.0	21.0	-9.3
NH ₄ CO ₂ NH ₂	氨基甲酸铵	-26.1	-2.9	+14.0	26.7	48.0	58.3	
NH ₄ Cl	氯化铵	160.4	209.8	245.0	271.5	316.5	337.8	520
Na	钠	439	549	633	701	823	892	97.5
NaBr	溴化钠	806	952	1063	1148	1304	1392	755
NaCl	氯化钠	865	1017	1131	1220	1379	1465	800
NaCN	氰化钠	817	983	1115	1214	1401	1497	564
NaP	氰化钠	1077	1240	1363	1455	1617	1704	992
NaOH	氢氧化钠	739	897	1017	1111	1286	1378	318
Ne	氖	-257.3	-254.6	-252.6	-251.0	-248.1	-246.0	-248.7
Ni	镍	1810	2057	2234	2364	2603	2732	1452
NiCl ₂	氯化镍	671	759	821	866	945	987	1001
O ₂	氧	-219.1	-210.6	-204.1	-198.8	-188.8	-182.96	-218.4
P	黄磷	76.6	128.0	166.7	197.3	251.0	280.0	44.41
PCl ₃	三氯化磷	-51.6	-21.3	+2.3	21.0	56.9	74.2	-111.8
P ₂ O ₅	五氧化二磷	384	442	481	510	556	591	569
PbCl ₂	二氯化铅	547	648	725	784	893	954	501
PbO	氧化铅	943	1085	1189	1265	1402	1472	890
PbS	硫化铅	852	975	1048	1108	1221	1281	1114
Pt	铂	2730	3146	3469	3714	4169	4407	1755
Rb	铷	297	389	459	514	620	679	38.5
Rn	氡	-144.2	-126.3	-111.3	-99.0	-75.0	-61.8	-71
S	硫	183.8	243.8	288.3	327.2	399.6	444.6	112.8
SO ₂	二氧化硫	-95.5	-76.8	-60.5	-46.9	-23.0	-10.0	-73.2
SO ₃ (α)	三氧化硫	-39.0	-16.5	-1.0	+10.5	32.6	44.8	16.8
Sb	锑	886	1033	1141	1223	1364	1440	630.5
Se	硒	356	442	506	554	637	680	217
Si	硅	1724	1888	2000	2083	2220	2087	1420
SiCl ₄	四氯化硅	-63.4	-34.4	-12.1	+5.4	38.4	56.8	-68.8
SiO ₂	二氧化硅		1732	1867	1969	2141	2227	1710
Sn	锡	1492	1703	1855	1968	2169	2270	231.9
SnCl ₄	四氯化锡	-22.7	10	35.2	54.7	92.1	113.0	-30.2
Sr	锶		898	1018	1111	1285	1384	800
SrO	氧化锶	2068	2262	2410				2430
Tc	锝	520	650	753	838	997	1087	452
TiCl ₄	四氯化钛	-13.9	21.3	48.4	71.0	112.7	136.0	-30
Tl	铊	825	983	1103	1196	1364	1457	303.5
W	钨	3990	4507	4886	5168	5666	5927	3370
Xe	氙	-168.5	-152.8	-141.2	-132.8	-117.1	-108.0	-111.6
Zn	锌	487	593	673	736	844	907	419.4
ZnCl ₂	氯化锌	428	508	566	610	689	732	365

表 19.4.1.6 水合晶体的蒸气压

平衡体系	$t, ^\circ\text{C}$	p, kPa	平衡体系	$t, ^\circ\text{C}$	p, kPa
$\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	20	0.447	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	100	0.827
	25	0.680		110	1.507
	30	1.007		120	2.906
	35	1.487		130	4.986
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	65	0.613		140	8.079
	70	0.987	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	15	0.653
	75	1.373		20	1.003
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	15	0.425		25	1.533
	20	0.647	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	30	2.256
	25	0.980		15	1.168
	30	1.437		20	1.732
	35	2.077		25	2.478
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	25	0.747		30	3.577
	30	1.093	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	15	1.200
	35	1.560		20	1.724
	40	2.120		25	2.560
	50	4.053		30	3.606
	60	7.666	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	20	1.296
	70	14.00		25	1.936
	80	24.40		30	2.860

表 19.4.1.7 氦、氩、氖等单质蒸气压与温度的关系

物质	温度范围, K	蒸气压与温度的关系式			
^3He	0.2 ~ 3.324	$\ln p = \frac{-2.49174}{T} + 4.80386 - 0.286001T + 0.198608T^2 - 0.0502237T^3$ + 0.00505486T ⁴ + 2.24846lnT (p 的单位为 mmHg, 1mmHg = 133Pa)			
^4He	0.500 ~ 5.220				
平衡氦	13.81 ~ 23	$\lg \frac{p}{p_0} = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2$	$A = 1.711466$ $C = 0.0235909\text{K}^{-1}$	$B = -44.01046\text{K}$ $D = -48.017 \times 10^{-6}\text{K}^{-2}$	
标准氦	13.956 ~ 30	$\lg \frac{p}{p_0} = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2$	$A = 1.734791$ $C = 0.0231869\text{K}^{-1}$	$B = -44.62368\text{K}$ $D = -48.017 \times 10^{-6}\text{K}^{-2}$	
氖	24.555 ~ 40	$\lg \frac{p}{p_0} = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2$	$A = 4.61152$ $C = -0.0368331\text{K}^{-1}$	$B = -106.3851\text{K}$ $D = 4.24892 \times 10^{-4}\text{K}^{-2}$	
氩	63.148 ~ 84	$\lg \frac{p}{p_0} = A + \frac{B}{T} + C \lg \frac{T}{T_0} + DT + ET^2$	$A = 5.893139$ $C = -2.3749$ $E = 72.5342 \times 10^{-6}\text{K}^{-2}$	$B = -404.13105\text{K}$ $D = -0.0142505\text{K}^{-1}$	
氧	54.361 ~ 94	$\lg \frac{p}{p_0} = A + \frac{B}{T} + C \lg \frac{T}{T_0} + DT + ET^2$	$A = 5.961546$ $D = -0.01321301\text{K}^{-1}$	$B = -467.45576\text{K}$ $E = 50.8041 \times 10^{-6}\text{K}^{-2}$	$C = -1.664512$

注：表中所列 T 除 He 用 T_{62} 外其余均用 T_{68} 。

表 19.4.1.8 Antoine 蒸气关联式

Antoine 方程被公认为正确和简捷的方程，是用于关联大量蒸气压数据的最佳方程之一，因此，已得到广泛的应用。

Antoine 方程的表达式为：

$$\lg p_v = A - B/(C + t)$$

或

$$\ln p_v = A - B/(C + t)$$

Antoine 方程常用在 200kPa 以下, 如果没有 200~270kPa 以内的实验数据, Antoine 方程就不能用于这一压力范围。Antoine 方程在各种手册上所提供的方程常数有明确的温度范围(实验范围), 不宜任意外推。如果实验值包括临界点, Antoine 方程也可作至临界点。在实验的温度范围内, 此方程有很好的精确度。

下表列出了常用无机物质的 Antoine 方程和常用的有机物质的 Antoine 方程常数。蒸汽压的单位为 kPa, 温度 t 的单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

(1) 无机物质的 Antoine 方程常数

No	分子式	化合物名称	英文名	A	B	C	温度范围, $^{\circ}\text{C}$
1	Ar	氩	argon	5.74051	304.23	267.31	-102~-179
2	BCl_3	三氯化硼	boron trichloride	5.31301	756.89	214.0	-91~0
3	BBr_3	三溴化硼	boron tribromide	6.05221	1281.972	226.903	0~90
4	Br_2	溴	bromine	6.0059	1121.5	221.6	-14~81
5	Cl_2	氯	chlorine	6.05668	959.178	246.14	-101~-9
6	Cl_2O	一氧化二氯	dichlorine monoxide	6.2605	1023.31	238.4	-71~-20
7	ClO_2	二氧化氯	chlorine dioxide	5.1627	590.89	176.3	-59~31
8	D_2O	重水	deuterium	7.03799	1632.61	224.426	100~150
9	F_2	氟	fluorine	5.93031	310.128	267.16	-214~-181
10	HCl	氯化氢	hydrogen chloride	6.2951	744.491	258.704	-136~-73
11	H_2O_2	过氧化氢	hydrogen peroxide	7.09407	1886.76	220.6	50~173
12	HCN	氰化氢	acid nitrile	5.81634	319.013	266.697	-211~-173
13	HBr	溴化氢	hydrogen bromide	5.40858	539.624	225.29	-89~-52
14	HNO_3	硝酸	nitric acid	6.6368	1406.00	221.0	-5~104
15	HF	氟化氢	hydrogen fluor	6.81010	1478.55	288.22	-67~40
16	H_2	氢	hydrogen	5.04577	71.615	276.337	-260~-248
17	H_2O	水	water	7.07406	1657.46	227.02	10~168
18	H_2S	硫化氢	hydrogen sulfide	6.11878	768.132	247.09	-43~83
19	H_2Se	硒化氢	hydrogen selenide	6.7603	927.6	240.0	-100~-32
20	H_2Te	碲化氢	hydrogen telluride	6.1249	935.0	229.0	-73~98
21	ICl	一氯化碘	iodine chloride	6.8270	1517.9	217.0	9~119
22	IF_5	五氟化碘	iodine pentafluoride	6.5897	1460.0	216.0	9~125
23	I_2	碘	iodine	6.14297	1610.9	205.0	109~214
24	Kr	氪	krypton	5.7556	416.38	264.45	-160~-144
25	NCl_3	三氯化氮	nitrogen trichloride	6.031	1100.0	221.0	-21~94
26	Ne	氖	neon	5.20932	78.377	270.54	-249~-244
27	NF_3	三氟化氮	trifluoro-nitrogen	5.90455	501.913	257.79	-171~113
28	NH_3	氨	ammonia	5.982	1066.00	232.00	-50~57
29	NH_4Br	溴化铵(固体)	bromo-amine	8.3449	3947.0	227.0	253~426
30	NH_4Cl	氯化铵	chloro-amine	8.4806	3703.7	232.0	211~367
31	NO	一氧化氮	nitric oxide	7.86786	682.937	268.27	-178~-133
32	NOCl	亚硝酸氯	chloro-nitrous acid	6.48644	1094.73	249.7	-68~11.8
33	NO_2	二氧化氮	nitrogen dioxide	8.04201	1798.54	276.8	-43~47
34	NO_2Cl	硝酸氯	chloro-nitric acid	4.4972	395.4	174.0	-34~6
35	N_2	氮	nitrogen	5.61943	255.68	266.55	-219~-183
36	N_2O	一氧化二氮	nitrous oxide	6.12881	654.26	247.16	-129~-73
37	N_2O_5	五氧化二氮	dinitrogen pentoxide	10.7694	2510.0	253.0	-17~44
38	O_2	氧	oxygen	5.962	552.5	251.0	-164~-99
39	PCl_5	五氯化磷	phosphorus pentachloride	9.3317	2903.1	237.0	73~176
40	PCl_3	三氯化磷	phosphorus trichloride	5.9516	1196.0	227.0	-22~101
41	PBr_3	三溴化磷	phosphorus tribromide	9.0526	2492.0	244.0	35~125
42	PH_3	磷化氢	phosphine	6.60725	794.496	265.2	-143~-80
43	Po	钋	polonium	6.1663	5017.6	241.0	589~1057
44	P	磷	phosphine	6.0618	1907.6	190.0	131~317

续表

No	分子式	化合物名称	英文名	A	B	C	温度范围, °C
45	Rn	氡	radon	6.6204	884.41	255.0	-119 ~ -50
46	S	硫	sulfur	5.96849	2500.12	186.30	242 ~ 495
47	SO ₃	三氧化硫	sulfur trioxide	8.17573	1735.31	236.49	16 ~ 59
48	Se	硒	selenium	6.7565	4213.0	202.0	433 ~ 744
49	SeO ₂	二氧化硒	selenium dioxide	5.70271	1879.81	179.0	~
50	SO ₂	二氧化硫	sulfur dichloride	6.40718	999.90	237.19	-78 ~ 7
51	Te	碲	tellur	6.4259	5370.6	221.0	631 ~ 1031
52	Xe	氙	xenon	5.76779	566.285	258.65	-115 ~ -93

(2) 有机物 Antoine 方程常数

No	分子式	化合物名称	英文名	A	B	C	温度范围, °C
1	CCl ₃ F	三氯氟化甲烷	trichlorofluoromethan	6.00917	1043.01	236.85	-33 ~ 27
2	CCl ₄	四氯化碳	carbon tetrachloride	6.01896	1219.58	227.16	-20 ~ 101
3	CF ₃	四氯化碳	carbon tetrafluoride	6.0972	540.5	260.09	-180 ~ -125
4	CHCl ₂ F	一氟二氯甲烷	dichloromonofluoromet	4.30517	284.89	114.82	-91 ~ 9
5	CHCl ₃	三氯甲烷	chloroform	6.0620	1171.2	226.99	-13 ~ 97
6	CH ₂ Br ₂	二溴甲烷	dibromomethane	6.1874	1327.8	220.53	-2 ~ 121
7	CH ₂ Cl ₂	二氯甲烷	dichloromethane	6.2052	1138.91	231.45	-44 ~ 60
8	CH ₂ O	甲醛	formaldehyde	6.2810	957.24	243.01	88 ~ 2
9	CH ₂ O ₂	甲酸	formic acid	6.5028	1563.28	247.07	-2 ~ 136
10	CH ₃ Br	一溴甲烷	methyl bromide	6.08455	986.59	238.32	-58 ~ 53
11	CH ₃ Cl	一氯甲烷	methyl chloride	6.11935	902.45	243.6	-93 ~ -7
12	CH ₃ F	一氟甲烷	methyl fluoride	6.22251	740.218	253.89	-132 ~ -64
13	CH ₃ I	一碘甲烷	methyl iodide	6.11292	1146.34	236.65	-13 ~ 52
14	CH ₃ NO ₂	硝基甲烷	nitromethane	6.16886	1291.0	209.0	5 ~ 136
15	CH ₄	甲烷	methane	5.82051	405.42	267.78	-181 ~ -152
16	CH ₄ O	甲醇	methanol	7.19736	1574.99	238.86	-16 ~ 91
17	CH ₄ S	甲硫醇	methanethiol	6.15653	1015.547	238.706	-70 ~ 25
18	CH ₃ N	甲胺	methylamine	6.6218	1079.15	240.24	-61 ~ 38
19	C ₂ Cl ₄	四氯乙烯	tetrachloroethylene	6.14493	1415.49	221.0	34 ~ 187
20	C ₂ F ₄	四氟乙烯	tetrafluoroethene	6.02150	683.84	245.840	-133 ~ -63
21	C ₂ H ₂	乙炔	acetylene	6.2651	1232.6	280.9	-129 ~ -83
22	C ₂ H ₃ Cl	氯乙烯	vinyl chloride	5.6220	783.4	230.0	-88 ~ 17
23	C ₂ H ₃ Cl ₃	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloroethane	6.09016	1351.0	217.0	29 ~ 155
24	C ₂ H ₃ N	乙腈	acetonitrile	6.19843	1279.2	224.0	-13 ~ 117
25	C ₂ H ₄	乙烯	ethylene	5.87246	585.0	255.0	-153 ~ 91
26	C ₂ H ₄ Cl ₂	1,1-二氯乙烷	1,1-dichloroethane	6.1102	1171.42	228.12	-31 ~ 79
27	C ₂ H ₄ Cl ₂	1,2-二氯乙烷	1,2-dichloroethane	6.1502	1271.25	222.94	-33 ~ 100
28	C ₂ H ₄ F ₂	1,2-二氟乙烷	1,2-difluoroethane	6.1549	910.0	244.0	-35 ~ 0
29	C ₂ H ₄ O	乙醛	acetaldehyde	6.18136	1070.6	236.0	-63 ~ 47
30	C ₂ H ₄ O	环氧乙烷	ethylene oxide	6.3950	1115.1	244.15	-73 ~ 37
31	C ₂ H ₄ O ₂	乙酸	acetic acid	6.42452	1479.02	216.82	15 ~ 157
32	C ₂ H ₄ O ₂	甲酸甲酯	methyl-formate	6.29530	1125.20	230.56	-48 ~ 51
33	C ₂ H ₅ Cl	氯乙烷	chloroethan	6.07404	1012.76	236.68	-73 ~ 37
34	C ₂ H ₅ F	氟乙烷	fluoroethane	6.10343	854.21	246.16	-103 ~ -21
35	C ₂ H ₆	乙烷	ethane	5.95942	663.7	256.47	-143 ~ -75
36	C ₂ H ₆ O	甲醚	methyl-ether	6.44136	1025.26	256.05	-94 ~ 8
37	C ₂ H ₆ O	乙醇	ethanol	7.33827	165.05	231.48	-3 ~ 96

续表

No	分子式	化合物名称	英文名	A	B	C	温度范围,℃
38	C ₂ H ₆ O ₂	乙二醇	ethylene glycol	7.9194	2615.4	244.91	-91~221
39	C ₂ H ₇ N	乙胺	ethyl amine	6.1888	1024.4	238.0	-55~37
40	C ₂ H ₇ N	二甲胺	dimethyl amine	6.5111	1137.3	235.85	-58~43
41	C ₃ H ₃ N	丙烯腈	acrylonitrile	6.04117	1208.3	222.0	-18~112
42	C ₃ H ₃ N	丙腈	propionitrile	6.03266	1277.2	218.01	-3~132
43	C ₃ H ₄ O ₂	丙烯酸	acrylic acid	6.31756	1441.5	193.0	42~177
44	C ₃ H ₆	环丙烷	cyclopropane	6.0128	856.15	246.51	-93~-28
45	C ₃ H ₆	丙烯	propylene	5.9445	785.85	247.00	-112~-32
46	C ₃ H ₆ O	丙酮	actone	6.35647	1277.03	237.23	-32~77
47	C ₃ H ₆ O	烯丙醇	allyl alcohol	6.46735	1271.7	188.0	12~127
48	C ₃ H ₆ O	环氧丙烷	propylene oxide	5.7795	915.31	208.28	-48~67
49	C ₃ H ₆ O	丙酸	propionic acid	6.1742	1154.8	229.0	-88~69
50	C ₃ H ₆ O ₂	丙醛	propionaldehyde	6.6725	1617.06	207.67	41~164
51	C ₃ H ₆ O ₂	乙酸甲酯	ethyl formate	6.14358	1130.6	219.0	-88~87
52	C ₃ H ₆ O ₂	甲酸乙酯	methyl acetate	6.1299	1130.0	217.0	-29~87
53	C ₃ H ₇ Cl	1-氯丙烷	propyl chloride	6.05601	1121.123	230.20	-43~77
54	C ₃ H ₈	丙烷	propane	5.92888	803.81	246.99	-108~-25
55	C ₃ H ₈ O	丙醇	propane alcohol	6.74414	1375.14	193.0	12~127
56	C ₃ H ₈ O	异丙醇	isopropyl alcohol	7.24313	1580.92	219.61	-1~101
57	C ₃ H ₈ O	甲乙醚	methyl ethyl ether	5.00677	504.49	160.75	-68~37
58	C ₃ H ₈ S	丙硫醇	propanethiol	6.05336	1183.307	224.624	-25~91
59	C ₄ H ₆ O	呋喃	furan	6.10013	1060.85	227.740	-35~90
60	C ₄ H ₆ S	噻吩	thiophene	6.0215	1246.020	221.350	-12~108
61	C ₄ H ₆	1,2-丁二烯	1,2 butadiene	6.11873	1041.117	242.274	-27~31
62	C ₄ H ₆	1,3-丁二烯	1,3-butadiene	5.97489	930.546	238.73	-58~14
63	C ₄ H ₆ O ₃	酸酐	acetic-anhydride	6.24650	1427.770	198.050	35~164
64	C ₄ H ₇ N	丁腈	butyronitrile	6.16450	1390.700	217.000	34~160
65	C ₄ H ₈	1-丁烯	1-butene	5.9678	926.1	240.00	-81~13
66	C ₄ H ₈	顺-2-丁烯	cis-2-butene	5.99416	960.1	237.00	-73~23
67	C ₄ H ₈	反-2-丁烯	trans-2-butene	5.99442	960.8	240.84	-76~20
68	C ₄ H ₈ O	异丁醛	isobutyraldehyde	6.06875	1162.6	222.0	-26~97
69	C ₄ H ₈ O	2-丁酮	2-butanone	6.33357	1368.21	236.5	-16~103
70	C ₄ H ₈ O ₂	乙酸乙酯	ethyl-acetate	6.13950	1211.900	216.010	-13~112
71	C ₄ H ₉ Cl	1-氯丁烷	1-chlorobutane	6.0628	1227.433	224.1	-18~112
72	C ₄ H ₁₀	丁烷	butane	5.93386	935.86	238.730	-78~19
73	C ₄ H ₁₀	异丁烷	isobutane	6.03538	946.350	246.680	-87~7
74	C ₄ H ₁₀ O	乙醚	ethyl-ether	6.04522	1064.070	228.800	-61~20
75	C ₄ H ₁₀ O	正丁醇	n-butanol	6.60172	1362.39	178.72	14~131
76	C ₄ H ₁₀ O	仲丁醇	2-butanol	6.59921	1314.19	186.55	25~120
77	C ₄ H ₁₀ O	异丁醇	isobutanol	6.45197	1248.48	172.85	19~115
78	C ₄ H ₁₀ O ₃	二甘醇	diethylene glycol	6.5221	1790.39	150.65	128~287
79	C ₅ H ₅ N	吡啶	pyridine	6.1131	1344.2	212.01	12~152
80	C ₅ H ₆	2-甲基-1,3-丁二烯	2-methyl-1,3-butadiene	6.01054	1071.578	233.513	-18~55
81	C ₅ H ₁₀	环戊烷	cyclopentane	6.01166	1124.16	231.361	-41~72
82	C ₅ H ₁₀	1-戊烯	1-pentene	5.9714	1044.9	233.516	-55~51
83	C ₅ H ₁₀	顺-2-戊烯	cis-2-pentene	5.99764	1067	230.585	-49~58
84	C ₅ H ₁₀	反-2-戊烯	trans-2-pentene	6.02473	1083.987	232.965	-49~58
85	C ₅ H ₁₂	正戊烷	n-pentene	6.00122	1075.78	233.21	-54~57
86	C ₅ H ₁₂ O	戊醇	1-pentanol	6.30248	1314.56	168.16	37~138

续表

No	分子式	化合物名称	英文名	A	B	C	温度范围, °C
87	C ₅ H ₁₂ O	乙基-丙基醚	ethyl propylether	5.83648	1052.47	210.88	27~117
88	C ₆ F ₆	全氟苯	perfluorobenzene	6.1579	1227.98	215.49	-3~117
89	C ₆ H ₄ Cl ₂	邻二氯苯	o-dichlorobenzene	6.1952	1649.55	213.32	58~210
90	C ₆ H ₄ Cl ₂	间二氯苯	m-dichlorobenzene	6.4286	1782.4	230.01	53~202
91	C ₆ H ₄ Cl ₂	对二氯苯	p-dichlorobenzene	6.1229	1575.11	208.513	53~204
92	C ₆ H ₅ Br	溴苯	bromobenzene	5.9855	1438.82	205.44	47~177
93	C ₆ H ₅ Cl	氯苯	chlorobenzene	6.1030	1431.05	217.55	0~110
94	C ₆ H ₅ F	氟苯	fluorobenzene	6.3119	1381.83	235.57	-23~97
95	C ₆ H ₆	苯	benzene	6.03055	1211.033	220.790	-16~104
96	C ₆ H ₅ O	苯酚	phenol	6.25947	1516.072	174.569	72~208
97	C ₆ H ₇ N	苯胺	aniline	6.36668	1675.3	200.00	67~227
98	C ₆ H ₁₀	环己烯	cyclohexene	5.99731	1221.9	223.17	27~87
99	C ₆ H ₁₀ O	环己酮	cyclohexanone	6.59541	1495.58	209.55	90~166
100	C ₆ H ₁₂	环己烷	cyclohexane	5.96407	1200.31	222.504	6~105
101	C ₆ H ₁₂	甲基环戊烷	methycyclopentane	5.98773	1186.059	226.042	-24~96
102	C ₆ H ₁₂	1-己烯	1-hexene	5.99062	1152.971	225.849	-29~87
103	C ₆ H ₁₂ O	环己醇	cyclohexanol	5.3802	912.87	109.13	94~161
104	C ₆ H ₁₂ O ₂	乙酸正丁酯	n-butylacetate	6.15335	1368.5	204.0	21~162
105	C ₆ H ₁₂ O ₂	乙酸异丁酯	isobutylacetate	6.1480	1343.2	207.0	15~154
106	C ₆ H ₁₂ O ₂	丁酸乙酯	ethylbutyrate	6.1395	1211.9	216.0	-13~112
107	C ₆ H ₁₄	己烷	n-hexane	5.99514	1168.72	224.21	-25~92
108	C ₆ H ₁₄ O	己醇	1-hexanol	6.98535	1761.26	196.67	35~157
109	C ₇ H ₆ O ₂	苯甲酸	benzoic acid	6.5789	1820.0	147.96	132~287
110	C ₇ H ₈	甲苯	toluene	6.07954	1344.8	219.482	6~137
111	C ₇ H ₈ O	邻甲酚	o-cresol	6.0366	1435.5	165.16	97~207
112	C ₇ H ₈ O	间甲酚	m-cresol	6.6329	1856.36	199.07	97~207
113	C ₇ H ₈ O	对甲酚	p-cresol	6.1600	1511.08	167.86	97~207
114	C ₇ H ₁₄	乙基环戊烷	ethylcyclopentane	6.01199	1298.599	220.673	-3~129
115	C ₇ H ₁₄	甲基环己烷	methycyclohexane	5.9479	1270.763	221.416	-3~127
116	C ₇ H ₁₄	1-庚烯	1-heptene	6.02677	1257.505	219.179	-6~118
117	C ₇ H ₁₆	庚烷	heptane	6.01875	1264.370	216.636	-2~123
118	C ₇ H ₁₆ O	1-庚醇	1-heptanol	5.7725	1140.64	126.56	60~176
119	C ₈ H ₈	苯乙烯	styrene	6.0820	1445.58	209.43	31~187
120	C ₈ H ₁₀	邻二甲苯	o-xylene	6.12381	1474.679	213.686	32~172
121	C ₈ H ₁₀	间二甲苯	m-xylene	6.13398	1462.266	215.105	28~166
122	C ₈ H ₁₀	对二甲苯	p-xylene	6.11542	1453.43	215.307	26~170
123	C ₈ H ₁₀	乙苯	ethylbenzene	6.08208	1424.255	213.06	26~163
124	C ₈ H ₁₆	1-辛烯	1-octene	6.05753	1353.46	212.764	15~148
125	C ₈ H ₁₈	正辛烷	n-octane	6.0343	1349.82	209.385	19~152
126	C ₈ H ₁₈ O	辛醇	1-octanol	5.96191	1310.62	136.06	70~195
127	C ₉ H ₁₀	α -甲基苯乙烯	alpha-methylstyrene	6.21730	1582.700	206.010	75~220
128	C ₉ H ₁₂	丙苯	propylbenzene	6.19926	1569.622	209.578	48~193
129	C ₉ H ₁₂	异丙苯	isopropylbenzene	6.06156	1460.793	207.777	38~181
130	C ₉ H ₁₈	1-壬烯	1-nonene	6.07877	1435.359	205.535	36~174
131	C ₁₀ H ₈	萘	naphthalene	6.13555	1733.71	201.859	87~250
132	C ₉ H ₂₀ O	壬醇	nonyl-alcohol	5.80060	1276.630	123.060	90~214
133	C ₁₀ H ₁₄	正丁苯	n-butylbenzene	6.10807	1577.008	201.378	62~213
134	C ₁₀ H ₂₀	1-癸烯	1-decene	6.2336	1501.872	195.875	54~200
135	C ₁₀ H ₂₂	正癸烷	n-decene	6.08865	1508.75	195.374	58~203

续表

No	分子式	化合物名称	英文名	A	B	C	温度范围,℃
136	C ₁₀ H ₂₂ O	癸醇	1-decanol	6.04734	1472.01	134.15	102~230
137	C ₁₁ H ₁₀	1-甲基萘	1-methylnaphthalene	6.16082	1826.948	195.002	107~278
138	C ₁₁ H ₁₀	2-甲基萘	2-methylnaphthalene	6.1934	1840.268	198.395	104~275
139	C ₁₁ H ₂₂	1-十一烯	1-undecene	6.09152	1562.469	189.843	72~223
140	C ₁₁ H ₂₄	正十一烷	n-undecane	6.09711	1569.57	187.7	75~225
141	C ₁₁ H ₂₄ O	1-醇	undecyl-alcohol	5.65200	1250.000	100.000	120~243
142	C ₁₂ H ₂₄	1-十二烯	1-dodecene	6.10012	1619.862	182.271	88~244
143	C ₁₂ H ₂₆	十二烷	dodecane	6.12285	1639.270	181.835	91~247
144	C ₁₂ H ₂₆ O	十二醇	dodecyl-alcohol	6.66476	2003.290	168.130	138~214
145	C ₁₃ H ₂₆	1-十三烯	1-tridecene	6.11053	1674.741	175.214	105~264
146	C ₁₃ H ₂₈	正十三烷	n-tridecane	6.13246	1690.67	174.22	107~267
147	C ₁₄ H ₁₀	蒽	anthracene	6.79891	2819.63	247.02	175~380
148	C ₁₄ H ₂₈	1-十四烯	1-tetradecene	6.14495	1745.001	170.475	119~283
149	C ₁₄ H ₃₀ O	1-十四醇	1-tetradecanol	5.79900	1204.500	54.000	130~264
150	C ₁₅ H ₃₀	1-十五烯	1-pentadecene	6.14045	1781.974	162.582	133~302
151	C ₁₅ H ₃₂	正十六烷	n-pentadecane	6.14849	1789.950	161.38	135~304
152	C ₁₆ H ₃₂	1-十六烯	1-hexadecene	6.16927	1843.581	157.917	147~319
153	C ₁₆ H ₃₄	正十六烷	n-hexadecane	6.15357	1830.51	154.45	149~321
154	C ₁₆ H ₃₄ O	1-十六醇	1-hexadecanol	5.28350	1380.000	91.000	145~190
155	C ₁₇ H ₃₆ O	1-十七醇	1-heptadecanol	5.9069	1595.0	85.6	191~383
156	C ₁₇ H ₃₆	十七烷	heptadecane	6.13919	1865.1	149.15	160~337
157	C ₁₈ H ₃₆	1-十八烯	1-octadecene	6.17008	1917.9	145.9	171~350
158	C ₁₈ H ₃₈	正十八烷	n-octadecane	6.1271	1894.3	143.3	172~352
159	C ₁₈ H ₃₈ O	1-十八醇	1-octadecanol	6.17313	1632.0	80.6	305~385
160	C ₂₀ H ₄₂	正二十烷	n-eicosane	6.2771	2032.7	132.1	198~379
161	C ₂₀ H ₄₂ O	正二十醇	1-eicosanol	5.9969	1699.0	70.06	219~406

19.4.2 溶解度数据

表 19.4.2.1 气体在水中的溶解度

表头标有“ α ”的栏目给出在标准状态 (0℃ 和 760mmHg 或 101.325kN·m⁻²) 下测量的溶解于 1ml 水中的气体体积 (ml), 温度在表中列出 (℃), 气体的压力 (不包括水蒸气的压力) 为 101325Pa。栏目“A”给出当气体与水处于平衡状态, 且气体自身的均匀 (平衡) 压力为 101325Pa 时, 溶解于 1ml 水中的气体体积 (ml)。

标有“ l ”的栏目给出当气体压力与水蒸气压力之和为 101325Pa 时, 溶解于 1ml 水中的气体体积 (ml)。

标有“ q ”的栏目给出当气体压力与水蒸气压力之和为 101325Pa 时, 溶解于 100g 水中的气体质量 (g)。

温度	乙 炔		空 气*		氮		溴	
℃	α	q	α ($\times 10^3$)	溶解在水中的 空气中的氧, %	α	q	α	q
0	1.73	0.200	29.18	34.91	1130	89.5	60.5	42.9
1	1.68	0.194	28.42	34.87
2	1.63	0.188	27.69	34.82	54.1	38.3
3	1.58	0.182	26.99	34.78
4	1.53	0.176	26.32	34.74	1047	79.6	48.3	34.2
5	1.49	0.171	25.68	34.69
6	1.45	0.167	25.06	34.65	43.3	30.6
7	1.41	0.162	24.47	34.60
8	1.37	0.157	23.90	34.56	947	72.0	38.9	27.5
9	1.34	0.154	23.36	34.52
10	1.31	0.150	22.84	34.47	870	68.4	35.1	24.8
11	1.27	0.146	22.34	34.43
12	1.24	0.142	21.87	34.38	857	65.1	31.5	22.2
13	1.21	0.138	21.41	34.34	837	63.6
14	1.18	0.135	20.97	34.30	28.4	20.0

续表

温度	乙 炔		空 气*		氮		溴	
℃	α	q	$\alpha (\times 10^3)$	溶解在水中的 空气中的氧, %	α	q	α	q
15	1.15	0.311	20.55	34.25	770
16	1.13	0.129	20.14	34.21	775	58.7	25.7	18.0
17	1.10	0.125	19.75	34.17
18	1.08	0.123	19.38	34.12	23.4	16.4
19	1.05	0.119	19.02	34.08
20	1.03	0.117	18.68	34.03	680	52.9	21.3	14.9
21	1.01	0.115	18.34	33.99
22	0.99	0.112	18.01	33.95	19.4	13.5
23	0.97	0.110	17.69	33.90
24	0.95	0.107	17.38	33.86	639	48.2	17.7	12.3
25	0.93	0.105	17.08	33.82
26	0.91	0.102	16.79	33.77	16.3	11.3
27	0.89	0.100	16.50	33.73
28	0.87	0.98	16.21	33.68	586	44.0	15.0	10.3
29	0.85	0.095	15.92	33.64
30	0.84	0.094	15.64	33.60	530	41.0	13.8	9.5
35
40	14.18	400	31.6	9.4	6.3
45
50	12.97	290	23.5	6.5	4.1
60	12.16	200	16.8	4.9	2.9
70	11.1	3.8	1.9
80	11.26	6.5	3.0	1.2
90	3.0
100	11.05	0.0

温度	二氧化碳		一氧化碳		氯		乙 烷	
℃	α	q	α	q	l	q	α	q
0	1.713	0.3346	0.03537	0.004397	0.09874	0.01317
1	1.646	0.3213	0.03455	0.004293	0.09476	0.01263
2	1.584	0.3091	0.03375	0.004191	0.09093	0.01212
3	1.527	0.2978	0.03297	0.004092	0.08725	0.01162
4	1.473	0.2871	0.03222	0.003996	0.08372	0.01114
5	1.424	0.2774	0.03149	0.003903	0.08033	0.01069
6	1.377	0.2681	0.03078	0.003813	0.07709	0.01025
7	1.331	0.2589	0.03009	0.003725	0.07400	0.00983
8	1.282	0.2492	0.02942	0.003640	0.07106	0.00943
9	1.237	0.2403	0.02878	0.003559	0.06826	0.00906
10	1.194	0.2318	0.02816	0.003479	3.148	0.9972	0.06561	0.00870
11	1.154	0.2239	0.02757	0.003405	3.047	0.9654	0.06328	0.00838
12	1.117	0.2165	0.02701	0.003332	2.950	0.9346	0.06106	0.00808
13	1.083	0.2098	0.02646	0.003261	2.856	0.9050	0.05894	0.00780
14	1.050	0.2032	0.02593	0.003194	2.767	0.8768	0.05694	0.00753
15	1.019	0.1970	0.02543	0.003130	2.680	0.8495	0.05504	0.00727
16	0.985	0.1903	0.02494	0.003066	2.597	0.8232	0.05326	0.00703
17	0.956	0.1845	0.02448	0.003007	2.517	0.7979	0.05159	0.00680
18	0.928	0.1789	0.02402	0.002947	2.440	0.7738	0.05003	0.00659
19	0.902	0.1737	0.02360	0.002891	2.368	0.7510	0.04858	0.00639
20	0.878	0.1688	0.02319	0.002838	2.299	0.7293	0.04724	0.00620
21	0.854	0.1640	0.02281	0.002789	2.238	0.7100	0.04589	0.00602
22	0.829	0.1590	0.02244	0.002739	2.180	0.6918	0.04459	0.00584
23	0.804	0.1540	0.02208	0.002691	2.123	0.6739	0.04335	0.00567
24	0.781	0.1493	0.02174	0.002646	2.070	0.6572	0.04217	0.00551

续表

温度 ℃	二氧化碳		一氧化碳		氯		乙 烷	
	α	q	α	q	l	q	α	q
25	0.759	0.1449	0.02142	0.002603	2.019	0.6413	0.04104	0.00535
26	0.738	0.1406	0.02110	0.002560	1.970	0.6259	0.03997	0.00520
27	0.718	0.1366	0.02080	0.002519	1.923	0.6112	0.03895	0.00506
28	0.699	0.1327	0.02051	0.002479	1.880	0.5975	0.03799	0.00493
29	0.682	0.1292	0.02024	0.002442	1.839	0.5847	0.03709	0.00480
30	0.665	0.1257	0.01998	0.002405	1.799	0.5723	0.03624	0.00468
35	0.592	0.1105	0.01877	0.002231	1.602	0.5104	0.03230	0.00412
40	0.530	0.0973	0.01775	0.002075	1.438	0.4590	0.02915	0.00366
45	0.479	0.0860	0.01690	0.001933	1.322	0.4228	0.02660	0.00327
50	0.436	0.0761	0.01615	0.001797	1.225	0.3925	0.02459	0.00294
60	0.359	0.0576	0.01488	0.001522	1.023	0.3295	0.02177	0.00239
70	0.01440	0.001276	0.862	0.2793	0.01948	0.00185
80	0.01430	0.000980	0.683	0.2227	0.01826	0.00134
90	0.0142	0.00057	0.39	0.127	0.0176	0.0008
100	0.0141	0.00000	0.00	0.000	0.0172	0.0000
温度 ℃	乙 烯		氢		硫化氢		甲 烷	
	α	q	α	q	α	q	α	q
0	0.226	0.0281	0.02148	0.0001922	4.670	0.7066	0.05563	0.003959
1	0.219	0.0272	0.02126	0.0001901	4.522	0.6839	0.05401	0.003842
2	0.211	0.0262	0.02105	0.0001881	4.379	0.6619	0.05244	0.003728
3	0.204	0.0253	0.02084	0.0001862	4.241	0.6407	0.05093	0.003619
4	0.197	0.0244	0.02064	0.0001843	4.107	0.6201	0.04946	0.003513
5	0.191	0.0237	0.02044	0.0001824	3.977	0.6001	0.04805	0.003410
6	0.184	0.0228	0.02025	0.0001806	3.852	0.5809	0.04669	0.003312
7	0.178	0.0220	0.02007	0.0001789	3.732	0.5624	0.04539	0.003217
8	0.173	0.0214	0.01989	0.0001772	3.616	0.5446	0.04413	0.003127
9	0.167	0.0207	0.01972	0.0001756	3.505	0.5276	0.04292	0.003039
10	0.162	0.0200	0.01955	0.0001740	3.399	0.5112	0.04177	0.002955
11	0.157	0.0194	0.01940	0.0001725	3.300	0.4960	0.04072	0.002879
12	0.152	0.0188	0.01925	0.0001710	3.206	0.4814	0.03970	0.002805
13	0.148	0.0183	0.01911	0.0001696	3.115	0.4674	0.03872	0.002733
14	0.143	0.0176	0.01897	0.0001682	3.028	0.4540	0.03779	0.002665
15	0.139	0.0171	0.01883	0.0001668	2.945	0.4411	0.03690	0.002599
16	0.136	0.0167	0.01869	0.0001654	2.865	0.4287	0.03606	0.002538
17	0.132	0.0162	0.01856	0.0001641	2.789	0.4169	0.03525	0.002478
18	0.129	0.0158	0.01844	0.0001628	2.717	0.4056	0.03448	0.002422
19	0.125	0.0153	0.01831	0.0001616	2.647	0.3948	0.03376	0.002369
20	0.122	0.0149	0.01819	0.0001603	2.582	0.3846	0.03308	0.002319
21	0.119	0.0146	0.01805	0.0001588	2.517	0.3745	0.03243	0.002270
22	0.116	0.0142	0.01792	0.0001575	2.456	0.3648	0.03180	0.002222
23	0.114	0.0139	0.01779	0.0001561	2.396	0.3554	0.03119	0.002177
24	0.111	0.0135	0.01766	0.0001548	2.338	0.3463	0.03061	0.002133
25	0.108	0.0131	0.01754	0.0001535	2.282	0.3375	0.03006	0.002091
26	0.106	0.0129	0.01742	0.0001522	2.229	0.3290	0.02952	0.002050
27	0.104	0.0126	0.01731	0.0001509	2.177	0.3208	0.02901	0.002011
28	0.102	0.0123	0.01720	0.0001496	2.128	0.3130	0.02852	0.001974
29	0.100	0.0121	0.01709	0.0001484	2.081	0.3055	0.02806	0.001938
30	0.098	0.0118	0.01699	0.0001474	2.037	0.2983	0.02762	0.001904
35	0.01666	0.0001425	1.831	0.2648	0.02546	0.001733
40	0.01644	0.0001384	1.660	0.2361	0.02369	0.001586
45	0.01624	0.0001341	1.516	0.2110	0.02238	0.001466
50	0.01608	0.0001287	1.392	0.1883	0.02134	0.001359
60	0.01600	0.0001178	1.190	0.1480	0.01954	0.001144
70	0.0160	0.000102	1.022	0.1101	0.01825	0.000926
80	0.0160	0.000079	0.917	0.0765	0.01770	0.000695
90	0.0160	0.000046	0.84	0.041	0.01735	0.00040
100	0.0160	0.000000	0.81	0.000	0.0170	0.00000

续表

温度 t	一氧化氮		氮 ^{**}		氧		二氧化硫	
	α	q	α	q	α	q	α	q
0	0.07381	0.009833	0.02354	0.002942	0.04889	0.006945	79.789	22.83
1	0.07184	0.009564	0.02297	0.002869	0.04758	0.006756	77.210	22.09
2	0.06993	0.009305	0.02241	0.002798	0.04633	0.006574	74.691	21.37
3	0.06809	0.009057	0.02187	0.002730	0.04512	0.006400	72.230	20.66
4	0.06632	0.008816	0.02135	0.002663	0.04397	0.006232	69.828	19.98
5	0.06461	0.008584	0.02086	0.002600	0.04287	0.006072	67.485	19.31
6	0.06298	0.008361	0.02037	0.002537	0.04180	0.005918	65.200	18.65
7	0.06140	0.008147	0.01990	0.002477	0.04080	0.005773	62.973	18.02
8	0.05990	0.007943	0.01945	0.002419	0.03983	0.005632	60.805	17.40
9	0.05846	0.007747	0.01902	0.002365	0.03891	0.005498	56.697	16.80
10	0.05709	0.007560	0.01861	0.002312	0.03802	0.005368	56.647	16.21
11	0.05587	0.007393	0.01823	0.002263	0.03718	0.005246	54.655	15.64
12	0.05470	0.007233	0.01786	0.002216	0.03637	0.005128	52.723	15.09
13	0.05357	0.007073	0.01750	0.002170	0.03559	0.005014	50.849	14.56
14	0.05250	0.006930	0.01717	0.002126	0.03486	0.004906	49.033	14.04
15	0.05147	0.006788	0.01685	0.002085	0.03415	0.004802	47.276	13.54
16	0.05049	0.006652	0.01654	0.002045	0.03348	0.004703	45.578	13.05
17	0.04956	0.006524	0.01625	0.002006	0.03283	0.004606	43.939	12.59
18	0.04868	0.006400	0.01597	0.001970	0.03220	0.004514	42.360	12.14
19	0.04785	0.006283	0.01570	0.001935	0.03161	0.004426	40.838	11.70
20	0.04706	0.006173	0.01545	0.001901	0.03102	0.004339	39.374	11.28
21	0.04625	0.006059	0.01522	0.001869	0.03044	0.004252	37.970	10.88
22	0.04545	0.005947	0.01498	0.001838	0.02988	0.004169	36.617	10.50
23	0.04469	0.005838	0.01475	0.001809	0.02934	0.004087	35.302	10.12
24	0.04395	0.005733	0.01454	0.001780	0.02881	0.004007	34.026	9.76
25	0.04323	0.005630	0.01434	0.001751	0.02831	0.003931	32.786	9.41
26	0.04254	0.005530	0.01413	0.001724	0.02783	0.003857	31.584	9.06
27	0.04188	0.005435	0.01394	0.001698	0.02736	0.003787	30.422	8.73
28	0.04124	0.005342	0.01376	0.001672	0.02691	0.003718	29.314	8.42
29	0.04063	0.005252	0.01358	0.001647	0.02649	0.003651	28.210	8.10
30	0.04004	0.005165	0.01342	0.001624	0.02608	0.003588	27.161	7.80
35	0.03734	0.004757	0.01256	0.001501	0.02440	0.003315	22.489	6.47
40	0.03507	0.004394	0.01184	0.001391	0.02306	0.003082	18.766	5.41
45	0.03311	0.004059	0.01130	0.001300	0.02187	0.002858
50	0.03152	0.003758	0.01088	0.001216	0.02090	0.002657
60	0.02954	0.003287	0.01023	0.001052	0.01946	0.002274
70	0.02810	0.002668	0.00977	0.000851	0.01833	0.001856
80	0.02700	0.001984	0.00958	0.000660	0.01761	0.001381
90	0.0265	0.00113	0.0095	0.00038	0.0172	0.00079
100	0.0263	0.00000	0.0095	0.00000	0.0170	0.00000

* 不含 NH_3 和 CO_2 ；空气和水蒸气的总压力为 101325Pa；

* * 氮气中含氮气 98.815%（体积比）和惰性气体 1.185%（体积比）。

表 19.4.2.2 氨在水中的溶解度

$\frac{\text{kgNH}_3}{100\text{kgH}_2\text{O}}$	$x \times 10^2$	p, kPa						
		0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃	60℃
100	51.4	125						
90	48.8	105						
80	45.8	84.8	132	194		440		
70	42.5	66.7	104	155		363		
60	38.8	50.7	80.0	126		284		
50	34.6	36.7	58.5	91.5		203		
40	29.7	25.3	40.1	62.7	95.9	142		
30	24.1	15.9	25.3	39.7	60.5	92.3		
25	20.9	11.9	19.2	30.3	46.9	71.2	110	
20	17.5	8.53	13.8	22.1	34.7	52.7	79.5	111
15	13.7	5.69	9.35	15.2	23.9	36.4	54.0	77.7

续表

$\frac{\text{kgNH}_3}{100\text{kgH}_2\text{O}}$	$x \times 10^2$	p, kPa						
		0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃	60℃
10	9.57	3.35	5.57	9.28	14.7	22.3	32.9	48.1
7.5	7.35	2.36	3.99	6.67	10.6	16.0	23.9	34.8
5	5.02	1.49	2.53	4.23	6.80	10.2	15.3	22.0
4	4.06		2.15	3.32	5.35	8.11	12.1	17.2
3	3.08		1.51	2.43	3.95	6.00	8.95	12.6
2.5	2.58			2.00	3.25	(5.01)*	(7.43)	10.3
2	2.07			1.60	2.57	(4.00)	(5.93)	8.13
1.6	1.66				2.04	(3.21)	(4.73)	6.49
1.2	1.25				1.53	(2.44)	(3.56)	4.84
1.0	1.05					(2.05)	(2.96)	4.03

* () 内数据为外补值。

表 19.4.2.3 不同温度下气体在水中的亨利 (Henry) 常数

亨利定律: $k_x = \frac{p_2}{x_2}$, k_x : 亨利常数 (单位为 10^6Pa) p_2 : 气体的分压, x_2 : 气体的摩尔分数

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	38	40	50	60	70	80
气体										
H ₂	5.89	6.43	8.27	7.35	7.63	7.71	7.76	7.73	7.69	7.64
N ₂	5.45	6.49	7.67	8.91	10.0	10.1	10.9	11.6	12.3	
O ₂	2.55	3.01	3.93	4.69	5.39	5.52	6.00	6.45	6.84	7.04
He	13.3	14.0	14.5	14.8	14.7	14.5	14.0	13.7	13.2	
Ne	10.2	11.3	12.2	12.6	13.0	13.1	13.3			
Ar	2.24	2.91	3.44	4.03	4.55	4.65	5.01	5.23	5.49	5.67
Kr	1.14	1.60	2.03	2.47	2.84	2.91	3.24	3.55	3.77	3.92
Xe	0.523	0.740	0.989	1.26	1.49	1.55	1.75	1.95	2.12	2.21
Rn	0.248	0.381	0.521	0.705	0.868	0.911	1.12	1.30	1.43	
CO	2.708	3.401	4.124	4.773	5.073(35℃)	5.355	5.860	6.330	6.505	6.535
CO ₂	0.0740	0.105	0.144	0.185	0.224	0.231	0.289	0.344	0.409(75℃)	
N ₂ O	0.0987	0.144	0.207	0.280	0.323	0.328	0.379			
CH ₄	2.329(2.5℃)	2.938	3.609	4.315	4.648(35℃)	4.965	5.487	5.724(55℃)	6.77(75℃)	
C ₂ H ₂	0.0740	0.0955	0.120	0.149	0.175	0.177				
C ₂ H ₄	0.493	0.736	1.00	1.33	1.61	1.64				
C ₂ H ₆	1.396(2.5℃)	1.876	2.595	3.370	3.771(35℃)	4.176	4.887			

表 19.4.2.4 五种气体在五种溶剂中的亨利常数 H

MPa

溶 剂	参 数	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
己 烷	H_0	153	73.6	51.2	20.1	
	A	-1.421	1.681	5.520	0.826	—
	B	0	-2.125	0	0	—
	$T_L \sim T_H$	212~299	213~299	295~314	290~313	—
四氯化硫	H_0	314	158	84.4	35.5	9.51
	A	-2.373	1.368	0.550	2.635	3.739
	B	0	-2.363	-0.554	-1.466	0
	$T_L \sim T_H$	273~334	253~334	273~334	253~334	283~304
正戊烷	H_0	391	230	125	49.0	10.4
	A	-2.730	4.087	2.932	3.858	3.779
	B	0	-5.646	-3.530	-3.230	0
	$T_L \sim T_H$	283~339	280~334	283~344	286~334	283~314
丙酮	H_0	337	187	120	54.8	5.42
	A	-0.399	1.266	2.41	3.618	6.24
	B	-1.727	-2.349	-2.936	-2.957	0
	$T_L \sim T_H$	193~314	193~324	193~314	196~314	283~314
乙 醇	H_0	492	284	174	793	15.8
	A	-1.473	1.815	2.765	1.478	49.77
	B	0	-2.056	-2.358	0	-44.91
	$T_L \sim T_H$	193~314	213~324	248~344	290~314	283~314

表 19.4.2.5 不同温度下无机化合物和有机酸的金属盐在水中的溶解度
物质的溶解度用该物质在某温度溶解在 100g 水中配制成饱和溶液所需的克数来表示

物 质	分 子 式	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃
氯化铝	AlCl_3	43.9	44.9	45.8	46.6	47.3	48.1	48.6		49.0
氟化铝	AlF_3	0.56	0.56	0.67	0.78	0.91	1.1	1.32		1.72
硝酸铝	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	60.0	66.7	73.9	81.8	88.7	106	132	153	160
高氯酸铝	$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$	122	128	133						182
硫酸铝	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	31.2	33.5	36.4	40.4	45.8	59.2	73.0	80.8	89.0
硫酸铈铝	$\text{Al}_2\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_4$	3.15	4.60	6.39	9.37	14.39	35.35			
硫酸铝铵	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$	2.10	5.00	7.74	10.9	14.9	26.7			
叠氮铵	NH_4N_3	16.0		25.3		37.1				
溴化铵	NH_4Br	60.5	68.1	76.4	83.2	91.2	108	125	135	145
氯化铵	NH_4Cl	29.4	33.2	37.2	41.4	45.8	55.3	65.6	71.2	77.3
氯合铈铵(Ⅳ)	$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$	0.56	0.71	0.95	1.20	1.56	2.45	4.38		
氯合铂铵(Ⅳ)	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	0.289	0.374	0.499	0.637	0.815	1.44	2.16	2.61	3.36
铬酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	25.0	29.2	34.0	39.3	45.3	59.0	76.1		
硫酸铬铵(Ⅲ)	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$	3.95			18.8	32.6				
硫酸钴铵(Ⅱ)	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$	6.0	9.5	13.0	17.0	22.0	33.5	49.0	58.0	75.1
重铬酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	18.2	25.5	35.6	46.5	58.5	86.0	115		156
砷酸二氢铵	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$	33.7		48.7		63.8	83.0	107	122	
磷酸二氢铵	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	22.7	29.5	37.4	46.4	56.7	82.5	118		173
连二亚硫酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6$	133	151	166	179					
甲酸铵	NH_4CHO_2	102		143		204	311	533		
碳酸氢铵	NH_4HCO_3	11.9	16.1	21.7	28.4	36.6	59.2	109	170	354
磷酸氢铵	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	42.9	62.9	68.9	75.1	81.8	97.2			
酒石酸氢铵	$\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6$	1.00	1.88	2.70						
碘化铵	NH_4I	155	163	172	182	191	209	229		250
硫酸亚铁铵(Ⅱ)	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	12.5	17.2	26.4	33	46				
硫酸镁铵	$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$	11.8	14.6	18.0	21.7	25.8	35.1	48.3		65.7
硫酸镍铵	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$	1.00	4.00	6.50	9.20	12.0	17.0			
硝酸铵	NH_4NO_3	118	150	192	242	297	421	580	740	871
草酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	2.2	3.21	4.45	6.09	8.18	14.0	22.4	27.9	34.7

续表

物 质	分 子 式	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃
高氯酸铵	NH_4ClO_4	12.0	16.4	21.7	27.7	34.6	49.9	68.9		
硒酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_3$	96	105	115	126	143	192			
硫酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	70.6	73.0	75.4	78.0	81	88	95		103
亚硫酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	47.9	54.0	60.8	68.8	78.4	104	144	150	153
酒石酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	45.0	55.0	63.0	70.5	76.5	86.9			
四硫代锡酸铵(V)	$(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$	71.2		91.2	120					
硫氰酸铵	NH_4SCN	120	144	170	208	234	346			
钒酸铵	NH_4VO_3			0.48	0.84	1.32	2.42			
硫酸锌铵	$(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$	7.0	9.5	12.5	16.0	20.0	30.0	46.6	58.0	72.4
三氯化锡	SnCl_4	602		910	1087	1368	(72℃完全混溶)			
三氯化锡	SbF_3	385		444	562					
砷化三氢 (760mm)CC	AsH_3	42	30	28						
五氧化二砷	As_2O_5	59.5	62.1	65.8	69.8	71.2	73.0	75.1		76.7
三氧化二砷	As_2O_3	1.20	1.49	1.82	2.31	2.93	4.31	6.11		8.2
三水合乙酸钡	$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	58.8	62	72	75	78.5	75.0	74.0		74.8
叠氮化钡	$\text{Ba}(\text{N}_3)_2$	12.5	16.1	17.4 ^{17℃}						
·水合溴酸钡	$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.29	0.44	0.65	0.95	1.31	2.27	3.52	4.26	5.39
二水合溴化钡	$\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98	101	104	109	114	123	135		149
(正)丁酸钡	$\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$	37.0	36.1	35.4	34.9	35.2	37.2	41.7	45.5	48.1 ^{95℃}
3.5水合己酸钡	$\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	11.71	8.38	6.89	5.87	5.79	8.39	14.71	19.28	
一水合氯酸钡	$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20.3	26.9	33.9	41.6	49.7	66.7	84.8		105
二水合氯化钡	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31.2	33.5	35.8	38.1	40.8	46.2	52.5	55.8	59.4
亚氯酸钡	$\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$	43.9	44.6	45.4		47.9	53.8	66.6		80.8
二氟化钡	BaF_2		0.159	0.160	0.162					
甲酸钡	$\text{Ba}(\text{CHO}_2)_2$	26.2	28.0	29.9	31.9	34.0	38.6	44.2	47.6	51.3
氢氧化钡	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	1.67	2.48	3.89	5.59	8.22	20.94	101.4		
碘酸钡	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$			0.035	0.046	0.057				
二水合碳化钡	$\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	182	201	223	250		264		291	301
硝酸钡	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	4.95	6.67	9.02	11.48	14.1	20.4	27.2		34.4

续表

物 质	分 子 式	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃
一水合亚硝酸铍	$\text{Be}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50.3	60	72.8		102	151	222	261	325
二水合高氯酸铍	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	239		336		416	495	575		653
一水合丙酸铍	$\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	57.2	56.8		57.5	59.0	62.0	67.8	73.0	82.7
异丁二酸铍	$\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_4$	0.421	0.432	0.418	0.393	0.366	0.306	0.237		
氨基磺酸铍	$\text{Ba}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	18.3	22.3	26.8	32.5	38.5	49.6	61.5		73.5
硫化铍	BaS	2.88	4.89	7.86	10.38	14.89	27.69	49.91	67.34	60.29
酒石酸铍	$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2$	0.021	0.024	0.028	0.032	0.035	0.044	0.053		
硝酸铍	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2$	97	102	108	113	125	178			
硫酸铍	BeSO_4	37.0	37.6	39.1	41.4	45.8	53.1	67.2		82.8
硼酸	H_3BO_3	2.67	3.73	5.04	6.72	8.72	14.81	23.62	30.38	40.25
溴化铍	CdBr_2	56.3	75.4	98.8	129	152	153	156		160
氯酸铍	$\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2$	299	308	322	348	376	455			
2.5 水合氯化铍	$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	90	100	113	132					
一水合氯化铍	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		135	135	135	135	136	140		147
甲酸铍	$\text{Cd}(\text{CHO}_2)_2$	8.3	11.1	14.4	18.6	25.3	59.5	80.5	85.2	94.6
碘化铍	CdI_2	78.7		84.7	87.9	92.1	100	111		125
硝酸铍	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	122	136	150	167	194	310	713		
六水合高氯酸铍	$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		180	188	195	203	221	243		272
硒酸铍	CdSeO_4	72.5	68.4	64.0	58.9	55.0	44.2	32.5	27.2	22.0
硫酸铍	CdSO_4	75.4	76.0	76.6		78.5	81.8	66.7	63.1	60.8
二水合乙酸钙	$\text{Ca}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37.4	36.0	34.7	33.8	33.2	32.7	33.5	31.1	29.7
三水合苯甲酸钙	$\text{Ca}(\text{OBz})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.32	2.45	2.72	3.02	3.42	4.71	6.87	8.55	8.70
六水合溴化钙	$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	125	132	143	185 ^{40℃}	213	278	295		312 ^{105℃}
丁酸钙	$\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$	20.31	19.15	18.20	17.25	16.40	15.15	14.95		15.85
九水合二甲磷酸钙	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_6\text{AsO}_2)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	48	52	59	71					
六水合氯化钙	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	59.5	64.7	74.5	100	128	137	147	154	159
铬酸钙	CaCrO_4	4.5		2.25	1.83	1.49	0.83			
二水合铬酸钙	$\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17.3		16.6	16.1					
甲酸钙	$\text{Ca}(\text{CHO}_2)_2$	16.15		16.60		17.05	17.50	17.95	36.80	18.40
葡(萄)糖酸钙	$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			3.72		5.29		12.11		57.2 ^{90℃}
碳酸氢钙	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	16.15		16.60		17.05	17.50	17.95		18.40

续表

物 质	分 子 式	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃
氢氧化钙	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.189	0.182	0.173	0.160	0.141	0.121		0.086	0.076
六水合磷酸钙	$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.090		0.24	0.38	0.52	0.65	0.66	0.67	
碘化钙	CaI_2	64.6	66.0	67.6	69.0	70.8	74	78		81
五水合乳酸钙	$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3.1		5.4 ^{15℃}	7.9					
二水合乙酞丙酸钙	$\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38.1		45.1 ^{10℃}	55.0	70.3 ^{45℃}	88.7 ^{55℃}			
丙二酸钙	$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)$	0.29	0.33	0.36	0.40	0.42	0.46	0.48		
四水合硝酸钙	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	102	115	129	152	191		358		363
四水合亚硝酸钙	$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	63.9		84.5 ^{18℃}	104		134	151	166	178
一水合丙酸钙	$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$	42.80		39.85		7.14	38.25	39.85	42.15	48.44
二水合磷酸钙	$\text{Ca}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9.73	9.77	9.22	8.79					
三水合丁二酸钙	$\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.127	1.22	1.28		1.18	0.89	0.68		0.66
氨基磷酸钙	$\text{Ca}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$	56.5	62.8	72.3	84.5	100.1	150.0	215.2	242 ^{55℃}	
1/2水合硫酸钙	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$			0.32	0.29 ^{25℃}	0.26 ^{35℃}	0.21 ^{45℃}	0.145 ^{65℃}	0.127 ^{75℃}	0.071
二水合磷酸钙	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.223	0.244	0.255 ^{18℃}	0.264	0.265	0.244 ^{65℃}	0.234 ^{75℃}		0.205
四水合酒石酸钙	$\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.026	0.029	0.034	0.046	0.063	0.091	0.130		
十水合磷酸双氧抽钙	$\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.1		0.42 ^{25℃}		0.8	1.5 ^{55℃}			
戊酸钙	$\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$	9.82	9.25	8.80	8.40	8.05	7.78	7.95	8.20	8.78
三水合戊酸钙	$\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	26.05	22.70	21.80	21.68	22.00	18.38	16.88	16.65	16.55
二硫化碳	CS_2	0.204	0.194	0.179	0.155	0.111				
氧硫化碳(STP) ml/100ml	COS	133.3	83.6	56.1	40.3					
四氯化碳(STP) ml/100g	CF_4		0.595	0.490	0.415	0.366				
硝酸铈(Ⅲ)	$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_5$		242	276	318	376	681			
硝酸铈(Ⅳ)	$\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$			135	150	169	213			
硫酸铈(Ⅲ)	$\text{Ce}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$			5.53	4.49	3.48	2.02	1.33		
硝酸铈(Ⅳ)	$\text{Ce}_2(\text{SeO}_3)_3$			35.2	33.2	32.6	13.7	4.6	2.1	
九水合硫酸铈(Ⅲ)	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	39.5	37.2	9.84	7.24	5.63	3.87			
八水合硫酸铈	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	21.4		9.43	7.10	5.70	4.04			
硫酸铝铈	$\text{Ce}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4$	18.8	0.30	0.40	0.61	0.85	2.00	5.40	10.5	22.7
溴酸铈	CsBrO_3	0.21		3.66 ^{25℃}	4.53	5.30 ^{35℃}				

续表

物 质	分 子 式	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃
氯酸钾	KClO_3		3.8	6.2	9.5	13.8	26.2	45.0	58.0	79.0
氯化钾	KCl	2.46	175	187	197	208	230	250	260	271
氯金酸铯(Ⅲ)	Cs_2AuCl_4	161	0.5	0.8	1.7	3.3	8.9	19.5	27.7	37.9
氯铂酸铯(Ⅳ)	Cs_2PtCl_6	0.0047	0.0064	0.0087	0.0119	0.0158	0.0290	0.0525	0.0675	0.0914
甲酸铯	CsCHO_2	335	381	450	533	694				
碘化铯	CsI	44.1	58.5	76.5	96	124 ^{50℃}	150	190	205	
硝酸铯	CsNO_3	9.33	14.9	23.0	33.9	47.2	83.8	134	163	197
高氯酸铯	CsClO_4	0.8	1.0	1.6	2.6	4.0	7.3	14.4	20.5	30.0
硫酸铯	Cs_2SO_4	167	173	179	184	190	200	210	215	220
二氧化氯	ClO_2	2.76	6.00	8.70 ^{15℃}						
硝酸铬(Ⅲ)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	108 ^{5℃}	124 ^{15℃}	130 ^{25℃}	152 ^{35℃}					
氧化铬(Ⅵ)	CrO_3	164.8		167.2		172.5	183.9	191.6		206.8
高氯酸铬(Ⅲ)	$\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$	104	123	130						
溴化钴(Ⅱ)	CoBr_2	91.9		112	128	163	227	241		257
氯酸钾	$\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$	135	162	180	195	214	316			
氯化钴	CoCl_2	43.5	47.7	52.9	59.7	69.5	93.8	97.6	101	106
碘酸钴	$\text{Co}(\text{IO}_3)_2$			1.02	0.90	0.88	0.82	0.73		0.70
硝酸钴	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	84.0	89.6	97.4	111	125	174	204	300	
亚硝酸钴	$\text{Co}(\text{NO}_2)_2$	0.076	0.24	0.40	0.61	0.85				
硫酸钴	CoSO_4	25.5	30.5	36.1	42.0	48.8	55.0	53.8	45.3	38.9
七水合硫酸钴	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	44.8	56.3	65.4	73.0	88.1	101			
二氯化钴合氯化铜(Ⅱ)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$	28.2	32.0 ^{12℃}	35.0	38.3	43.8	56.6	76.5	76.5	
硫酸钴合硫酸铜	$\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	11.5	15.1	19.4	24.4	30.5	46.3	69.7	86.1	107
溴化铜	CuBr_2	107	116	126	128	131 ^{50℃}				
氯化铜	CuCl_2	68.6	70.9	73.0	77.3	87.6	96.5	104	108	120
六氟化硅铜	CuSiF_6	73.5	76.5	81.6	84.1 ^{25℃}	91.2 ^{50℃}				
硝酸铜	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	83.5	100	125	156	163	182	208	222	247
硫酸钾合硫酸铜	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	5.1	7.2	10.0	13.6	18.2				
硝酸铜	CuSeO_4	12.04	14.53	17.51	21.04	25.22	36.50	53.68		
五水合硫酸铜	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	23.1	27.5	32.0	37.8	44.6	61.8	83.8		114
三水合酒石酸铜	$\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		0.020 ^{15℃}	0.042	0.089	0.142	0.197	0.144		

续表

物 质	分 子 式	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃
九水合溴酸钪	$Gd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$	50.2	70.1	95.6	126	166				
碱酸钪	$Gd_2(SO_4)_3$	3.98	3.30	2.60	2.32					
碱化铅	PbI_2	0.044	0.056	0.069	0.090	0.124	0.193	0.294		0.42
硝酸铅	$Pb(NO_3)_2$	37.5	46.2	54.3	63.4	72.1	91.6	111		133
乙酸锂	$LiC_2H_3O_2$	31.2	35.1	40.8	50.6	68.6				
碱酸锂铵	$LiNH_4SO_4$		55.2		55.9	56.1	56.5			
叠氯化锂	LiN_3	61.3	64.2	67.2	71.2	75.4	86.6			100
苯甲酸锂	$LiC_7H_5O_3$	38.9	41.6	44.7	53.8					
偏硼酸锂	$LiBO_2$	0.90	1.3	2.7	5.7	10.9				
溴酸锂	$LiBrO_3$	154	166	179	198	221	269	308	329	355
溴化锂	$LiBr$	143	147	160	183	211	223	245		266
碳酸锂	Li_2CO_3	1.54	1.43	1.33	1.26	1.17	1.01	0.85		0.72
氯酸锂	$LiClO_3$	241	283	372	488	604	777			
氯化锂	$LiCl$	69.2	74.5	83.5	86.2	89.8	98.4	112	121	128
氯金酸锂(Ⅲ)	$LiAuCl_4$		113	136	167	206	324	599		
氰铂酸锂(Ⅱ)	$Li_2Pt(CN)_4$	105		141	153	160	178	216	239	
甲酸锂	$LiCHO_2$	32.3	35.7	39.3	44.1	49.5	64.7	92.7	116	138
亚磷酸锂	Li_2HPO_3	9.97			7.61	7.11	6.03			4.43
氢氧化锂	$LiOH$	11.91	12.11	12.35	12.70	13.22	14.63	16.56		19.12
碘化锂	LiI	151	157	165	171	179	202	435	440	481
钼酸锂	Li_2MoO_4	82.6		79.5	79.4	78.0				73.9
硝酸锂	$LiNO_3$	53.4	60.8	70.1	138	152	175			
亚硝酸锂	$LiNO_2$	70.9	82.5	96.8	114	133	177	233	272	324
高氯酸锂	$LiClO_4$	42.7	49.0	56.1	63.6	72.3	92.3	128	151	
偏磷酸锂	$LiPO_3$	0.101		0.058 ^{35℃}		0.048				
硒酸锂	Li_2SeO_3	25.0	23.3	21.5	19.6	17.9	14.7	11.9	11.1	9.9
硫酸锂	Li_2SO_4	36.1	35.5	34.8	34.2	33.7	32.6	31.4	30.9	
酒石酸锂(d-)	$Li_2C_4H_4O_6$	42.0	31.8	27.1	26.6	27.2	29.5			
硫氰酸锂	$LiSCN$			114	131	153				
钒酸锂	Li_3VO_4	2.50		4.82	6.28	4.38	2.67			
乙酸锂	$Mg(C_2H_3O_2)_2$	56.7	59.7	53.4	68.6	75.7	118			

续表

物 质	分 子 式	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃
溴化镁	MgBr ₂	98	99	101	104	106	112			125
氯酸镁	Mg(ClO ₃) ₂	114	123	135	155	178	242		268	
氯化镁	MgCl ₂	52.9	53.6	54.6	55.8	57.5	61.0	66.1	69.5	73.3
氟硅酸镁	MgSiF ₆	26.3		30.8		34.9	44.4			
甲酸镁	Mg(CHO ₂) ₂	14.0	14.2	14.4	14.9	15.9	17.9	20.5	22.2	23.9
碘酸镁	Mg(IO ₃) ₂		7.2	8.6	10.0	11.7	15.2	15.5	15.6	
溴化镁	MgI ₂	120		140		173		186		
二氧化锗	GeO ₂		0.49	0.43	0.50	0.61				
八水合硫酸钆	Gd ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O			8.18	6.71 ^{25℃}	4.52				
硝酸胍(1+)	N ₂ H ₅ NO ₃		175	266	402	607	2127			
硫酸胍(2+)	N ₂ H ₅ SO ₄			2.87	3.89	4.15	9.08	14.39		
硫酸胍(1+)	(N ₂ H ₅) ₂ SO ₄				221	300	554			
溴化氢	HBr	221.2	210.3	204.0 ^{15℃}		171.5 ^{50℃}		150.5 ^{75℃}		130.0
氯化氢	HCl	82.3	78.0 ^{8℃}	71.9	67.3	63.3	56.1			
硒化氢 ml, 在 STPF	H ₂ Se	386	351	289						
碘	I ₂		0.020	0.029	0.039	0.052	0.100	0.225	0.315	0.445
氟铱酸铍(IV)	(NH ₄) ₂ IrCl ₆	0.556	0.706	0.77	1.21	1.57	2.46	4.38	dec	
氟铱酸钠	Na ₂ IrCl ₆		34.46 ^{15℃}		56.17	96.00	191.2	279.3		
硫酸亚铁·六水合硫酸铈	FeSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	17.23	31.0	36.47	45.0					
溴化铁(II)	FeBr ₂	101	109	117	124	133	144	168	176	184
氯化铁(II)	FeCl ₂	49.7	59.0	62.5	66.7	70.0	78.3	88.7	92.3	94.9
六水合三氯化铁	FeCl ₃ ·6H ₂ O	74.4		91.8	106.8					
六水合氟硅酸铁(II)	FeSiF ₆ ·6H ₂ O	72.1	74.4		77.0 ^{25℃}		83.7 ^{5℃}	88.1 ^{75℃}		100.1 ^{106℃}
六水合硝酸铁(II)	Fe(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	113	134				266			
九水合硝酸铁(III)	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	112.0		137.7		175.0				
高氯酸铁(III)	Fe(ClO ₄) ₃	289		368	422	478	772			
七水合硫酸亚铁	FeSO ₄ ·7H ₂ O	28.8	40.0	48.0	60.0	73.3	100.7	79.9	68.3	57.8
溴酸镧	La(BrO ₃) ₃	98	120	149	200					
硝酸镧	La(NO ₃) ₃	100		136		168	247			

续表

物 质	分 子 式	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃
硝酸镧	$\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3$	50.5	45	45	45	45	18.5	5.4	2.2	
硫酸镧	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	3.00	2.72	2.33	1.90	1.67	1.26	0.91	0.79	0.68
乙酸铅(Ⅱ)	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	19.8	29.5	44.3	69.8	116				
溴化铅	PbBr_2	0.45	0.63	0.86	1.12	1.50	2.29	3.23	3.86	4.55
氯化铅	PbCl_2	0.67	0.82	1.00	1.20	1.42	1.94	2.54	2.88	3.20
氟硅酸铅	PbSiF_6	190		222			403	428		463
硝酸镁	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	62.1	66.0	69.5	73.6	78.9	78.9	91.6	106	
硫酸镁	MgSeO_4	20.0	30.4	38.3	44.3	48.6	55.8			
硫酸镁	MgSO_4	22.0	28.2	33.7	38.9	44.5	54.6	55.8	52.9	50.4
亚硫酸镁	MgSO_3	0.339	0.446	0.573	0.751	0.959	0.779	0.642	0.622	
酒石酸镁	$\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	0.54	0.78	1.06		1.02				
溴化镁	MnBr_2	127	136	147	157	169	197	225	226	228
氯化镁	MnCl_2	63.4	68.1	73.9	80.8	88.5	109	113	114	115
氟化镁	MnF_2			1.06		0.67	0.44			0.48
硝酸锰	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	102	118	139	206					
草酸锰	MnC_2O_4	0.020	0.024	0.028	0.033					
硫酸锰	MnSO_4	52.9	59.7	62.9	62.9	60.0	53.6	45.6	40.9	35.3
溴化汞(Ⅱ)	HgBr_2	0.30	0.40	0.56	0.66	0.91	1.68	2.77		4.9
氯化汞	HgCl_2	3.63	4.82	6.57	8.34	10.2	16.3	30.0		61.2
高氯酸汞	$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$	282	325	367	407	455	499	541		580
三氧化钼	MoO_3			0.134	0.285	0.454	1.08	1.74		
溴酸钕	$\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3$	43.9	59.2	75.6	95.2	116				
氯化钕	NdCl_3		96.7	98.0	99.6	102	105			
硝酸钕	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	127	133	142	145	159	211			
硫酸钕	$\text{Nd}_2(\text{SeO}_4)_3$	46.2	44.6	41.8	39.9	39.9	43.9	7.0	3.3	
硫酸钕	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$	13.0	9.7	7.1	5.3	4.1	2.8	2.2	1.2	
溴化铈	NiBr_2	113	122	131	138	144	153	154		155
氯酸铈	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$	111	120	133	155	181	221	308		
氯化铈	NiCl_2	53.4	56.3	60.8	70.6	73.2	81.2	86.6	2.59	87.6
氟化铈	NiF_2		2.55	2.56	1.15		2.56		1.00	
碘酸铈	$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$						1.06			

续表

物 质	分 子 式	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃
四水合磷酸镍	$\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.74		1.09	1.43					
碘化镍	NiI_2	124	135	148	161	174	184	187	188	
硝酸镍	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	79.2		94.2	105	119	158	187	188	
高氯酸镍	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$	105	107	110	113	117				
六水合硫酸镍	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(浅蓝) (绿)		40.1	43.6	47.6				
七水合硫酸镍	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	26.2	32.4	44.4	46.6	49.2	55.6	64.5	70.1	76.7
四氧化锇	OsO_4	5.26	5.75	6.43						
草酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	3.54	6.08	9.52	14.23	21.52	44.32	84.5		
乙酸钾	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	216	233	256	283	324	350	381	398	
硫酸铝钾	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	3.00	3.99	5.90	8.39	11.7	24.8	71.0	109	106
叠氮钾	KN_3	41.4	46.2	50.8	55.8	61.0				
苯甲酸钾	$\text{KC}_7\text{H}_5\text{O}_2$		65.8	70.7	76.7	82.1				
溴酸钾	KBrO_3	3.09	4.72	6.91	9.64	13.1	22.7	34.1		49.9
溴化钾	KBr	53.6	59.5	65.3	70.7	75.4	85.5	94.9	99.2	104
溴化镉钾	K_2CdBr_4	116	133	150	170	191	233	276	298	325
氯化镉钾	K_2CdCl_4	26.6	32.3	38.9	45.6	53.1	67.5	83.5		101
碳酸钾	K_2CO_3	105	108	111	114	117	127	140	148	156
氯酸钾	KClO_3	3.3	5.2	7.3	10.1	13.9	23.8	37.6	46.0	56.3
氯化钾	KCl	28.0	31.2	34.2	37.2	40.1	45.8	51.3	53.9	56.3
氯金酸钾(Ⅲ)	KAuCl_4		38.3	61.8	94.9	145	405			
氯铂酸钾(Ⅳ)	K_2PtCl_6	0.48	0.60	0.78	1.00	1.36	2.45	3.71		5.03
铬酸钾	K_2CrO_4	56.3	60.0	63.7	66.7	67.8	70.1		74.5	
柠檬酸钾	$\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$		153	172	194					
硫酸钴钾(Ⅱ)	$\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$	8.5	11.7	15.5	19.3	23.3	32.5	47.7		
硫酸铜钾(Ⅱ)	$\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$	5.1	7.2	10.0	13.6	18.2				
四氯合铂酸钾	$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$	11.6	19.8	33.9	52.0	78.3	139	177	194	
重铬酸钾	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	4.7	7.0	12.3	18.1	26.3	45.6	73.0		
磷酸二氢钾	KH_2PO_4	14.8	18.3	22.6	28.0	33.5	50.2	70.4	83.5	
连二硫酸钾	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$	2.6	4.2	6.6	9.3					
铁氰化钾	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	30.2	38	46	53	59.3	70			91

续表

物 质	分 子 式	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃
亚铁氰化钾	$K_4Fe(CN)_6$	14.3	21.1	28.2	35.1	41.4	54.8	66.9	71.5	74.2
氟化钾	KF	44.7	53.5	94.9	108	138	142	150		
氟锆酸钾	K_2ZrF_6	0.25	0.36	0.50	0.66	0.96				
氟硅酸钾	K_2SiF_6	0.077	0.102	0.151	0.202	0.253				
氟钛酸钾	K_2TiF_6	0.55	0.91	1.28						
甲酸钾	KCHO ₂		313	337	361	398	471	580	658	
碳酸氢钾	KHCO ₃	22.5	27.4	33.7	39.9	47.5	65.6			
氟化氢钾	KHF ₂	24.5	30.1	39.2	46.8	56.5	78.8	114		
硒酸三氢钾	$KH_3(SeO_3)_2$	115	162	215	300	408	900			
硫酸氢钾	KHSO ₄	36.2		48.6	54.3	61.0	76.4	96.1		122
酒石酸氢钾	$KC_4H_5O_6$	0.231	0.358	0.523	0.762					
氢氧化钾	KOH	95.7	103	112	126	134	154			178
碘酸钾	KIO ₃	4.60	6.27	8.08	10.3	12.6	18.3	24.8		32.3
碘化钾	KI	128	136	144	153	162	176	192	198	206
硫酸亚铁钾	$K_2Fe(SO_4)_2$	19.6	24.5	32.1	39.1	44.9	57.2			
硫酸镁钾	$K_2Mg(SO_4)_2$	14.0	19.5	25.0	30.4	36.6	50.2	63.4		
硫酸镍钾	$K_2Ni(SO_4)_2$	3.37	4.50	5.94	7.72	9.85	15.4	23.0	27.8	33.4
硝酸钾	KNO ₃	13.9	21.2	31.6	45.3	61.3	106	167	203	245
亚硝酸钾	KNO ₂	279	292	306	320	329	348	376	390	410
草酸钾	$K_2C_2O_4$	25.5	31.9	36.4	39.9	43.8	53.2	63.6	69.2	75.3
高氯酸钾	KClO ₄	0.76	1.06	1.68	2.56	3.73	7.3	13.4	17.7	22.3
高碘酸钾	KIO ₄	0.17	0.28	0.42	0.65	1.0	2.1	4.4		
高锰酸钾	KMnO ₄	2.83	4.31	6.34	9.03	12.6	22.1			
过二硫酸钾	$K_2S_2O_8$	1.65	2.67	4.70	7.75	11.0				
高铈酸钾	KReO ₄	0.34	0.63	0.99	1.47	2.2	4.58	8.7		
磷酸钾	K ₃ PO ₄		81.5	92.3	108	133				
水杨酸钾	$KC_7H_5O_3$	21.2	32.4	47.1	61.3	78.6	116	156		
硒酸钾	K ₂ SeO ₄	107	109	111	113	115	119	121		122
亚硒酸钾	K ₂ SeO ₃	169	186	203	217	217	220		22.9	217
硫酸钾	K ₂ SO ₄	7.4	9.3	11.1	13.0	14.8	18.2	21.4		24.1
亚硫酸钾	K ₂ SO ₃	106		106	107	107	108			112

续表

物 质	分 子 式	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃
钨酸钾	K_2TeO_4	8.8	320	27.5	50.4	315		381		
硫代钨酸钾(V)	K_3SbS_4	306			302					
硫氰酸钾	KSCN	177	198	224	255	289	372	492	571	675
硫代硫酸钾	$K_2S_2O_7$	96		155	175	205	238	293	312	
六水合硫酸铈钾	$K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	13.0	18.9	25.9	35.0	44.9	72.1			
溴酸铈	$Pr(BrO_3)_3$	55.9	73.0	91.8	114	144				
硝酸铈	$Pr(NO_3)_3$			112	162	178				
硝酸铈	$Pr_2(S_2O_8)_3$	36.2			32.4	31.2	30.4	5.43	3.6	
硫酸铈	$Pr_2(SO_4)_3$	19.8	15.6	12.6	9.89	2.56	5.04	3.5	1.1	0.91
硫酸铝铈	$Rb_2Al_3(SO_4)_4$	0.72	1.05	1.50	2.20	3.25	7.40	21.6		
溴酸铈	$RbBrO_3$				3.6	5.1				
溴化铈	RbBr	90	99	108	119	132	158			
氯酸铈	$RbClO_3$	2.1	3.4	5.4	8.0	11.6	22	38	49	63
氯化铈	RbCl	77	84	91	98	104	115	127	133	143
氯金酸铈(III)	$RbAuCl_4$		4.8	9.9	15.5	21.5	36.2	54.6	65.8	79.2
氯铂酸铈(IV)	Rb_2PtCl_6	0.014	0.020	0.028	0.040	0.056	0.090	0.182	0.247	0.333
铬酸铈	Rb_2CrO_4	62.0	67.5	73.6	78.9	85.6	95.7			
硫酸铈铈	$Rb_2Co(SO_4)_2$	5.10	7.47	10.8	14.5	18.2	30.2	44.9	55.0	70.1
重铬酸铈	$Rb_2Cr_2O_7$			5.9	10.0	15.2	32.3			
甲酸铈	$RbC_2H_3O_2$			5.8	9.5	14.8	32.4			
十二水合硫酸铁铈	$RbFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	443		554	614	694	900			
硝酸铈	$RbNO_3$	8.0		20	35	52				
高氯酸铈	$RbClO_4$	33.0		52.9	81.2	117	200	310	374	452
水杨酸铈	$RbC_7H_5O_3$	1.09	1.19	1.55	2.20	3.26	6.27	11.0	15.5	22.0
硫酸铈	Rb_2SO_4	187	212	238	268	288	324	374	452	
溴酸铈	$Sm(BrO_3)_3$	37.5	42.6	48.1	53.6	58.5	67.5	75.1	78.6	81.8
溴化铈	$SmCl_3$	34.2	47.6	62.5	79.0	98.5				
硝酸铈	H_2SeO_4	426		567	1328	96.9				
业硝酸	H_2SeO_3	90.1	122.2	166.7	235.6	344.4	383.1	383.1	385.4	
二氧化硒	SeO_2	222	257	291	335	440				

续表

物 质	分 子 式	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃
乙酸银	$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	0.73	0.89	1.05	1.23	1.43	1.93	2.59		
溴酸银	AgBrO_3		0.11	0.16	0.23	0.32	0.57	0.94	1.33	
氯酸银	AgClO_3		10.4	15.3	20.9	26.8				
氟化银	AgF	85.9	120	172	190	203				
硝酸银	AgNO_3	122	167	216	265	311	440	585	652	733
亚硝酸银	AgNO_2	0.16	0.22	0.34	0.51	0.73	1.39			
高氯酸银	AgClO_4	455	484	525	594	635				793
氨基磺酸银	AgNH_2SO_3	2.30	4.82	7.53	10.3	15.3	28.5			
硫酸银	Ag_2SO_4	0.57	0.70	0.80	0.89	0.98	1.15	1.30	1.36	1.41
乙酸钠	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	36.2	40.8	46.4	54.6	65.6	139	153	161	170
硫酸铝钠	$\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4$	37.4	39.3	39.7	41.7	43.8				
叠氮钠	NaN_3	38.9	39.9	40.8						55.3
苯甲酸钠	$\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$	62.6	62.8	62.8	62.9	63.1	64.5	68.6	70.6	73.3
硼酸钠(5-)	$\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}$	6.4	8.6	12.0	16.4	22.0	37.9	63.4	83.5	108
硼酸钠(4-)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1.11	1.60	2.56	3.86	6.67	19.0	31.4	41.0	52.5
溴酸钠	NaBrO_3	24.2	30.3	36.4	42.6	48.8	62.6	75.7		90.8
溴化钠	NaBr	80.2	85.2	90.8	98.4	107	118	120	121	121
碳酸钠	Na_2CO_3	7.00	12.5	21.5	39.7	49.0	46.0	43.9	43.9	
氯酸钠	NaClO_3	79.6	87.6	95.9	105	115	137	167	184	204
氯化钠	NaCl	35.7	35.8	35.9	36.1	36.4	37.1	38.0	38.5	39.2
氯金酸钠(Ⅲ)	NaAuCl_4		139	151	178	227	900			
氯铱酸钠(Ⅳ)	Na_2IrCl_6		31.6	39.3	56.2	96.1	192	279		
铬酸钠	Na_2CrO_4	31.7	50.1	84.0	88.0	96.0	115	125		126
氰化钠	NaCN	40.8	48.1	58.7	71.2					
重铬酸钠	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	163	172	183	198	215	269	376	405	415
二乙基巴比土酸钠	$\text{NaC}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3$		12.7	21.5	24.7				48.0	
正磷酸二氢钠	NaH_2PO_4	56.5	69.8	86.9	107	133	172	211	234	
焦磷酸二氢钠	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	4.47	6.95	12.0	17.1	18.4				
连二亚硫酸钠	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	6.3	11.1	15.1	19.6	24.7	36.1	49.3	56.3	64.7
十二烷基磺酸钠	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3$			0.13	0.25	6.54				
十二烷基钠	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2$				4.58	22.7	105	170		

续表

物 质	分 子 式	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃
乙二胺四乙酸(Y) ⁻	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10.6		11.1	12.8	14.2	17.0	22.2	24.3	27.0 ^{98N}
亚铁氰化钠	$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	11.2	14.8	18.8	23.8	29.9	43.7	62.1		
氟化钠	NaF	3.66		4.06	4.22	4.40	4.68	4.89		5.08
氟硼酸钠	Na_2BF_4	1.33		1.44		1.92	2.24	2.62	2.73	
氟锑酸钠	Na_2SbF_6	1.52	1.68		2.25	2.83		3.36		
氟硅酸钠	Na_2SiF_6	4.35	5.7	7.2	8.6	10.3	14.3	18.7	21.5	24.5
甲酸钠	NaCHO_2	43.9	62.5	81.2	102	108	122	138	147	160
锆酸钠	Na_2ZrO_3	14.4	18.8	23.8	28.7	37.2	65.0	116		
砷酸氢钠	Na_2HASO_4	5.9	13.0	33.9	49.3	69.5	144	186	188	198
碳酸氢钠	NaHCO_3	7.0	8.1	9.6	11.1	12.7	16.0			
磷酸氢钠	Na_2HPO_4	1.68	3.53	7.83	22.0	55.3	82.8	92.3	102	104
亚磷酸氢钠	Na_2HPO_3	418	424	429	566					
丁二酸钠	$\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_4$	17.5	25.3	34.8	47.7	61.6	74.5	90.1		
氢氧化钠	NaOH		98	109	119	129	174			
六羟合锡酸钠	$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	46.0		43.7	42.7	38.9				
次氯酸钠	NaClO	29.4	36.4	53.4	100	110				
碘酸钠	NaIO_3	2.48	4.59	8.08	10.7	13.3	19.8	26.6	29.5	33.0
碘化钠	NaI	159	167	178	191	205	257	295		302
钼酸钠	Na_2MoO_4	44.1	64.7	65.3	66.9	68.6	71.8			
硝酸钠	NaNO_3	73.0	80.8	87.6	94.9	102	122	148		180
亚硝酸钠	NaNO_2	71.2	75.1	80.8	87.6	94.9	111	133		160
草酸钠	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	2.69	3.05	3.41	3.81	4.18	4.93	5.71		6.50
高氯酸钠	NaClO_4	167	183	201	222	245	288	306		329
高碘酸钠	NaIO_4	1.83	5.6	10.3	19.9	30.4				
磷酸钠	Na_3PO_4	4.5	8.2	12.1	16.3	20.2	29.9	60.0	68.1	77.0
酒石酸钾钠	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	31.9	46.6	67.8	102					
水杨酸钠	$\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$		44.7	95.3	111	117	130	144		
硒酸钠	Na_2SeO_4	13.3	25.2	26.9	77.0	81.8	78.6	74.8	73.0	72.7
亚硒酸钠	Na_2SeO_3	78.6	81.2	86.2	94.2	96.5	91.6	86.6	84.5	82.5
硫酸钠	Na_2SO_4	4.9	9.1	19.5	40.8	48.8	45.3	43.7	42.7	42.5

续表

物 质	分 子 式	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃
七水合硫酸钠	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	19.5	30.0	44.1						
硫化钠	Na_2S	9.6	12.1	15.7	20.5	26.6	39.1	55.0	65.3	
亚硫酸钠	Na_2SO_3	14.4	19.5	26.3	35.5	37.2	32.6	29.4	27.9	
硫代锡酸钠	Na_2SbS_4	13.4	20.0	27.9	37.2	49.3	53.8	88.3		
硫氰酸钠	NaSCN		111	134	164	176	192	210	218	
五水合硫代硫酸钠	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50.2	59.7	70.1	83.2	104				
钨酸钠	Na_2WO_4	71.5		73.0		77.6		90.8		97.2
钼酸钠	NaVO_2			19.3	22.5	26.3	33.0	40.8		
乙酸铯	$\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	37.0	42.9	41.1	39.5	38.3	36.8	36.1	39.2	36.4
溴化铯	SrBr_2	85.6	93.4	102	112	123	150	182		223
氯化铯	SrCl_2	43.5	47.7	52.9	58.7	65.3	81.8	90.5		101
铬酸钠	SrCrO_4		0.085	0.090				0.058		
氟化铯	SrF_2	0.0113		0.0117	0.0119					
甲酸铯	$\text{Sr}(\text{CHO}_2)_2$	9.1	10.6	12.7	15.2	17.8	25.0	31.9	32.9	34.4
氢氧化铯	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	0.91	1.25	1.77	2.64	3.95	8.42	20.2	44.5	91.2
碘化铯	SrI_2	165		178		192	218	270	365	383
硝酸铯	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	39.5	52.9	69.5	88.7	89.4	93.4	96.9	98.4	
亚硝酸铯	$\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$			65	72	79	97	130	134	
氧化铯	SrO				1.03	1.05	3.40	9.15	13.13	12.15
硫酸铯	SrSO_4	0.0113	0.0129	0.0132	0.0138	0.0141	0.0131	0.0116	0.0115	
氨基磺酸	$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$	14.7	18.6	21.3	26.1	29.5	37.1	47.1		
碲酸	H_2TeO_4	16.2	33.8	41.6	50.0	57.2	77.5	106		155
九水合溴酸铯	$\text{Tb}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	66.4	89.7	117	152	198				
叠氮铯	TiN_3	0.171	0.236	0.364						
溴化铯	TlBr	0.022	0.032	0.048	0.068	0.097	0.177			
碳酸铯	Ti_2CO_3			5.3			12.2	36.6		27.2
氟酸铯	TlClO_3	2.00		3.92		12.7 ^{50℃}				57.3
氯化铯	TlCl	0.21	0.25	0.33	0.42	0.52	0.80	1.20		1.80
氢氧化铯	TlOH	25.4	29.6	35.0	40.4	49.4	73.3	106	126	150
碘化铯	TlI	0.002		0.006		0.015	0.035	0.070		0.120

续表

物 质	分 子 式	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	60℃	80℃	90℃	100℃
硝酸铊	TlNO ₃	3.90	6.22	9.55	14.3	21.0	46.1	110	200	414
亚硝酸铊	TlNO ₂	17.9	28.9	40.3	53.2	83.6	216	1150	750	
高氯酸铊	TlClO ₄	6.00	8.04	13.1	19.7	28.3	50.8	81.5		
苦味酸铊	TlOC ₆ H ₂ (NO ₂) ₃	0.135		0.40	0.57	0.83	1.73			
硒酸铊	Tl ₂ SeO ₄		2.17	2.80				8.50		10.8
硫酸铊	Tl ₂ SO ₄	2.73	3.70	4.87	6.16	7.53	11.0	14.6	16.5	18.4
硝酸铊	Tl(NO ₃) ₄	186	187	191						
四水合硫酸铊	Tl(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O					4.04	1.63			
九水合硫酸铊	Tl(SO ₄) ₂ ·9H ₂ O	0.74	0.99	1.38	1.99	3.00				
碘化锡(II)	SnI ₂			0.99	1.17	1.42	2.11	3.04	3.58	4.20
四水合硫酸铈	U(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O				10.1	9.0	7.7			
八水合硫酸铈	U(SO ₄) ₂ ·8H ₂ O			11.9	17.9	29.2	55.8			
硝酸双氧铈	UO ₂ (NO ₃) ₂	98	107	122	141	167	317	388	426	474
草酸双氧铈	UO ₂ C ₂ O ₄		0.45	0.50	0.61	0.80	1.22	1.94		3.16
硫酸铈	Yb ₂ (SO ₄) ₃	44.2	37.5		22.2	17.2	10.4	6.4	5.8	4.7
溴化钇	YBr ₃	63.9		75.1		87.3	101	116	123	
氯化钇	YCl ₃	77.3	78.1	78.8	79.6	80.8				
硝酸钇	Y(NO ₃) ₃	93.1	106	123	143	163	200			
硫酸钇	Y ₂ (SO ₄) ₃	8.05	7.67	7.30	6.78	6.09	4.44	2.89	2.2	
溴化铈	ZnBr ₂	389		446	528	591	618	645		672
氯化铈	Zn(ClO ₃) ₂	145	152	200	209	223				
氯化铈	ZnCl ₂	342	363	395	437	452	488	541		614
甲酸铈	Zn(CHO ₂) ₂	3.70	4.30	5.20	6.10	7.40	11.8	21.2	28.8	38.0
碘化铈	ZnI ₂	430		432			467	490		510
硝酸铈	Zn(NO ₃) ₂	98			138	211				
硫酸铈(正交)	ZnSO ₄	41.6	47.2	53.8	61.3	70.5	75.4	71.1		60.5
硫酸铈(单斜)			54.4	60.0	65.5					
酒石酸铈	ZnC ₄ H ₄ O ₆			0.022	0.041	0.060	0.104	0.059		

* 或称为二氨乙二胺四乙酸(Na₃H₂EDTA·2H₂O)。

19.4.3 熔点、沸点和相转变温度数据

表 19.4.3.1 常见气体的固化和液化温度数据

 T_m : 固化温度, T_B : 液化温度

化学式	名称	T_m, K	T_B, K	化学式	名称	T_m, K	T_B, K
$p-H_2$	氢	13.84	20.26	CO_2	二氧化碳	217.0	
He	氦	3.5	4.216	H_2S	硫化氢	187.63	212.82
N_2	氮	63.15	77.34	HF	氟化氢	109.09	293.1
O_2	氧	54.40	90.19	HCl	氯化氢	159.05	118.11
F_2	氟	55.20	85.24	HI	碘化氢	222.36	237.80
Cl_2	氯	172.16	239.10	CS_2	二硫化碳	161.1	319.41
Br_2	溴	265.9	298.15	SO_2	二氧化硫	197.68	263.14
Nc	氮	24.57	27.1	SO_3	三氧化硫	335.4	316.5
Ar	氩	83.85	87.29	$SiCl_4$	四氯化硅	205	330.2
Kr	氪	115.95	119.93	SiF_4	四氟化硅	182.9	
Xe	氙	161.3	165.1	SiH_4	硅烷	88.5	161.8
CH_4	甲烷	90.68	111.67	NH_3	氨	195.4	240
CO	一氧化碳	68.10	81.66	PH_3	磷化氢	139.38	185.42

表 19.4.3.2 单质和无机化合物的熔点和沸点

化学式	名称	熔点, $^{\circ}C$	沸点, $^{\circ}C$	化学式	名称	熔点, $^{\circ}C$	沸点, $^{\circ}C$
Ag	银	961.93	2212	Sb	锑	630.74	1750
Al	铝	660.37	2467	Si	硅	1410	2355
As	砷	817 ^{2.64MPa}	613 升华	Sn	锡	231.89	2260
Au	金	1064.43	3080	Zn	锌	419.58	907
B	硼	2300	2550	AgBr	溴化银	432	>1300 分解
Ba	钡	725	1640	AgCl	氯化银	455	1550
Bi	铋	271.3	1560 \pm 5	AgI ₂	碘化银	558	1506
Br ₂	溴	-7.2	58.78	AgNO ₃	硝酸银	212	444 分解
C(金刚石)	碳	>3560	4827*	Ag ₂ CO ₃	碳酸银	218(分解)	
C(石墨)	碳	3652(升华)	4827*	Ag ₂ O	氧化银	230(分解)	
Ca- α	钙	839 \pm 2	1484	Al ₂ O ₃	三氧化二铝	2072	2980
Cd	镉	320.9	765	B ₂ O ₃	三氧化二硼	450 \pm 2	1860
Cl ₂	氯	-100.98	-34.6	BCl ₃	三氯化硼	-107.3	12.5
Co	钴	1495	2870	BF ₃	三氟化硼	-1267	-99.8
Cr	铬	1857 \pm 20	2672	BaCl ₂	氯化钡	963	1560
Cu	铜	1083.4 \pm 0.2	2567	BaCO ₃	碳酸钡	1740	
F ₂	氟	-219.62	-188.14	BaC ₂ O ₄	草酸钡	400(分解)	
Fe	铁	1535	2750	Ba(NO ₃) ₂	硝酸钡	592	
I ₂	碘	113.5	184.35	BaO	氧化钡	1918	2000
K	钾	63.25	760	BaS	硫化钡	1200	
Mg	镁	648.8	1107	Bi ₂ O ₃	三氧化二铋	825 \pm 3	1890(?)
Mn	锰	1244 \pm 3	1962	CO	一氧化碳	-199	-191.5
N ₂	氮	-209.86	-195.8	CO ₂	二氧化碳	-56.6 ^{0.527MPa}	-78.5 升华
Ni	镍	1455	2730	COCl ₂	光气	-104	8.3
O ₂	氧	-218.4	-182.962	CaC ₂	碳化钙	25~447	2300
P ₄	磷(红)	590 ^{4.36MPa}	200(燃点)	CaCO ₃	碳酸钙	520	825 分解
P ₄	磷(白)	44.1	280	CaCl ₂	氯化钙	782	>1600
Pb	铅	327.502	1740	Ca(OH) ₂	氢氧化钙	-H ₂ O 580	
Pt	铂	1772	3827 \pm 100	Ca(NO ₃) ₂	硝酸钙	561	
S	硫	112.8	444.674	CaSO ₄	硫酸钙	1450(单斜)	1193 从正交转化为单斜

续表

化 学 式	名 称	熔点,℃	沸点,℃	化 学 式	名 称	熔点,℃	沸点,℃
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	磷酸钙	975		MgCO_3	碳酸镁	350(分解)	- CO_2 900
CdO	氧化镉	>1500	1559(升华)	MgCl_2	氯化镁	714	1412
CoCl_2	氯化钴	724	1049	MgSO_4	硫酸镁	1124(分解)	
Cr_2O_3	三氧化二铬	2266 ± 25	4000	MnO_2	二氧化锰	- 535	
CuCl	氯化亚铜	430	1490	NH_3	氨	77.7	- 33.35
CuCl_2	氯化铜	620	993(分解成 CuCl)	NH_4Cl	氯化铵	340(升华)	520
CuO	氧化铜	1326		NH_4NO_3	硝酸铵	169.6	210
CuSO_4	硫酸铜		650(分解成 CuO)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	硫酸铵	235(分解)	
Cu_2O	氧化亚铜	1235	1800	NO	一氧化氮	- 163.6	- 151.8
FeO	氧化亚铁	1369 ± 1		N_2O	一氧化二氮	- 90.8	- 88.5
Fe_2O_3	三氧化二铁	1565		N_2O_5	五氧化二氮	30	47(分解)
HBr	溴化氢	- 88.5	- 67.0	N_2O_4	四氧化二氮	- 11.20	21.2
HCN	氰化氢	- 14	26	NaCl	氯化钠	801	1413
HCl	氯化氢	- 114.8	- 84.9	NaBr	溴化钠	747	1390
HF	氟化氢	- 83.1	19.54	Na_2CO_3	碳酸钠	851	
HI	碘化氢	- 50.8	- 35.38 ^(0.405MPa)	NaHCO_3	碳酸氢钠	- CO_2 270	
HNO_3	硝酸	- 42	83	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	十水碳酸钠	32.5~34.5	- H_2O 33.5
H_2O	水	0.000	100.000	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	十水硫酸钠	32.38	- $10\text{H}_2\text{O}$ 100
H_2O_2	过氧化氢	- 0.41	150.2 ^(101325Pa)	NiCl_2	氯化镍	1001	973(升华)
$(\text{HPO}_3)_x$	偏磷酸	升华		NiO	氧化镍	1984	
H_3PO_3	亚磷酸	73.6	200(分解)	PbCl_2	三氯化磷	- 112	75.5 ^(99856Pa)
H_3PO_4	正磷酸	42.35	213(- $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)	PbCl_2	五氯化磷	166.8(分解)	162(升华)
H_2S	硫化氢	- 85.5	- 60.7	PbCl_2	氯化铅	501	950 ^(101.4kPa)
H_2SO_4	硫酸	10.36(100%) 3.0(98%)	330 ± 0.5(100%)	PbI_2	碘化铅	402	954
Hg_2Cl_2	氯化亚汞	400(升华)		PbCO_3	碳酸铅	315(分解)	
HgCl_2	氯化汞	276	302	PbO	氧化铅	886	
$\text{HgI}_2(\alpha)(\beta)$	碘化汞	127(转化) β 259	354	PbO_2	二氧化铅	290(分解)	
HgO	氧化汞	500(分解)		SO_2	二氧化硫	- 72.7	- 10
HgS	硫化汞	583.5(升华)		SO_3	三氧化硫	16.8	44.8
KBr	溴化钾	734	1435	SiO_2	二氧化硅	1723 ± 5	2230(2590)
KCl	氯化钾	770	1500(升华)	SnCl_2	二氯化锡	246	652
KClO_3	氯酸钾	356	400(分解)	SnCl_4	四氯化锡	- 33	114.1
KI	碘化钾	681	1330	SnO_2	二氧化锡	1630	1800~1900(升华)
KMnO_4	高锰酸钾	<240(分解)		SnS	硫化锡	882	1230
KOH	氢氧化钾	360.4 ± 0.7	1320~1324	ZnO	氧化锌	1975	
				ZnCl_2	氯化锌	283	732
				ZnI_2	碘化锌	446	624(分解)
				$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	七水硫酸锌	100	- $7\text{H}_2\text{O}$ 280

表 19.4.3.3 有机化合物的熔点和沸点

化 学 式	名 称	熔点,℃	沸点,℃
CH_4	甲烷	- 182	- 164
CH_3OH	甲醇	- 93.9	65.15
C_2H_2	乙炔	- 80.8	- 84
$(\text{CO}_2\text{H})_2$	乙二酸,草酸	189.5	157(升华)
CH_2CH_2	乙烯	- 169.15	- 103.71
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	环氧乙烷	- 111	13.5 ^(99.5kPa)
CH_3CHO	乙醛	- 121	20.8

续表

化 学 式	名 称	熔点,℃	沸点,℃
CH_3CONH_2	乙酰胺	82.3	221.2
C_2H_6	乙烷	-183.3	-88.63
CH_3OCH_3	甲醚	-138.5	-23
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	乙醇	-117.3	78.5
$\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	乙胺	-81	16.5
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1,2-乙二胺	8.5	116.5
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	丙烯腈	-83.5	77.5~9
$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	丙烯酸	13	141.6
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	丙烯	-185.25	-47.4
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \end{array}$	环丙烷	-127.6	-32.7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	丙醛	-81	48.8
CH_3COCH_3	丙酮	-95.35	56.2
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$	丙烯胺		58
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	丙烷	-189.69	-42.07
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	正丙醇	-126.5	97.4
$\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$	丙三醇(甘油)	20	290 分解
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$	1,2-丁二烯	-136.19	10.85
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1,3-丁二烯	-108.91	-4.41
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	乙酸乙酯	-83.6	77.06
$\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	1,4-二氯丁烷	-37.3	153.9
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHNOH}$	丁醛肟	-29.5	152 ^(95.3kPa)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHNO}_2\text{CH}_3$	2-硝基丁烷	-132	140
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	1-氯丁烷	-123.1	78.4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	丁烷	-138.4	-0.5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	正丁醇	-89.53	117.25
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	叔丁醇	25.5	82.2~3
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	乙醚	-116.2	34.51
$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	1,4-丁二醇	20.1	235
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	吡啶	-42	115.5
C_5H_{10}	环戊烷	-93.879	49.262
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	正戊烷	-130	36.1
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	正戊醇	-79	137.3 ^(99.7kPa)
$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$	邻-硝基氯苯	-33.5~35	246
$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{NH}_2$	2,4,6-三硝基苯胺	192~5	爆炸
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	邻-二氯苯	-17.0	180.5
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}(\text{OH})$	对-氯苯酚	43.2~3.7	219.75
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	硝基苯	5.7	210.8
C_6H_6	苯	5.5	80.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	苯酚	43	181.75
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	对-苯二酚	173~4	285 ^(9.74kPa)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	苯磺酸	65~6	
$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNH}_2$	邻-氯苯胺	-14	208.84
$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNH}_2$	对-氯苯胺	72.5	232
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	苯胺	-6.3	184.13
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$	己炔-[1]	-131.9	71.3
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	环己酮	-16.4	155.65
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_5$	乙酰乙酸乙酯	<-80	180.4
C_6H_{12}	环己烷	6.55	80.74
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$	己醛	-56	128
C_6H_{14}	正己烷	95	69
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	苯甲酸	122.4	249
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	苯氯甲烷	-39	179.3

续表

化 学 式	名 称	熔点,℃	沸点,℃
$C_6H_5CH_3$	甲苯	-95	110.6
$C_6H_5CH_2OH$	苯甲醇	-15.3	205.35
$C_6H_5C\equiv CH$	苯乙炔	-44.8	142~4
C_6H_8	环辛四烯	-4.68	140.56
$C_6H_5CH=CH_2$	苯乙烯	-30.63	145.2
$C_6H_5NHCOCH_3$	乙酰苯胺	114.3	304
$C_6H_5CH_2CH_3$	乙苯	-94.97	136.12
$C_6H_4(CH_3)_2$	邻-二甲苯	-25.18	144.4
$C_6H_3(CH_3)_2$	间-二甲苯	-47.87	139.1
$C_6H_4(CH_3)_2$	对-二甲苯	13.26	138.35
$(CH_3CH_2CH_2CO)_2O$	丁酸酐	-75	199.4~201.4
C_9H_7ON	8-羟基喹啉	75~6	266.6 ^(100.3kPa)
C_9H_7N	喹啉	-15.6	238.05
$C_6H_3(CH_3)_3$	1,3,5-三甲苯	-44.7	164.7
C_6H_{20}	壬烷	-51	150.8
$C_{10}H_8$	萘	80.55	218
$C_{10}H_8O$	β -萘酚	123.4	295
$(C_6H_5)_2$	联(二)苯	71	255.9
$(C_6H_5)_2O$	二苯醚	26.84	257.93
$(C_6H_5)_2NH$	二苯胺	54~5	302
$C_6H_5CO_2C_6H_5$	苯甲酸苯酯	71	314
$(C_6H_5)_2CH_2$	二苯甲烷	25.35	264.3
$(C_6H_5)_2CHOH$	二苯甲醇	69	297~8 ^(99.7kPa)
$(C_6H_4CH)_2$	蒽	216.2~216.4	340
$(C_6H_4CH)_2$	菲	101	340
$(C_6H_5CO)_2O$	苯甲酸酐	42~3	360
$C_6H_5CO_2CH_2C_6H_5$	苯甲酸苯甲酯	21	323~4
$(C_6H_5)_3N$	三苯胺	127	365
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	硬脂酸	71.5~72	360 分解
$(C_6H_5)_3CH$	三苯甲烷	94(稳态)	358~9
$(C_6H_5)_3COH$	三苯甲醇	164.2	380
$C_{20}H_{14}O_4$	酞酐	262~3	

注：1. 熔点和沸点是指压力为 101324.72Pa 时的熔化温度或沸腾温度。均采用摄氏温标℃。

2. 表列化合物按分子式大小，即主要根据分子式中碳原子数目排列。在碳原子数相同的情况下，以氢原子数目的多少为序，依次为氧、硫、氮、氟、氯、溴、碘等。

3. 标有“60~70 分解”者，表示在此温度下该物质熔化或沸腾，并伴随分解。标有“>150 分解”者，表示该物质超过此温度即发生分解；标有“215 爆炸者”，表示该物质达此温度即发生爆炸；在沸点栏内，数字右上角所标数字为帕斯卡，所标沸点系在此压力下的沸点。

表 19.4.3.4 物质的相转变温度

化 学 式	名 称	体 系	$t_m, ^\circ C$
AgI	碘化银	$AgI(\alpha, \text{六方}) \rightleftharpoons AgI(\beta, \text{立方})$	146
$AgHgI_4$	碘化银(I)汞(II)	$AgHgI_4(\alpha, \text{四方}) \rightleftharpoons AgHgI_4(\beta, \text{立方})$	50.7
$BaCO_3$	碳酸钡	$BaCl_2(\beta) \rightleftharpoons BaCO_3(\alpha, \text{六方})$	982
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	二水氯化钡	$BaCl_2 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons BaCl_2 + 2H_2O$	113
$BaCl_2$	氯化钡	$BaCl_2(\text{单斜}) \rightleftharpoons BaCl_2(\text{立方})$	962
H_3BO_3	硼酸	$H_3BO_3 \rightleftharpoons HBO_2 + H_2O$	169 ± 1
$CaSO_4$	硫酸钙	$CaSO_4(\text{六方}) \rightleftharpoons CaSO_4(\text{斜方})$	>200

续表

化 学 式	名 称	体 系	$t_m, ^\circ\text{C}$
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	半水合硫酸钙	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	163
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	二水合硫酸钙	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	128
$\text{CeSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	八水硫酸铈	$\text{CeSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	630
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	六水氯化钴(II)	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	110
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	氯化二氨合钴(II)	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3(\beta) \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3(\alpha)$	210(在 NH_3 中)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	二水氯化铜(II)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	100
Cu_2HgI_4	碘化铜(I)汞(II)	$\text{Cu}_2\text{HgI}_4(\alpha, \text{四方}) \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{HgI}_4(\beta, \text{立方})$	67
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	五水硫酸铜	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	110
		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	150
CsCl^*	氯化铯	$\text{CsCl 结构} \rightleftharpoons \text{NaCl 结构}$	445
Fe^*	铁	$\text{Fe}(\alpha, \text{体心立方}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\gamma, \text{面心立方})$	906
		$\text{Fe}(\gamma, \text{面心立方}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\delta, \text{体心立方})$	1401
$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	五水硫酸亚铁	$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	300
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	七水硫酸亚铁	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	300
HgI_2	碘化汞	$\text{HgI}_2(\text{四方}) \rightleftharpoons \text{HgI}_2(\text{斜方})$	127
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	三水亚铁氰化钾	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$	70
$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	三水硝酸锂	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{LiNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	61.1
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	七水硫酸镁	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	200
$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	四水氯化镁	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	198
$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	七水硫酸锰	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	280
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	六水硫酸镍	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\alpha, \text{四方}) \rightleftharpoons \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\beta, \text{单斜})$	53.3
		$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	103
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	十水四硼酸钠	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$	320
$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	二水溴化钠	$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$	51
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	十二水磷酸钠	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	十二水磷酸氢钠	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	水合磷酸二氢钠	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	十水硫酸钠	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	七水硫酸钠	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	24.4
$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	七水亚硫酸钠	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$	150
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	五水硫代硫酸钠	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	四水对硝基苯酸钠	$\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	120
NH_4Cl^*	氯化铵	$\text{NH}_4\text{Cl}(\alpha, \text{CsCl 结构}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\beta, \text{NaCl 结构})$	184
$\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	二水合氢氧化铂(II)	$\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	100
S^*	硫	$\text{S}(\alpha, \text{菱形}) \rightleftharpoons \text{S}(\beta, \text{单斜})$	95.6
Se	硒	$\text{Se}(\text{无定形}) \rightleftharpoons \text{Se}(\text{六方})$	60~80
Sn^*	锡	$\text{Sn}(\alpha, \text{灰}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\beta, \text{白})$	13.22
$\text{ThSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	九水硫酸钍	$\text{ThSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ThSO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$	400
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	七水硫酸锌	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	280
$\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	二水硫酸锌	$\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	100

* 异构体的混合物。

表 19.4.3.5 按沸点顺序排列的有机溶剂

名 称	沸点(101325Pa) $^\circ\text{C}$	名 称	沸点(101325Pa) $^\circ\text{C}$
氯乙烷	13	氧化丙烯	35
环氧乙烷	14	正戊烷	36.1
吡啶	31~32	溴乙烷	38.4
甲酸甲酯	32	二氟甲烷	40
二乙醚	34.6	甲醛缩二甲醇	42.3

续表

名 称	沸点(101325Pa) ℃	名 称	沸点(101325Pa) ℃
二硫化碳	46.3	二乙基酮	101.7
甲酸乙酯	54	叔戊醇	102
丙酮	56.5	乙醛缩二乙醇	102.2
乙酸甲酯	57.1	甲酸正丁酯	106.9
二氯乙烷	57.3	异丁醇	107~108
二氯乙烯 ^①	59~61	二溴乙烯 ^①	110
石油英(低沸点)	60~120	甲苯	110.6
三氯甲烷	61.2	乙酸仲丁酯	112~113
甲醇	64.7	1,1,2-三氯乙烷	113.5
四氢呋喃	65~66	硝基乙烷	114.8
二异丙基醚	68.5~69.0	吡啶	115~116
正己烷	68.7	3-戊醇	115.6
异丁基氯	68.9	3-氯-1,2-环氧丙烷	117
1,1,1-三氯乙烷	74.1	正丁醇	117
二氧戊环	75~76	乙酸异丁酯	118
四氯化碳	76.8	甲基异丁基酮	118
乙酸乙酯	77.1	乙酸	118.1
正丁基氯	77.9	丙二醇-甲基醚	119
乙醇	78.4	正丁酸乙酯	120~121
甲基乙基酮	79.6	2-硝基丙烷	120.3
2-甲基四氢呋喃	80.0	异戊基溴	120.4
苯	80.1	四氯乙烯	120.8
环己烷	80.7	二异丙基酮	123.7
甲酸正丙酯	81.3	乙二醇二乙醚	124
乙腈	82	(二乙基溶剂剂)	
异丙醇	82.5	乙二醇-甲基醚	124~125
叔丁醇	82.9	(甲基溶剂剂)	
环己烯	83.3	正辛烷	125.7
氯化乙烯	83.7	碳酸二乙酯	126
噻吩	84	乙酸正丁酯	126
三氯乙烯	87.2	1-氯代 2-丙醇	127
乙酸异丙酯	88.4	2-氯乙醇	128.8
异丁基溴	91.5	异丙亚基丙酮	130.1
2,5-二甲基呋喃	93~94	溴化乙烯	131.5
氯甲酸乙酯	94~95	1-硝基丙烷	131.6
丙烯醇	96.6	2-甲基-4-戊醇	131.8
1,2-二氯丙烷	96.8	异丁基甲醇	132.0
正丙醇	97.8	氯苯	132.1
正庚烷	98.4	二甲苯 ^①	133
丙酸乙酯	99.1	环己胺	134
仲丁醇	99.5	乙二醇-乙基醚	135.1
异戊基氯	99.7	(溶剂剂)	
石油英(高沸点)	100~150	乙苯	136.2
甲酸	100.8	正戊醇	138
甲基环己烷	100.9	乙酸酐	139.6
1,4-二噁烷	101.1	二异丙基甲醇	140
硝基甲烷	101.5	乙酰丙酮	140.5
乙酸正丙酯	101.6	乙酸异戊酯	142

续表

名 称	沸 点(101325Pa) ℃	名 称	沸 点(101325Pa) ℃
二正丁基醚	142.4	2-辛醇	179~180
乙二醇一异丙基醚	144	乙酰乙酸乙酯	180
一甲基乙二醇乙酸酯	144.5	乙二醇一异戊醚	181
(甲基溶纤剂乙酸酯)		苯酚	181.4
乙炔化四氯	146.3	2-乙基-2-己醇	184
2-甲基-1-戊醇	148	苯胺	184.4
3-羟甲基戊烷	148.9	草酸二乙酯	186
乙酸正戊酯	149	二甘醇二乙醚	188
乙基正丁基醚	149~150	α -丙二醇	188~189
三溴甲烷	150.5	乙基苯基醚	190
正壬烷	150.8	乙二醇二乙酸酯	190.5
甲基正戊基醚	151.5	苯基氰	190.7
异丙基苯	152.4	十氢化萘 [*]	191.7
苯甲醚	154~155	二甲基苯胺	193
乳酸乙酯	155	异戊酸异戊酯	194
环己酮	155~156	1-辛醇	194~195
庚醇-4	156	乙酰甲基丙酮	194.1
溴苯	156.2	二甘醇一甲基醚	194.2
一乙基乙二醇乙酸酯	156.5	二甘醇一乙醚(卡必醇)	195
1-己醇	157.2	乙二醇	197.4
1,2,3-三氯丙烷	158	苯甲酸甲酯	198~199
乙二醇一异丁基醚	158.8	丙二酸二乙酯	198.9
环己醇	160~161	邻甲苯胺	199.7
异戊基丙酸酯	160.2	二甘醇一乙醚	200.1
庚醇-2	160.4	对甲苯胺	200.3
糠醛	161.7	苯乙酮	203
五氯乙烷	162	乙二醇二丁基醚	203
二丙酮醇	167.9	甲基苯基甲醇	230.9
二异丁基醚	168.1	苯甲醇	204.7
乙酰乙酸甲酯 ^②	169~170	四氢化萘	206~207
糠醇	170	1,3-丁二醇	206.5
甲基邻甲苯基醚	171~172	γ -戊内酯	207~208
乙二醇一正丁基醚	171.2	乙二醇一甲基醚乙缩醛	207.2
苯乙醚	172	樟脑	209.1
二异戊基醚	173.4	二甘醇一甲基醚乙酸酯	209.1
正癸烷	174.0	邻氯苯胺	210.5
乙二醇二甲酸酯	174	硝基苯	210.9
乙酸环己酯	174~175	苯甲酸乙酯	211~212
2,6-二甲基-4-庚醇	174~175	异佛尔酮	215~216
α, α' -二氯乙醇	174.3	二甘醇一甲基醚乙酸盐	217.7
乙酸糠酯	175~177	萘	217.9
甲基对甲苯基醚	176	乙酰胺	222
桉树脑	176~177	水杨酸甲酯	222.2
甲基间甲苯基醚	177	马来酸二乙酯	225
对甲基异丙基苯	177.1	苯甲酸正丙酯	231
二氯乙基醚	178.5	硼酸三丁酯	231
正丁酸异戊酯	178.6	1-癸醇	232.9
邻二氯苯	179	苯乙腈	233~234

续表

名 称	沸点(101325Pa) ℃	名 称	沸点(101325Pa) ℃
喹啉	238	α -甘油一丁酸酯	269~271
乙二醇一苯基醚 (苯基溶剂剂)	244.7	肉桂酸乙酯	271
二甘醇	244.8	邻硝基苯甲醚	272~273
草酸二正丁酯	245.5	四甘醇二甲基醚	275.8
二甘醇一丁基醚乙酸酯	246.4	水杨酸异戊酯	277~278
二甘醇一乙基醚	248	α -溴萘	281.1
苯甲酸正丁酯	250	邻苯二酸二甲酯	282
二甘醇一正己基醚	252	丙三醇	290
二甘醇二正丁基醚 (二丁基卡必醇)	255	三甘醇	290
甘油三乙酸酯	258~259	邻苯二酸二乙酯	298~299
α -氯萘	259.3	苯甲酸苄酯	323~324
苯甲酸异戊酯	262	四甘醇二丁基醚	330
		邻苯二酸二正丁酯	340

① 异构体的混合物;② 有少量分解。

19.4.4 聚合物和溶剂的溶解度参数

对于正规溶液,即在 $\Delta H \neq 0$ 时, $\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_{\text{id}}$, 混合熵以如下公式表示:

$$\Delta H = V_M [(E_1/V_1)^{1/2} - (E_2/V_2)^{1/2}] \phi_1 \phi_2$$

或

$$\frac{\Delta H}{V_M \phi_1 \phi_2} = [(E_1/V_1)^{1/2} - (E_2/V_2)^{1/2}]^2$$

式中 V_M 为混合物的总体积; E_1 和 E_2 为第一和第二组分的蒸发能; V_1 和 V_2 为第一和第二组分的摩尔体积; ϕ_1 和 ϕ_2 为第一和第二组分在混合物中的体积分数; E/V 为单位体积的物质的蒸发能,也称其为内聚能密度 (CED); ΔS 为混合熵。

由方程式②看到,在给定浓度时,每单位体积混合物的混合热(焓)等于各组分内聚能密度平方根之差的平方。我们将内聚能密度的平方根称为溶解度参数,以符号 δ 表示:

$$\delta = \sqrt{\text{CED}}$$

由方程式②可以得出这样的结论,当 $\delta_1 \rightarrow \delta_2$ 时,混合作用与熵因素有关,即各组分的溶解度参数相近时,则这些组分就应该是可混合的(在这种情况下,熵等于理想混合熵)。

表 19.4.4.1 各种聚合物的溶解度参数

聚 合 物	$\delta, 10^{-3}(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2} [10^{-3}(\text{cal}/\text{m}^3)^{1/2}]$		所研究的 系统数
	平 均 值	最 大 值	
丁基橡胶	16.0(7.84)	15.8~16.5(7.70~8.05)	5
二乙酸纤维素	22.3(10.9)	—	1
二硝化纤维素	21.7(10.6)	21.6~21.9(10.56~10.7)	3
尼龙 66	27.8(13.6)	—	1
天然橡胶	16.6(8.1)	16.2~17.1(7.90~8.35)	8
氯丁橡胶	18.1(8.85)	16.7~19.2(8.18~9.38)	4
硝酸纤维素	23.5(11.5)	—	1
聚丙烯腈	29.7(14.5)	26.2~31.5(12.8~15.4)	4
聚丁二烯	17.3(8.44)	17.0~17.6(8.32~8.60)	3
聚丙烯酸正丁酯	17.8(8.7)	—	1
聚甲基丙烯酸丁酯	17.8(8.7)	—	1
聚甲基丙烯酸叔丁酯	17.0(8.3)	—	1
聚乙酸乙烯酯	19.2(9.4)	—	2
聚溴乙烯	19.5(9.55)	19.4~19.6(9.5~9.6)	2
聚偏二氯乙烯	25.4(12.4)	25.0~25.8(12.2~12.6)	2

续表

聚 合 物	$\delta, 10^{-3}(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2} [10^{-3}(\text{cal}/\text{m}^3)^{1/2}]$		所研究的 系统数
	平 均 值	最 大 值	
聚氯乙烯	19.6(9.57)	19.4~19.8(9.48~9.7)	3
聚甲基丙烯酸己酯	17.6(8.6)	—	1
聚对苯二甲酸乙二醇酯	21.9(10.7)	—	1
聚衣康酸二戊酯	17.7(8.65)	—	1
聚衣康酸二丁酯	18.2(8.90)	—	1
聚衣康酸二己酯	17.3(8.45)	—	1
聚衣康酸二庚酯	16.9(8.25)	—	1
聚衣康酸二癸酯	16.6(8.10)	—	1
聚衣康酸二甲酯	19.6(9.58)	—	1
聚二甲基硅氧烷	19.5(9.53)	—	1
聚氧化二甲基苯乙烯	17.6(8.6)	—	1
聚衣康酸二辛酯	16.8(8.20)	—	1
聚衣康酸二内酯	18.3(8.95)	—	1
聚衣康酸二乙酯	18.5(9.05)	—	1
聚异丁烯	16.3(7.95)	15.8~16.6(7.70~8.1)	4
聚甲基丙烯酸月桂酯	16.8(8.2)	—	1
聚丙烯酸甲酯	19.8(9.7)	—	1
聚甲基丙烯酸甲酯	19.0(9.3)	18.6~19.3(9.08~9.45)	5
聚甲基丙烯酸辛酯	17.2(8.4)	—	1
聚丙烯	16.6(8.1)	—	1
聚环氧丙烷	15.4(7.52)	—	1
聚硫化丙烯	19.6(9.6)	—	1
聚甲基丙烯酸丙酯	18.0(8.8)	—	1
聚甲基丙烯酸十八烷基酯	16.0(7.8)	—	1
聚苯乙烯	18.1(8.83)	17.5~18.7(8.56~9.15)	5
聚砒	21.5(10.5)	—	1
聚四氟乙烯	12.7(6.2)	—	1
聚氯丙烯酸酯	20.7(10.1)	—	1
聚氰丙烯酸酯	28.6(14.0)	—	1
聚丙烯酸乙酯	19.0(9.3)	18.8~19.2(9.2~9.4)	2
聚乙烯	16.2(7.94)	—	—
聚对苯二甲酸乙二醇酯	21.9(10.7)	16.1~16.6(7.87~8.1)	4
聚甲基丙烯酸乙酯	18.6(9.1)	—	1
硅橡胶(二甲基硅橡胶)	14.9(7.3)	—	1
丁二烯与丙烯腈共聚物, 质量比为	—	—	1
82:18	17.8(8.7)	—	—
75:25	19.2(9.38)	18.9~19.4(9.25~9.50)	4
70:30	19.7(9.64)	19.2~20.3(9.38~9.90)	2
61:39	21.1(10.30)	—	1
丁二烯与乙烯基吡啶的共聚物, 重量比为 75:25	19.1(9.35)	—	1
丁二烯与苯乙烯的共聚物, 重量比为: 96:4	16.6(8.1)	—	1
87.5:12.5	17.0(8.31)	16.6~17.6(8.09~8.60)	4
85:15	17.4(8.5)	—	1
71.5:28.5	17.0(8.33)	16.6~17.5(8.10~8.56)	2
60:40	17.7(8.67)	—	1

续表

聚 合 物	$\delta, 10^{-3}(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2} [10^{-3}(\text{cal}/\text{m}^3)^{1/2}]$		所研究的 系统数
	平 均 值	最 大 值	
甲基丙烯酸- α 羟乙酯和丙烯酸甲酯的共聚物, 质量 比为: 60.28:29.72	22.9(11.2)	—	1
68.64:31.36	22.5(11.0)	—	1
72.98:27.02	21.9(10.7)	—	1
78.55:21.45	21.3(10.4)	—	1
86.95:13.05	20.97(10.25)	—	1
乙烯与丙烯的共聚物	16.3(7.95)	16.2~16.4(7.90~8.0)	2
氯化橡胶	19.2(9.4)	—	1
二异氰酸苯酯纤维素	25.2(12.3)	—	1
乙基纤维素	21.1(10.3)	—	1

注: $1\text{cal}=4.18\text{J}$ 。

表 19.4.4.2 某些聚合物的三维溶解度参数

聚 合 物	δ_d	δ_p	δ_h
尼龙 66	9.06	2.5	6.0 ^{d)}
聚丙烯酰胺	7.6	11.4	—
聚丙烯腈	6.6	11.6	—
	8.91	7.8	3.3 ^{d)}
聚 2-乙烯基吡啶	4.5	8.6	—
聚氯乙烯	7.4	6.1	—
	9.15	4.9	1.5 ^{d)}
聚 2,6-二甲基-1,4-苯醌	9.41	1.3	2.4 ^{d)}
聚二氯苯乙烯(异构体的混合物)	10.4	0.9	—
聚甲基丙烯腈	5.7	9.3	—
聚甲基丙烯酸甲酯	8.68	2.8	3.8 ^{T)}
	8.6	2.9	—
聚氧化-2,6-二甲基-1,4-亚苯基	8.9	0.33	—
聚氧化-2,5-二甲基-1,4-亚苯基磺酰基-2,5-二甲基-1,4-亚苯基氧-1,4-亚 苯基异丙基-1,4-亚苯基	9.2	4.5	—
聚羟基羰氧基-2,6-二甲基-1,4-亚苯基异丙基-3,5-二甲基-1,4-亚苯 基	8.6	0.17	—
聚羟基羰氧基-2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烯	6.7	0.38	—
聚羟基羰氧基-1,4-亚苯基异丙基-1,4-亚苯基	9.5	0.4	—
聚氧化四氯-1,4-亚苯基氧-1,4-亚苯基异丙基-1,4-亚苯基	9.8	2.4	—
聚氧化-1,4-亚苯基磺酰基-1,4-亚苯基氧-2,6-二异丙基-1,4-亚苯基异丙 基-3,5-二异丙基-1,4-亚苯基	8.5	3.6	—
聚氧化-1,4-亚苯基磺酰基-1,4-亚苯基氧-2,6-二甲基-1,4-亚苯基-1- 甲基-4-异丙基-1,2-亚环己基-3,5-二甲基-1,4-亚苯基及其异构体	8.3	3.8	—
聚氧化-1,4-亚苯基磺酰基-1,4-亚苯基氧-1,4-亚苯基异丙基-1,4- 亚苯基	8.7	5.9	—
聚苯乙烯	9.64	0.42	1.0 ^{d)}
	9.1	0.1	—
聚四氟乙烯	6.84	0	0 ^{d)}
聚氯苯乙烯	9.5	1.5	—
聚乙烯	8.61	0	0 ^{d)}
聚对苯二甲酸乙酯	9.54	1.7	4.2 ^{d)}

表 19.4.4.3 溶剂的三维溶解度参数

溶 剂	δ_d	δ_p	δ_h	溶 剂	δ_d	δ_p	δ_h
乙酸正戊酯	7.66	1.6	3.3	1-溴化萘	9.94	1.5	2.0
苯甲醛	8.70	2.0	3.3	1,3-丁二醇	8.10	4.9	10.5
苯胺	9.53	2.5	5.0	1-丁醇	7.81	2.8	7.7
乙醇	7.5	5.4	4.7	2-丁醇	7.72	1.9	7.4
丙酮	7.58	5.1	3.4	丙二酸二乙酯	7.57	2.3	5.3
乙醚	7.50	8.8	3.0	二乙醚	7.05	1.4	2.5
苯乙酮	8.55	4.2	1.8	草酸二乙酯	7.59	2.5	7.6
苯甲醛	9.15	4.2	2.6	二乙基硫醚	8.25	1.5	1.0
乙酸丁酯	7.67	1.8	3.1	乙酸异戊酯	7.45	1.5	3.4
乙酸仲丁酯	8.2	—	—	异丁醇	7.4	2.8	7.8
乙酸叔丁酯	7.20	1.8	3.2	乙酸异丁酯	7.35	1.8	3.7
丁基卡必醇	7.80	3.1	3.1	异丁酸异丁酯	7.38	1.4	2.9
乳酸正丁酯	7.65	3.2	5.0	乙酸异丙酯	7.04	3.0	3.6
丁基溶纤剂	7.77	2.2	6.2	异丙苯	8.165	0.5	2.4
丁酸	7.3	2.0	5.2	异丙醚	6.69	1.0	1.9
γ -丁内酯	9.26	8.1	3.6	间甲酚	8.82	2.5	6.3
丁腈	7.50	6.1	2.5	二甲苯	8.65	0.5	1.5
2-丁氧基乙醇	7.76	3.1	5.9	异亚丙基丙酮	7.97	3.5	3.0
2-(2-丁氧乙氧基)乙醇	7.80	3.4	5.2	甲醇	7.42	6.0	10.9
水	6.0	15.3	16.7	乙酸甲酯	7.56	2.9	4.9
六亚甲基磷酸胺	9.0	4.2	5.5	2-甲基-2-丁醇	7.42	2.0	6.8
己烷	7.24	0.0	0.0	3-甲基-1-丁醇	7.49	2.4	6.8
己醇	7.75	3.8	6.3	二氯甲烷	8.91	3.1	3.0
庚烷	7.4	0.0	0.0	甲基异戊酮	7.80	2.8	2.0
甘油	8.46	5.9	14.3	甲基异丁基甲醇	7.47	1.6	6.0
双丙酮醇	7.65	4.0	5.8	甲基异丁基酮	7.49	3.0	2.0
1,2-二溴乙烷	8.10	2.5	3.8	正甲基-2-吡咯烷酮	8.75	6.0	3.5
二异丁基酮	7.77	1.8	2.0	2-甲基-1-丙醇	7.40	2.8	7.4
二甲基乙酰胺	8.2	5.6	5.0	2-甲基-2-丙醇	7.45	2.5	7.3
二甲基二乙二醇	7.70	3.0	4.5	甲基溶纤剂	7.90	4.5	8.0
二甲基亚砷	9.0	8.0	5.0	甲基环己烷	7.8	0.0	0.0
二甲基砷	9.3	9.5	6.0	甲乙酮	7.77	4.4	2.5
二甲基甲酰胺	8.52	6.7	5.5	2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇	7.90	3.8	6.2
二噻烷	9.30	0.9	3.6	2-甲氧基乙醇	7.9	4.5	8.0
二丙酰胺	7.50	0.7	2.0	吗啉	9.20	2.4	4.5
二丙二醇	7.77	9.9	9.0	甲酸	7.0	5.8	8.1
邻二氯苯	9.35	3.1	1.6	硝基苯	8.60	6.0	2.0
二氯甲烷	8.715	3.1	3.0	硝基甲烷	7.70	9.2	2.5
1,2-二氯乙烷	8.85	2.6	2.0	2-硝基丙烷	7.90	5.9	2.0
2,2-二氯乙醚	9.20	4.4	1.5	硝基乙烷	7.80	7.6	2.2
二乙胺	7.30	1.1	3.0	1-辛醇	7.88	1.5	5.6
二乙二醇	7.86	7.2	10.0	1-戊醇	7.81	2.2	6.8
二亚乙基三胺	8.15	6.5	7.0	吡啶	9.25	43	2.9
苯甲醇	9.04	2.4	6.8	2-吡咯烷酮	9.5	8.5	5.5
苯	8.95	0.5	1.0	1,2-丙二醇	8.24	4.6	11.55
苯甲腈	8.50	6.5	2.5	1-丙醇	7.75	3.3	8.5
溴苯	9.25	2.2	2.5	2-丙醇	7.70	3.0	8.0

续表

溶 剂	δ_d	δ_p	δ_h	溶 剂	δ_d	δ_p	δ_h
1,2,3-丙三醇	8.46	5.4	14.3	环己醇	8.50	2.0	6.6
乙酸正丙酯	7.61	2.2	3.7	环己酮	8.65	4.1	2.5
丙二醇	8.24	4.6	11.4	环乙胺	8.45	1.5	3.2
碳酸亚丙酯	9.83	8.8	2.0	环己基氯	8.50	2.7	1.0
甲酸正丙酯	7.33	2.6	5.5	四氯化碳	8.65	0.0	0.0
苯乙烯	9.07	0.5	2.0	表氯醇	9.30	5.0	1.8
四氢呋喃	8.22	2.8	3.9	1,2-乙二醇	8.25	5.8	13.05
四氯化苯	9.35	1.0	1.4	乙醇	7.73	4.3	9.5
四甲基脒	8.2	4.0	5.4	乙醇胺	8.35	7.6	10.4
1,1,2,2-四氯乙烷	9.15	2.5	2.56	乙酸乙酯	7.44	2.6	4.5
四氯乙烯	9.25	0.0	1.44	乙苯	8.7	0.3	0.7
甲苯	8.82	0.7	1.0	2-乙基丁醇	7.70	2.1	6.6
磷酸三甲酯	8.2	7.8	5.0	2-乙基环己醇	7.78	1.6	5.8
1,1,1-三氯乙烷	8.25	2.1	1.0	乙二醇	8.25	5.4	12.7
三氯乙烯	8.78	1.5	2.6	乙二酐	8.4	9.2	8.6
磷酸三乙酯	8.2	5.6	4.5	碳酸亚乙酯	9.50	10.6	2.5
乙酸	7.1	3.9	6.6	二氯乙烷	9.20	2.6	2.0
甲酰胺	8.40	12.8	9.3	乙基卡必醇	7.57	5.1	3.0
呋喃	8.70	0.9	2.6	乳酸乙酯	7.80	3.7	6.1
氯苯	9.28	2.1	1.0	乙醚	7.05	1.4	2.5
1-氯丁烷	7.95	2.7	1.0	甲酸乙酯	7.58	3.2	5.2
氯仿	8.65	1.5	2.8	乙基溶纤剂	7.85	5.2	7.2
氯丙醇	8.58	2.8	7.2	2-乙氧基乙醇	7.85	4.5	7.0
环己烷	8.18	0.0	0.0	乙酸-2-乙氧基乙酯	7.78	2.3	5.2

表 19.4.4.4 各种增塑剂的溶解度参数

增 塑 剂	δ $10^{-3} \times (\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ [$10^{-3} \times (\text{cal}/\text{m}^3)^{1/2}$]	增 塑 剂	δ $10^{-3} \times (\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ [$10^{-3} \times (\text{cal}/\text{m}^3)^{1/2}$]
芳香油	16.4[8.0]	二苯甲基醚	20.5[10.0]
油酸正丁酯	17.0[8.3]	马来酸二丁酯	18.4[9.0]
硬脂酸丁酯	16.2[7.9]	苯二甲酸二丁酯	19.2[9.4]
苯二甲酸二己酯	18.6[9.1]	壬二酸二-2-乙基己酯	17.2[8.4]
苯二甲酸二正庚酯	18.4[9.0]	癸二酸二-2-乙基己酯	17.2[8.4]
苯二甲酸二正癸酯	18.2[8.9]	邻苯二甲酸二-2-乙基己酯	17.9[8.75]
苯二甲酸二异癸酯	17.9[8.75]	邻苯二甲酸二乙酯	20.4[9.95]
己二酸二异辛酯	17.4[8.5]	樟脑	15.3[7.5]
苯二甲酸二异辛酯	18.0[8.8]	磷酸甲酚基二苯酯	21.7[10.6]
苯二甲酸二正月桂酯	18.0[8.8]	松脂酸甲酯	16.0[7.8]
苯二甲酸二甲酯	21.5[10.5]	邻硝基联苯	22.5[11.0]
己二酸、二正辛酯	17.6[8.6]	石蜡	15.3[7.5]
马来酸、二正辛酯	18.0[8.8]	磷酸三丁酯	18.4[9.0]
癸二酸二正辛酯	17.8[8.7]	磷酸三甲酚酯	19.8[9.7]
邻苯二甲酸二正辛酯	18.2[8.9]	磷酸三甲苯酯	20.1[9.8]
邻苯二甲酸二苯酯	26.2[12.8]	磷酸三苯酯	21.3[10.4]
磷酸二苯基-2-乙基己酯	19.6[9.6]	磷酸三氯乙酯	22.3[10.9]
己二酸、二-2-乙基己酯	17.4[8.5]	磷酸三乙酯	19.7[9.65]

19.5 化学动力学

19.5.1 化学反应速率

表 19.5.1.1 几种简单级数反应的速率公式

反应级数	反应式	起始条件	速率公式	积分形式	半衰期	k 的单位
0	$A \rightarrow$	$c_{A_0} = a$	k_0	$k_0 t = x$	$\frac{a}{2k_0}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
—	$A \rightarrow$	$c_{A_0} = a$	$k_1(a-x)$	$k_1 t = \ln \frac{a}{a-x}$	$\frac{\ln 2}{k_1}$	s^{-1}
二	$2A \rightarrow$	$c_{A_0} = a$	$k_2(a-x)^2$	$k_2 t = \frac{x}{a(a-x)}$	$\frac{1}{k_2 a}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	$A + B \rightarrow$	$c_{A_0} = c_{B_0} = a$	$k_2(a-x)^2$	$k_2 t = \frac{x}{a(a-x)}$	$\frac{1}{k_2 a}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	$A + B \rightarrow$	$c_{A_0} = a$ $c_{B_0} = b$	$k_2(a-x)(b-x)$	$k_2 t = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$		$\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	$3A \rightarrow$	$c_{A_0} = a$	$k_3(a-x)^3$	$k_3 t = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$	$\frac{3}{2k_3 a^2}$	$\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$
三	$2A + B \rightarrow$	$c_{A_0} = a$ $c_{B_0} = b$	$k_3(a-2x)^2(b-x)$	$k_3 t = \frac{2}{(2b-a)} \left[\frac{1}{(a-2x)} \frac{1}{a} \right] + \frac{2}{(2b-a)^2} \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)}$		$\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$
	$A + B + C \rightarrow$	$c_{A_0} = a$ $c_{B_0} = b$ $c_{C_0} = c$	$k_3(a-x)(b-x)(c-x)$	$k_3 t = \frac{1}{(a-b)(b-c)(c-a)} \left[\ln \left(\frac{a-x}{a} \right)^{(b-c)} + \ln \left(\frac{b-x}{b} \right)^{(c-a)} + \ln \left(\frac{c-x}{c} \right)^{(a-b)} \right]$		$\text{mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$

注: x 为 t 时刻已反应掉的反应物浓度。

表 19.5.1.2 几种典型复杂反应的特点和速率公式

反应类型	反应式	起始条件	特点	速率公式	积分形式	备注
可逆反应 (对峙反应)	1-1 $A \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} B$	$c_{A_0} = a$ $c_{B_0} = 0$	$\frac{k_+}{k_-} = K$	$k_+ a - (k_+ + k_-)x$	$\frac{x_e}{a} \ln \frac{x_e}{x_e - x} = k_+ t$	x_e : t 时刻的产物浓度 x_e : 平衡时的产物浓度
	1-2 $A \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} B + C$	$c_{A_0} = a$ $c_{B_0} = c_{C_0} = 0$		$k_+(a-x) - k_-x^2$	$\frac{x_e}{2a-x_e} \ln \frac{ax_e + x(a-x_e)}{a(x_e-x)} = k_+ t$	
	2-1 $A + B \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} C$	$c_{A_0} = c_{B_0} = a$ $c_{C_0} = 0$		$k_+(a-x)^2 - k_-x$	$\frac{x_e}{a^2-x_e^2} \ln \frac{x_e(a^2-x_e)}{a^2(x_e-x)} = k_+ t$	
	2-2 $A + B \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} C + D$	$c_{A_0} = c_{B_0} = a$ $c_{C_0} = c_{D_0} = 0$		$k_+(a-x)^2 - k_-x^2$	$\frac{x_e}{2a(a-x_e)} \ln \frac{x(a-2x_e) + ax_e}{a(x_e-x)} = k_+ t$	
平行反应 (歧化反应)	$A \begin{matrix} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{matrix}$	$c_{A_0} = a$ $c_{B_0} = c_{C_0} = 0$	$\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2}$	$(k_1 + k_2)(a-x)$	$c_A = a - x = ae^{-(k_1+k_2)t}$ $c_B = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}]$ $c_C = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}]$	$x = c_B + c_C$
连串反应 (连续反应)	$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$	$c_{A_0} = a$ $c_{B_0} = 0$ $c_{C_0} = 0$		$k_1(a-x)$	$c_A = ae^{-k_1 t}$ $c_B = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$ $c_C = a \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_2 t}) \right]$	$c_A = a - x$

表 19.5.1.3 几种简单级数反应的特征直线关系

反应级数	反 应 式	起始条件	直线关系	斜 率
零	$A \rightarrow$		$c-t$	$-k_0$
一	$A \rightarrow$		$\ln c-t$	$-k_1$
二	$A \rightarrow$		$\frac{1}{c}-t$	k_2
	$A+B \rightarrow$	$c_A = c_B = c$		
	$A+B \rightarrow$	$c_A \neq c_B$	$\ln c - \sqrt{c_B} - t$	$(c_{A0} - c_{B0})k_2$
三	$A \rightarrow$ $A+B+C \rightarrow$	$c_A = c_B = c_C = c$	$\frac{1}{c^2}-t$	$2k_3$

19.5.2 原子、离子及自由基的反应

表 19.5.2.1 自由基的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$

自由基	$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K}, 101325\text{Pa})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	自由基	$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K}, 101325\text{Pa})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1. 双原子自由基			
CH	594.1	CH ₃	145.6
NH	343	NO ₃	71 ± 20
OH	39.0	CF ₃	-470 ± 4
C ₂	825	CCl ₃	79.5
CN	456	CH ₂ —CH	270
CF	39	CH ₃ O	14.6
HS	146 ± 4	CH ₃ S	126
FO	109 ± 8	CH ₃ NH	30
CCl	509	CHCO	-24
SO	5.0	CH ₃ O ₂	7 ± 8
ClO	102	C ₂ H ₅	107.5
BrO	125	<i>n</i> -C ₃ H ₅	268
2. 多原子自由基			
CH ₂	386	<i>n</i> -C ₃ H ₇	87.3
NH ₂	185	<i>i</i> -C ₃ H ₇	72.3
HCO	37.6	<i>n</i> -C ₄ H ₇ O	-54
HNO	99.6	C ₆ H ₅	297
CF ₂	-182 ± 8	<i>n</i> -C ₄ H ₉	66.5
ClOO	89 ± 5	<i>i</i> -C ₄ H ₉	49.7
OCIO	97 ± 8	<i>n</i> -C ₄ H ₉ O	-71
CCl ₂	238 ± 20	<i>t</i> -C ₄ H ₉ O	-102
		C ₆ H ₅ CH ₂	180

表 19.5.2.2 气相中原子和无机化合物、无机自由基的反应

速率常数 $k = A \exp(-E/RT)$, A 的单位是 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, E/R 的单位是 K, k 与温度的依赖关系为 $(E/RT)^n$ 时, 表中给出 n 值, $[M]$ 为第三体 M 的浓度, 单位 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

反 应	T, K	A	E/R	n
1. 氢原子的反应				
$\text{H} + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{HCO} + \text{M}$	298~773	$2.0 \times 10^{-33} [\text{H}_2]$	850	
$\text{H} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{HNO} + \text{M}$	220~400	$2.1 \times 10^{-32} [\text{M}]$	-300	
$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	700~1500	3.7×10^{-10}	8450	
$\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	200~360	1.4×10^{-10}	480	
$\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	300~2500	1.5×10^{-10}	10250	
$\text{H} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HS}$	190~464	1.3×10^{-10}	-860	
$\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$	250~700	1.46×10^{-10}	593	

续表

反 应	T, K	A	E/R	n
2. 氧原子的反应				
$O + H_2 \rightarrow OH + H$	347~742	8.8×10^{-12}	4200	1.93
$O + CO + M \rightarrow CO_2 + M$	250~500	$6.5 \times 10^{-33} [CO]$	2180	
$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	230~340	9.3×10^{-12}		
$O + NO_3 \rightarrow O_2 + NO_2$	298	1×10^{-11}		
$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	200~1100	$3.6 \times 10^{-34} [Ar]$	300	
$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	220~1000	2.0×10^{-11}	2280	
$O + OH \rightarrow O_2 + H$	300~2000	$(4.2 \pm 1.7) \times 10^{-11}$		
$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	298	3.1×10^{-11}		
$O + H_2O \rightarrow OH + OH$	300~2000	1.1×10^{-10}	9240	
$O + H_2S \rightarrow OH + HS$	290~500	1.4×10^{-11}	1920	
$O + SO_2 \rightarrow O_2 + SO$	440~2100	$2.1 \times 10^{-10} T^{-0.5}$	9980	
$O + FO \rightarrow O_2 + F$	298	5×10^{-11}		
$O + ClO \rightarrow O_2 + Cl$	220~425	7.5×10^{-11}	120	
$O + NH_3 \rightarrow OH + NH_2$	361~677	6.6×10^{-12}		
3. 氮原子的反应				
$N + NO \rightarrow N_2 + O$	200~400	3.1×10^{-11}		3220
$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$	298	1.4×10^{-12}		
$N + O_2 \rightarrow NO + O$	280~333	4.4×10^{-12}		
$N + O_3 \rightarrow NO + O_2$	298	$\leq 1.0 \times 10^{-15}$		
$N + HO \rightarrow NO + H$	250~500	3.8×10^{-11}	-85	
4. 氯原子的反应				
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	210~1070	4.7×10^{-11}	2340	1350
$Cl + O_2 + M \rightarrow ClOO + M$	293	$1.7 \times 10^{-33} [M]$		
$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$	205~298	2.7×10^{-11}	257	
$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$	200~300	9.6×10^{-12}		
$Cl + C_2H_6 \rightarrow HCl + C_2H_5$	200~350	7.7×10^{-11}	90	

表 19.5.2.3 气相中自由基和无机化合物、无机自由基的反应

说明同表 19.5.2.2

反 应	T, K	A	E/R	n
1. 无机自由基的反应				
① OH 的反应				
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	200~400	7.7×10^{-12}	2100	
$OH + CO \rightarrow CO_2 + H$	200~400	1.4×10^{-13}		
$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	220~450	1.9×10^{-12}	1000	
$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	300~2000	1.0×10^{-11}	550	
$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	200~700	7.6×10^{-12}	670	
$OH + H_2S \rightarrow H_2O + HS$	250~400	1.1×10^{-11}	225	
② HO ₂ 的反应				
$HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H$	300~800	1.2×10^{-12}	9400	
$HO_2 + CO \rightarrow CO_2 + OH$	300	$< 10^{-19}$		
$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$	230~500	3.7×10^{-12}	-240	
$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	250~400	1.4×10^{-14}	600	
$HO_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + OH$	300~800	4.7×10^{-11}	16500	
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	275~400	4.5×10^{-14}	-1200	
$HO_2 + SO_2 \rightarrow SO_3 + OH$	300	9×10^{-16}		
$HO_2 + ClO \rightarrow HOCl + O_2$	200~300	2×10^{-13}		

续表

反 应	T, K	A	E/R	n
③ NH, NH ₂ 的反应				
NH + NO → 生成物	210 ~ 500	1.7×10^{-11}	298	1.6
NH ₂ + NO → N ₂ + H ₂ O → OH + N ₂ H	294 ~ 1215	$(4.4 \pm 0.7) \times 10^{-5} T^{-2.3}$	680	
NH ₂ + O ₃ → NH ₂ O + O ₂	298	1.2×10^{-13}		
④ CN 的反应				
CN + O ₂ → NCO + O	275 ~ 398	5.3×10^{-11}	500 ± 170	
⑤ HCO, HNO 的反应				
HCO + NO → HNO + CO	298	8.5×10^{-12}		
HCO + O ₂ → HO ₂ + CO	298	5.1×10^{-12}		
HNO + H → H ₂ + NO	300	$\geq 1.6 \times 10^{-12}$		
HNO + HNO → H ₂ O + N ₂ O	300	4×10^{-15}		
2. 有机自由基的反应				
① 甲基的反应				
CH ₃ + NO ₂ → CH ₃ O + NO	300 ~ 1400	3.3×10^{-11}		
CH ₃ + NO + M → CH ₃ NO + M	295	$6.1 \times 10^{-31} [\text{He}]$		
CH ₃ + I ₂ → CH ₃ I + I	533 ~ 589	1.7×10^{-11}	750	
② 乙基的反应				
C ₂ H ₅ + NO + M → C ₂ H ₅ NO + M	295 ~ 521	$2.3 \times 10^{-13} (k_{\infty})$		
C ₂ H ₅ + O ₂ + M → C ₂ H ₅ O ₂ + M	300	$7 \times 10^{-12} (k_{\infty})$		
C ₂ H ₅ + HI → C ₂ H ₆ + I	536 ~ 576	1.4×10^{-12}	500	
③ CH ₃ O, CH ₃ O ₂ 的反应				
CH ₃ O + NO → CH ₃ ONO	200 ~ 400	2×10^{-11}		
CH ₃ O + O ₂ → HCHO + HO ₂	300 ~ 450	1.3×10^{-13}	1350	
CH ₃ O ₂ + NO → CH ₃ O + NO ₂	200 ~ 300	7.5×10^{-12}		

表 19.5.2.4 气相中原子和有机化合物的反应

说明同表 19.5.2.2

反 应	T, K	A	E/R
1. 氢原子的反应			
H + CH ₄ → H ₂ + CH ₃	372 ~ 1790	2.1×10^{-10}	5980
H + C ₂ H ₆ → H ₂ + C ₂ H ₅	285 ~ 1440	1.7×10^{-10}	4830
H + C ₃ H ₈ → H ₂ + C ₃ H ₇	333 ~ 933	1.7×10^{-11}	3140
H + n-C ₄ H ₁₀ → H ₂ + C ₄ H ₉	320 ~ 930	6.8×10^{-11}	2650
H + C ₂ H ₄ → H ₂ + C ₂ H ₃	843 ~ 933	1.4×10^{-11}	3600
H + C ₃ H ₆ → C ₃ H ₇	329 ~ 513	1.7×10^{-10}	1870
H + 1-C ₄ H ₆ → C ₄ H ₇	297	2×10^{-12}	
H + 1,3-C ₄ H ₆ → C ₄ H ₇	395 ~ 500	1.0×10^{-11}	140
H + C ₆ H ₆ → H ₂ + C ₆ H ₅	773 ~ 873	1.3×10^{-10}	3100
H + CH ₃ OH → H ₂ + CH ₂ OH	823 ~ 903	2.2×10^{-12}	4300
H + HCHO → H ₂ + HCO	300 ~ 813	5.2×10^{-11}	2140
2. 氮原子的反应			
N + C ₂ H ₄ → 生成物	338 ~ 697	3×10^{-14}	150
N + C ₂ H ₆ → 生成物	338 ~ 697	2×10^{-13}	280
N + C ₂ H ₂ → 生成物	440	$< 3 \times 10^{-15}$	
3. 氧原子的反应			
O + CH ₄ → OH + CH ₃	350 ~ 1000	3.5×10^{-11}	4550
O + C ₂ H ₆ → OH + C ₂ H ₅	300 ~ 650	4.1×10^{-11}	3200
O + C ₂ H ₄ → OH + C ₂ H ₃	298	1.5×10^{-14}	
O + C ₂ H ₆ → 生成物	200 ~ 500	5.5×10^{-12}	565
O + C ₃ H ₆ → 生成物	200 ~ 500	4.2×10^{-12}	38

续表

反 应	T, K	A	E/R
$O + C_6H_6 \rightarrow \text{生成物}$	250 ~ 500	3.3×10^{-11}	2000
$O + C_2H_5OH \rightarrow OH + CH_3CHOH$	298	1.4×10^{-13}	
$O + CH_3CHO \rightarrow OH + CH_3CO$	298 ~ 500	2.3×10^{-11}	1140
$O + CH_3Cl \rightarrow OH + CH_2Cl$	350 ~ 1000	2.8×10^{-11}	3690
$O + CCl_4 \rightarrow \text{生成物}$	270 ~ 380	3.3×10^{-11}	2260
4. 激发态氧原子的反应			
$O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$	200 ~ 300	2.2×10^{-10}	
$\rightarrow HCHO + H_2$	200 ~ 300	2.4×10^{-11}	
$O(^1D) + CF_2Cl_2 \rightarrow ClO + CF_2Cl$	298		
$\rightarrow O(^3P) + CF_2Cl_2$	298	2.8×10^{-10}	
$O(^1D) + CFCl_3 \rightarrow ClO + CFCl_2$	298		
$\rightarrow O(^3P) + CFCl_3$	298	3.5×10^{-10}	
$O(^1D) + CCl_4 \rightarrow ClO + CCl_3$	298		
$\rightarrow O(^3P) + CCl_4$	298	4.8×10^{-10}	
5. 卤素原子的反应			
$F + CH_4 \rightarrow HF + CH_3$	250 ~ 450	3.0×10^{-10}	400
$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$	200 ~ 300	9.9×10^{-12}	1360
$Cl + C_2H_6 \rightarrow HCl + C_2H_5$	220 ~ 350	7.7×10^{-11}	90
$Cl + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4Cl$	300	$7.4 \times 10^{-11} (k_\infty)$	
$Cl + HCHO \rightarrow HCl + HCO$	200 ~ 500	7.9×10^{-11}	34
$Cl + CH_3Cl \rightarrow HCl + CH_2Cl$	233 ~ 350	3.4×10^{-11}	1260
$Cl + CH_4 \rightarrow HI + CH_3$	533 ~ 618	1×10^{-9}	17000

表 19.5.2.5 气相中自由基和有机化合物的反应

说明同表 19.5.2.2

反 应	T, K	A	E/R
1. 无机自由基的反应			
① OH 的反应			
$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$	200 ~ 300	2.4×10^{-12}	1710
$OH + C_2H_6 \rightarrow H_2O + C_2H_5$	302 ~ 793	2.1×10^{-10}	1230
$OH + C_2H_2 \rightarrow \text{生成物}$	300	2.0×10^{-13}	
$OH + C_6H_6 \rightarrow \text{生成物}$	298	1.2×10^{-12}	
	$p = 1.33 \times 10^4 \text{ Pa, Ar}$		
$OH + CH_3Cl \rightarrow H_2O + CH_2Cl$	200 ~ 300	2.2×10^{-12}	1142
② HO ₂ 的反应			
$HO_2 + C_2H_6 \rightarrow H_2O_2 + C_2H_5$	300 ~ 1000	1.7×10^{-12}	7000
$H_2O + HCHO \rightarrow H_2O_2 + HCO$	300 ~ 800	1.7×10^{-12}	4000
③ NH ₂ 的反应			
$NH_2 + CH_4 \rightarrow NH_3 + CH_3$		5.2×10^{-13}	5900
④ CN 的反应			
$CN + CH_4 \rightarrow HCN + CH_3$	300 ~ 377	2.1×10^{-11}	1000
$CN + C_2H_6 \rightarrow HCN + C_2H_5$	348 ~ 415	2.5×10^{-11}	
2. 有机自由基的反应			
① 甲基的反应			
$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$	450 ~ 750	5.5×10^{-12}	6100
$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$	533 ~ 763	3.3×10^{-12}	6080
$CH_3 + C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C_2H_3$	461 ~ 613	2.2×10^{-13}	5000
$\rightarrow C_3H_7$	353 ~ 513	$5.5 \times 10^{-13} (k_\infty)$	3900
$CH_3 + C_6H_6 \rightarrow CH_4 + C_6H_5$	450 ~ 800	1.6×10^{-13}	5200

续表

反 应	T, K	A	E/R
$\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$	453 ~ 539	8.3×10^{-13}	5300
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{OH}$	370 ~ 520	4.4×10^{-11}	3900
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{NH}_2$	393 ~ 448	1.6×10^{-13}	4400
$\rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{NH}$	393 ~ 448	5.9×10^{-15}	2900
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{CN}$	373 ~ 663	5.2×10^{-12}	5000
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}$	300 ~ 800	1.1×10^{-12}	3800
$\text{CH}_3 + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CCl}_3$	363 ~ 418	4.2×10^{-11}	6500
② 乙基的反应			
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5$	798 ~ 924	1.3×10^{-12}	9700
$\rightarrow \text{C}_4\text{H}_9$	348 ~ 405	2.5×10^{-11}	3800
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	601 ~ 673	4.4×10^{-12}	4700
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{CO}$	473 ~ 673	1.3×10^{-13}	4300
③ 丙基的反应			
$n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + i\text{-C}_3\text{H}_7$	333 ~ 505	7.1×10^{-16}	4200
$i\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + i\text{-C}_3\text{H}_7$	333 ~ 505	1.8×10^{-15}	6500
④ 苯基的反应			
$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}$	453 ~ 623	1.5×10^{-13}	3300
$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3$	453 ~ 623	2.6×10^{-13}	3800
⑤ 卤代甲基的反应			
$\text{CF}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CHF}_3 + \text{CH}_3$	293 ~ 493	3.2×10^{-12}	6300
$\text{CF}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{F}_3$	291 ~ 474	4.7×10^{-13}	1400
$\text{CF}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{CHF}_3 + \text{C}_6\text{H}_5$	523 ~ 673	1.6×10^{-13}	4600
$\text{CCl}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CH}_3$	553 ~ 593	3.3×10^{-9}	10900
⑥ 甲氧基的反应			
$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	403 ~ 523	1×10^{-12}	5500
$\text{CH}_3\text{O} + \text{HCOOCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{COOCH}_3$	393 ~ 458	2.7×10^{-12}	4200

19.5.3 均相反应

表 19.5.3.1 气相单分子反应

(1) 有机化合物的单分子反应		A 的单位, s^{-1}	
反 应 物	生 成 物	lg A	E, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1. 环丙烷、环丙烯类			
环丙烷	丙烯	14.2 ~ 15.5	253 ~ 280
乙基环丙烷	戊烯类	14.4	258
氯代环丙烷	3-氯-1-丙烯	14.8	235
环丙烯	丙炔	12.1	147
3-甲基环丙烯	1-丁炔	13.5	158
2. 环丁烷、环丁烯类			
环丁烷	乙烯	15.6	262
甲基环丁烷	乙烯 + 丙烯	15.4	256
乙基环丁烷	乙烯 + 1-丁烯	15.6	259
环丁醇	乙烯 + 乙醛	15.1	251
环丁酮	乙烯 + 烯酮	14.6	218
	环丙烷 + CO	14.4	243
3. 多环化合物			
环氧乙烷	乙醛、甲醛、烯酮	14.1	238
环丁氧烷	乙烯 + 甲醛	14.8	251
		15.7	264
2,5-二氢咪唑	咪唑 + H_2	12.7	203
2,5-二氢吡咯	吡咯 + H_2	12.3	187

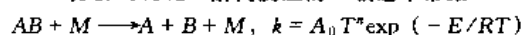
续表

反 应 物	生 成 物	lgA	E, kJ·mol ⁻¹
1,3,5-三噁烷	甲醛	15.0	198
3,4-二氢吡喃	乙烯 + 丙烯醛	12.8	197
4. 其他化合物			
特丁基醇	异丁烯 + H ₂ O	13.4	258
特丁基乙基醚	异丁烯 + 乙醇	14.1	250
乙基乙烯基醚	乙烯 + 乙醛	11.4	183
3-丁烯酸	丙烯 + CO ₂	11.7	169
丙腈	乙烯 + HCN	13.1	291
(2,2-二氟乙基)三氟硅烷	氟乙烯 + SiF ₄	12.3	137
(2-氟乙基)三氯硅烷	乙烯 + SiCl ₄ (一部分脱去 HCl, HSiCl ₃)	11.1	188
(2) 异构化反应			
顺-1,2-二甲基环丙烷	反式体	15.3	249
顺-2-丁烯	反式体 (一部分生成丁二烯 + H ₂)	13.4 ~ 13.8	258 ~ 263
顺-1,2-二氯乙烯	反式体	12.4 ~ 13.4	223 ~ 238
反-1,2-二氯乙烯	顺式体	12.7	231
顺-1,3-戊二烯	反式体	13.5	218
反-1,3-戊二烯	顺式体	13.3	220
顺-2-己烯	反式体	14.6	275
顺-2-庚烯	反式体	14.6	275
甲基异腈	乙腈	13.6	161
乙基异腈	丙腈	13.8	160
(3) 消除反应			
1. 卤代烃类			
氟乙烷	乙烯 + HF	13.3	244
氟丙烷	丙烯 + HF	13.3	244
氯乙烷	乙烯 + HCl	13.2 ~ 14.6	236 ~ 254
氯丙烷	丙烯 + HCl	13.5	230
氟丁烷	1-丁烯 + HCl	14.0	238
溴乙烷	乙烯 + HBr	12.9	219
溴丙烷	丙烯 + HBr	12.8 ~ 13.2	212 ~ 217
溴丁烷	1-丁烯 + HBr	13.2	213
溴戊烷	1-戊烯 + HBr	13.1	211
碘乙烷	乙烯 + HI	13.0 ~ 14.2	202 ~ 221
氟乙烯	乙炔 + HF	14.0 ~ 14.9	296 ~ 341
氯乙烯	乙炔 + HCl	13.8	302
溴乙烯	乙炔 + HI	13.0	262
2. 腈类			
丙腈	乙烯 + HCN	13.1	291
异丁腈	丙烯 + HCN	12.2	268
3. 酯类			
甲酸甲酯	乙烯 + 甲酸	11.3	185
甲酸丙酯	丙烯 + 甲酸	9.4	166
醋酸甲酯	乙烯 + 醋酸	11.6 ~ 12.5	184 ~ 200
醋酸异丙酯	丙烯 + 醋酸	12.1 ~ 13.4	179 ~ 194
丙酸乙酯	乙烯 + 丙酸	12.7	203
氯代甲酸异丙酯	丙烯 + HCl + CO ₂	9.1	108
异氰酸异丙酯	丙烯 + HNCO	12.7	223

续表

反 应 物	生 成 物	lgA	E, kJ·mol ⁻¹
(4) 键解离反应			
1. C—C 键			
乙烷	CH ₃ · + CH ₃ ·	16.7	372
丙烷	CH ₃ · + C ₂ H ₅ ·	16.9	356
丁烷	CH ₃ · + n-C ₃ H ₇	17.5	359
	C ₂ H ₅ · + C ₂ H ₅ ·	16.4	344
戊烷	CH ₃ · + n-C ₄ H ₉	16.8	357
	C ₂ H ₅ · + n-C ₃ H ₇ ·	16.8	343
1-丁烯	CH ₃ · + C ₃ H ₅ ·	16.1	307
六氯乙烷	CCl ₃ · + CCl ₃ ·	17.7	286
2. C—N 键			
丙烯	C ₃ H ₅ · + H	14.8	373
甲苯	C ₆ H ₅ CH ₂ · + H	16.0	372
3. C—N 键			
硝基甲烷	CH ₃ · + NO ₂	16.3	245
4. C—I 键			
3-碘丙烯	CH ₂ =CHCH ₂ · + I	14.5	179
碘苯	C ₆ H ₅ · + I	15.0	270
5. C—Hg 键			
二乙基汞	C ₂ H ₅ Hg· + C ₂ H ₅ ·	15.4	191
6. C—O 键			
二甲基醚	CH ₃ O· + CH ₃ ·	15.0	318
7. N—N 键			
N ₂ H ₄	NH ₂ · + NH ₂ ·	13.9	230
N ₂ O ₅	NO ₃ + NO ₂	14.8	88
8. N—O 键			
亚硝酸甲酯	CH ₃ O· + NO	15.8	172

表 19.5.3.2 解离反应的二级速率常数

A 的单位 cm³·mol⁻¹·s⁻¹

反 应 物	M	T, K	lgA	n	E, kJ·mol ⁻¹
1. 双原子分子					
H ₂ → 2H	Ar	2500~5000	14.34	0	402
N ₂ → 2N	N ₂	6000~15000	21.57	-1.6	941
O ₂ → 2O	Ar	3000~18000	18.26	-1	494
F ₂ → 2F	Ar	1100~1600	12.85	0	126
Cl ₂ → 2Cl	Ar	1700~2600	14.04	0	202
Br ₂ → 2Br	Ar	1200~1900	13.15	0	139
I ₂ → 2I	Ar	850~1600	13.99	0	127
CO → C + O	Ar, CO	7000~15000	29.94	-3.52	1070
HF → H + F	Ar	3800~5300	14.53	0	486
HCl → H + Cl	Ar	2800~4600	12.82	0	293
HBr → H + Br	Ar	2100~4200	12.18	0	209
2. 三原子分子					
H ₂ O → H + OH	H ₂ O	2000~6000	16.34	0	440
CO ₂ → CO + O	Ar	2800~4400	14.70	0	414
CS ₂ → CS + S	Ar	1800~3700	15.41	0	324
COS → CO + S	Ar	1600~3100	14.18	0	254
NO ₂ → NO + O	Ar	1400~2400	16.04	0	274

续表

反 应 物	M	T, K	lg A	n	E, kJ·mol ⁻¹
N ₂ O → N ₂ + O	Ar	1300~2500	14.70	0	241
NOCl → NO + Cl	Ar	473~684	15.84	0	148
O ₃ → O ₂ + O	Ar	200~1000	14.39	0	95
SO ₂ → SO + O	Ar	4500~7500	14.40	0	460
3. 多原子分子					
H ₂ O ₂ → 2OH	N ₂	700~1500	17.08	0	190
NH ₃ → NH ₂ + H	Ar	2000~3000	15.96	0	353
HNO ₃ → NO ₂ + OH	Ar	800~1200	15.20	0	128
N ₂ O ₄ → 2NO ₂	N ₂	250~350	17.40	0	46

表 19.5.3.3 提取反应的二级、三级反应速率常数

$$k = A \exp(-E/RT), A \text{ 的单位 } \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

反 应 (二级)	T, K	lg A	E, kJ·mol ⁻¹
CO + O ₂ → CO ₂ + O	1500~3000	12.40	200
H ₂ + O ₂ → HO ₂ + H	290~800	13.74	242
NO + NO → N ₂ O + O	1200~2000	12.11	267
NO ₂ + NO ₂ → NO + NO + O ₂	600~2000	12.30	112
N ₂ + O ₂ → N ₂ O + O	1200~2000	13.80	459
NO + O ₂ → NO ₂ + O	300~550	12.23	195
NO + O ₃ → NO ₂ + O ₂	200~350	11.95	11
NO ₂ + O ₃ → NO ₃ + O ₂	286~302	12.77	29

A 的单位 cm⁶·mol⁻²·s⁻¹

反 应 (二级)	T, K	lg A	E, kJ·mol ⁻¹
NO + NO + O ₂ → NO ₂ + NO ₂	273~600	9.08	-4
NO + NO ₂ + O ₂ → NO ₂ + NO ₃	300~500	7.46	-3
NO ₂ + NO ₂ + N ₂ → N ₂ O ₄ + N ₂	250~350	13.23	7
NO + NO ₂ + H ₂ O → 2HNO ₂	296	$K = 2.2 \times 10^{10} \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}$	

表 19.5.3.4 O₃ 的双分子反应的速率常数

$$k = A \exp(-E/RT), A \text{ 的单位 } \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

反应 (二级)	T, K	lg A	E, kJ·mol ⁻¹	反应 (二级)	T, K	lg A	E, kJ·mol ⁻¹
甲烷	310~340	11.21	64	反-2-丁烯	225~363	9.56	9
乙烯	235~362	9.73	21	丙二烯	273~343	8.98	23
丙烯	235~362	9.56	16	1,3-丁二烯	273~343	10.78	24
1-丁烯	225~363	9.24	14	亚硝酸甲酯	298~325	11.61	44
顺-2-丁烯	225~363	9.27	8				

表 19.5.3.5 气相快速反应

c: 反应物质量百分浓度

反 应	p, Pa	c	T, K	级数	$k = 10^n T^m \exp(-E/RT)$		
					n	m	E $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1. 单分子解离反应							
$\text{I}_2 \longrightarrow 2\text{I}$	$7.1 \times 10^6 \sim 3.65 \times 10^7 (\text{Ar})$	0.10~0.15	850~1250	1	11.66	0	146
$\text{CO}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{O}$	$1.17 \times 10^7 \sim 3.04 \times 10^7 (\text{Ar})$	2800~3700	1	11.4	0	460	
$\text{CS}_2 \longrightarrow \text{CS} + \text{S}$	$1.62 \times 10^7 \sim 4.66 \times 10^7 (\text{Ar})$	0.001~0.01	1950~2800	1	12.6	0	364
$\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{O}$	$< 3.04 \times 10^7 (\text{Ar})$	0.1~0.2	~1540	1	14.3	0	300.7
$\text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2\text{NO}_2$	$> 4 \times 10^5 (\text{N}_2)$		253~301	1	16.1	0	54.0
$\text{COF}_2 \longrightarrow \text{COF} + \text{F}$	$2.6 \times 10^6 (\text{Ar})$		2200~3600	1	11.79	0	385

续表

反 应	p, Pa	c	T, K	级数	$k = 10^n T^m \exp(-E/RT)$		
					n	m	E $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2. 转移反应							
$\text{NO} + \text{NO}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{NOCl}$	$27 \sim 5.12 \times 10^4$	$10 \sim 100$	$274 \sim 344$	2	8.92	0	29
$2\text{NO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$	$2.7 \times 10^2 \sim 5.3 \times 10^3$	$\text{O}_3, 50$	$286 \sim 302$	2	9.77	0	29
$\text{NO}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{NO}_2\text{F} + \text{F}$			$301 \sim 343$	2	9.20	0	43.9
3. 交换反应							
$\text{D}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{HD}$		$1 \sim 10$	$1060 \sim 1420$	2	9.84	0.5	177
$\text{D}_2 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_2\text{D} + \text{HD}$		$1.5 \sim 3.75$	$1300 \sim 1700$	2	7.0	0.5	151
$\text{D}_2 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{HD} + \text{HDS}$		$2 \sim 10$	$1300 \sim 1590$	2	12.0	0	221
$^{12}\text{C}^{18}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O} \longrightarrow ^{13}\text{C}^{18}\text{O} + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}$		$0.3 \sim 1.7$	$2000 \sim 2675$	2	11.36	0	318

19.5.4 复相反应

表 19.5.4.1 气体和固体的反应

反应量 Δm 和时间 t 的关系有:①直线 $\Delta m = kt$;②抛物线 $\Delta m^2 = kt$;③三次方 $\Delta m^3 = kt$;④对数 $\Delta m = k \lg(t_0 + at)$, 式中 Δm : 单位面积上质量的增量; k : 速率常数; t : 时间; a, t_0 : 常数。速率常数 k 中 $\exp(\quad)$ 项内活化能的单位是 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, h : 时间。

反 应	$t, ^\circ\text{C}$	p, Pa	速率公式	k
$\text{Al} + \text{N}_2$	530~580	1.33×10^4	直 线	$1.6 \times 10^{-4} \exp(-74.9/RT)$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
	590~625	1.33×10^4	抛物线	$1.17 \times 10^3 \exp(-267/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Al} + \text{O}_2$	400~600	1.0×10^4	抛物线	$1.7 \exp(-169/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Be} + \text{N}_2$	725~925	1.0×10^4	抛物线	$2.36 \times 10^3 \exp(-314/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Be} + \text{O}_2$	350~700	1.0×10^4	抛物线	$1.8 \times 10^{10} \exp(-36/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
	750~950	1.0×10^4	抛物线	$3.5 \times 10^{-1} \exp(-210/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Ca} + \text{O}_2$	330	2.66×10^4	抛物线	9.30×10^{-12} $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Cd} + \text{空气}$	300	1.01×10^5	抛物线	3.2×10^{-12} $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Co} + \text{空气}$	400~700	1.01×10^5	抛物线	$41 \times 10^{-4} \exp(-84/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
	700~1200	1.01×10^5	抛物线	$6.4 \times 10^6 \exp(-274/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Cr} + \text{O}_2$	700~950	1.0×10^4	抛物线	$3 \times 10^{-4} \exp(-157/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
	1000~1100	1.0×10^4	抛物线	$12 \exp(-248.6/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Cu} + \text{空气}$	300~550	1.01×10^5	抛物线	$1.5 \times 10^{-3} \exp(-84.27/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
	550~900	1.01×10^5	抛物线	$26.6 \exp(-158/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Fe} + \text{空气}$	500~1100	1.01×10^5	抛物线	$37 \exp(-138/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Hf} + \text{N}_2$	876~1034	$4.7 \times 10^3 \sim$	抛物线	$3 \times 10^{-10} \exp(-238/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
		5.36×10^4		
$\text{Mg} + \text{N}_2$	415~550	1.33×10^4	直线	$6.1 \times 10^{-2} \exp(-93.3/RT)$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Mg} + \text{O}_2$	475~575	1.01×10^5	直线	$1.7 \times 10^7 \exp(-211/RT)$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Mg} + \text{空气}$	400~600	1.01×10^5	直线	$1.1 \exp(-99.2/RT)$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Mn} + \text{空气}$	400~1200	1.01×10^5	抛物线	$1.95 \times 10^{-1} \exp(-118/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Mo} + \text{O}_2$	350~450	1.0×10^4	抛物线	$3.2 \exp(-153/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Nb} + \text{N}_2$	500~800	1.0×10^4	抛物线	$8 \times 10^{-6} \exp(-106/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Nb} + \text{O}_2$	200~375	1.0×10^4	抛物线	$2.6 \times 10^{-3} \exp(-115/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Ni} + \text{O}_2$	600~875	1.0×10^4	抛物线	$8 \times 10^{-2} \exp(-172/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
	875~1050	1.0×10^4	抛物线	$1.2 \times 10^4 \exp(-286/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Re} + \text{H}_2\text{O}$	850~1700	1.01×10^5	直线	$29.8 \exp(-125/RT)$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Si} + \text{CO}_2$	1212~1372	1.01×10^5	抛物线	$7.4 \times 10^{-4} \exp(-134/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Si} + \text{O}_2$	1200~1360	1.01×10^5	抛物线	$1.13 \times 10^{-2} \exp(-180/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Ta} + \text{N}_2$	600~850	1.01×10^4	抛物线	$1.4 \times 10^{-2} \exp(-165/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$

续表

反 应	$t, ^\circ\text{C}$	p, Pa	速率公式	k
Ta + O ₂	250~450	1.0×10^4	抛物线	$3.5 \times 10^{-2} \exp(-115/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
Th + H ₂ O	200~275	$3.3 \times 10^3 \sim 1.33 \times 10^4$	对数	$3.2 \times 10^{-1} \exp(-26.9/RT)$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot (\text{lg}h)^{-1}$
	300~400	$3.3 \times 10^3 \sim 1.33 \times 10^4$	对数	$2.2 \times 10^{-1} \exp(-26.9/RT)$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$
Th + N ₂	670~1250	1.01×10^5	抛物线	$9.2 \times 10^{-4} \exp(-102/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
Th + O ₂	350~450	6.00×10^4	直线	$7.8 \exp(-92/RT)$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
Ti + N ₂	550~850	1.0×10^4	抛物线	$3.8 \times 10^{-3} \exp(-152/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
Ti + O ₂	550~850	$5.3 \times 10^3 \sim 9.33 \times 10^4$	抛物线	$16 \exp(-188/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
U + N ₂	550~750	1.01×10^5	抛物线	$3.2 \times 10^{-2} \exp(-107/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
	775~900	1.01×10^5	抛物线	$6.2 \times 10^{-4} \exp(-64.9/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
U + O ₂	203	2.66×10^4	直线	1.8×10^{-7} $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
V + N ₂	600~900	1.0×10^4	抛物线	$9.4 \times 10^{-4} \exp(-131/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
V + O ₂	400~600	1.0×10^4	抛物线	$1.3 \times 10^{-1} \exp(-128/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
W + H ₂	1050~1450	1.01×10^5	直线	$52 \exp(-205/RT)$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
W + O ₂	400~500	1.0×10^4	抛物线	$1.18 \times 10^3 \exp(-191.0/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
W + 空气	1300~1750	1.3×10^2	直线	$2.4 \exp(-132/RT)$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
Zn + 空气	400	1.01×10^5	抛物线	2.3×10^{-11} $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
Zr + H ₂	250~425	1.01×10^5	抛物线	$1.86 \times 10^{-1} \exp(-72.0/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
Zr + H ₂ O	300~600	4.4×10^3	三级	$6.7 \times 10^{-12} \exp(-124/RT)$ $\text{kg}^3 \cdot \text{m}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$
Zr + N ₂	400~825	1.0×10^4	抛物线	$5 \times 10^{-3} \exp(-164/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
	860~1045	$1.33 \times 10^3 \sim 4.00 \times 10^4$	抛物线	$3.2 \times 10^{-1} \exp(-218/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
	975~1640	1.01×10^5	抛物线	$7.8 \times 10^{-1} \exp(-201/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
Zr + O ₂	575~950	1.01×10^5	三级	$12 \exp(-197/RT)$ $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$

19.5.5 催化反应

表 19.5.5.1 气相-固相催化反应的速率公式和活化能

速率公式中 a, b 为常数, $[A]$ 为 A 物质的浓度

反 应	催化剂	催化剂形状	$t, ^\circ\text{C}$	p, Pa	速率公式	$E, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1. 无机化合物的分解 $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	钨	丝	677~877	$0.8 \sim 0.8 \times 10^2$	k	178
		箔	500~827	$1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-6}$	$k[\text{NH}_3]^{0.8}$	84
	铁	箔	307~557	6.7×10^{-4}	$k[\text{NH}_3]^{10-1}$	1.9×10^2
		膜	335~470	$56 \sim 2.0 \times 10^2$	$k[\text{NH}_3]^{0.5}[\text{H}_2]^{-0.7}$	1.6×10^2
	钼	粉末	400~464	4.00×10^4	k	$1.7 \times 10^2 \sim 178$
	铂	丝	167~397	约 1.3×10^{-2}	约 10^{-4}	71~96
		箔	227~427	$1.7 \sim 2.20 \times 10^5$	k	88.7
		膜	520~610	高压 p_{H_2} $\sim 1.0 \times 10^4$	$k[\text{NH}_3][\text{H}_2]^{-1.5}$ $k[\text{NH}_3]^{0.96}[\text{H}_2]^{-1.63}$	135 2.5×10^2
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	金	丝	130~807	$1.33 \times 10^4 \sim 5.33 \times 10^4$	k	105
	铂	丝	439~670	$1.33 \times 10^4 \sim 4.00 \times 10^4$	$k[\text{HI}]$	57.3~57.95
		聚四氟乙烯载体	80~212	$1.0 \times 10^4 \sim 6.00 \times 10^4$	$k[\text{HI}]$	24

续表

反 应	催化剂	催化剂形状	$t, ^\circ\text{C}$	p, Pa	速率公式	$E, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$2\text{N}_2\text{O} \longrightarrow$	金	丝	834~990	$1.33 \times 10^4 \sim 5.33 \times 10^4$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	87.4
$2\text{N}_2 + \text{O}_2$	铂	丝	545~820	2.7~53	$k[\text{N}_2\text{O}](1+b\sqrt{[\text{O}_2}])^{-1}$	134 ± 4
氧化铜(II)	粉末	300~400	8.0×10^3	$k[\text{N}_2\text{O}]$	105	
$2\text{N}_2\text{O} \longrightarrow$ $2\text{N}_2 + \text{O}_2$	氧化铬(III)	粉末	402~496	$5.3 \times 10^3 \sim 1.73 \times 10^4$	$k[\text{N}_2\text{O}](1+b\sqrt{[\text{O}_2}])^{-1}$	$1.3 \times 10^2 \sim 1.4 \times 10^2$
	氧化镁	粉末	400~550	$6.7 \sim 1.3 \times 10^2$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	1.5×10^2
	氧化镍(II)	粉末	350~500	$1.3 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	77.4
	氧化锌	粉末	350~550	$1.3 \times 10^{-1} \sim 67$	$k[\text{N}_2\text{O}] + (1+b\sqrt{[\text{O}_2}])$	204
$2\text{NO} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	铂	箔	700~1050	$1.91 \times 10^3 \sim 9.1 \times 10^3$	$k[\text{NO}](1+a[\text{O}_2])^{-1}$	71.5
			227~1427	$1.3 \times 10^{-1} \sim 4.0 \times 10^3$	$k_{\text{NO}}[\text{NO}](1+a[\text{NO}] + b[\text{O}_2])^{-1}$	56.5
2. 无机化合物的还原反应 $3\text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	镍	(5%) 氧化铝载体	200~280	$\begin{cases} p_{\text{H}_2}: 1.0 \times 10^4 \sim 8.11 \times 10^4 \\ p_{\text{CO}}: 8.1 \times 10^3 \sim 3.04 \times 10^4 \end{cases}$	$k[\text{H}_2]^{0.77}[\text{CO}]^{-0.31}$	107
	铈	(5%) 氧化铝载体	200~280	$\begin{cases} p_{\text{H}_2}: 1.0 \times 10^4 \sim 8.11 \times 10^4 \\ p_{\text{CO}}: 8.1 \times 10^3 \sim 3.04 \times 10^4 \end{cases}$	$k[\text{H}_2]^{1.04}[\text{CO}]^{-0.21}$	1.0×10^2
	铁	(15%) 氧化铝载体	200~280	$\begin{cases} p_{\text{H}_2}: 1.0 \times 10^4 \sim 8.11 \times 10^4 \\ p_{\text{CO}}: 8.1 \times 10^3 \sim 3.04 \times 10^4 \end{cases}$	$k[\text{H}_2]^{1.14}[\text{CO}]^{-0.05}$	89.1
$3\text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	钨	(5%) 氧化铝载体	200~280	$\begin{cases} p_{\text{H}_2}: 1.0 \times 10^4 \sim 8.11 \times 10^4 \\ p_{\text{CO}}: 8.1 \times 10^3 \sim 3.04 \times 10^4 \end{cases}$	$k[\text{H}_2]^{1.0}[\text{CO}]^{-0.6}$	101
$3\text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	钨	(2%) 氧化铝载体	200~280	$\begin{cases} p_{\text{H}_2}: 1.0 \times 10^4 \sim 8.11 \times 10^4 \\ p_{\text{CO}}: 8.1 \times 10^3 \sim 3.04 \times 10^4 \end{cases}$	$k[\text{H}_2]^{1.0}[\text{CO}]^{0.03}$	82.4
	铂	(1.7%) 氧化铝载体	200~280	$\begin{cases} p_{\text{H}_2}: 1.0 \times 10^4 \sim 8.11 \times 10^4 \\ p_{\text{CO}}: 8.1 \times 10^3 \sim 3.04 \times 10^4 \end{cases}$	$k[\text{H}_2]^{-0.83}[\text{CO}]^{0.04}$	69.9
	铈	(2%) 氧化铝载体	200~280	$\begin{cases} p_{\text{H}_2}: 1.0 \times 10^4 \sim 8.11 \times 10^4 \\ p_{\text{CO}}: 8.1 \times 10^3 \sim 3.04 \times 10^4 \end{cases}$	$k[\text{H}_2]^{0.96}[\text{CO}]^{0.10}$	70.7
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	钨	(1%) 氧化铝载体	290	$p_{\text{CO}}: 2.40 \times 10^4$ $p_{\text{CO}_2}: 3.13 \times 10^4$	$k[\text{CO}]^{-0.21 \pm 0.08}[\text{H}_2\text{O}]^{0.66 \pm 0.08}$	94.1
$\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \longrightarrow$ $\text{N}_2 + \text{CO}_2$	铂	箔	600	$\begin{cases} p_{\text{N}_2\text{O}}: 1.3 \times 10^{-2} \sim 1.3 \times 10^{-3} \\ p_{\text{CO}}: 4 \times 10^{-3} \end{cases}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	
$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \longrightarrow$ $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	铂	箔	327~427	$\begin{cases} p_{\text{N}_2\text{O}}: \text{约 } 4.0 \times 10^3 \\ p_{\text{H}_2}: \text{约 } 4.0 \times 10^3 \end{cases}$	$k[\text{N}_2\text{O}](1+a[\text{H}_2])^{-1}$	10.9

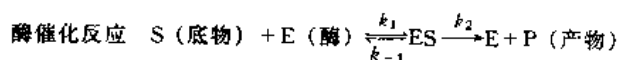
续表

反 应	催化剂	催化剂形状	$t, ^\circ\text{C}$	p, Pa	速率公式	$E, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
3. 无机化合物的氧化反应 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	银	粉末	60~130		$k[\text{H}_2]50.71 \sim 54.31$	
	金	粉末	130~151	$\begin{cases} p_{\text{H}_2}: 4.63 \times 10^3 \sim 9.69 \times 10^4 \\ p_{\text{O}_2}: 2.11 \times 10^3 \sim 9.423 \times 10^4 \end{cases}$	$k[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}]$	87.0
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	镍	丝	195~256	$\begin{cases} p_{\text{H}_2}: 493 \sim 2208 \\ p_{\text{O}_2}: 232 \sim 2464 \end{cases}$	$k[\text{H}_2]$	96
	铂	丝	27~327		$k[\text{O}_2]/[\text{H}_2]$	
	铜	箔 丝	0~100 200~350	$1.3 \times 10^{-6} \sim 1.3 \times 10^{-3}$ 13		38
$2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$	钯	箔	150~160 300~400	$1.3 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-5}$ $1.3 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-5}$	$k[\text{CO}]^{-0.5}[\text{O}_2]^{-1}$ $k[\text{CO}]^{-1}[\text{O}_2]^{-0.5}$	48.1 -8.4
	铂	箔	300	约 1.3×10^{-4}	$k[\text{CO}]^0[\text{O}_2]$ $k[\text{CO}][\text{O}_2]^0$	
		氧化铝载体	200~280	$p_{\text{CO}} > p_{\text{O}_2}$ $p_{\text{CO}} < p_{\text{O}_2}$ 1.01×10^5 低 CO 浓度 高 CO 浓度	$k[\text{CO}][\text{O}_2]^0$ $k[\text{CO}]^{-1}[\text{O}_2]^0$	
	氧化镍 (II)	粉末	200~500 $t > 350$ < 300	$1.3 \sim 1.01 \times 10^5$	$k[\text{CO}][\text{O}_2]^0$ $k[\text{CO}][\text{O}_2]^{1/2}$	67~75
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_3$	铂	网		SO_2 过量 O_2 过量	$k[\text{O}_2][\text{SO}_2]^{-1/2}$ $k[\text{O}_2][\text{SO}_2]^{-1/2}$	
	α -氧化铁		250~400	$p_{\text{SO}_2} + p_{\text{O}_2} \sim 3.00 \times 10^4$	$k[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{1/2}$	54
4. 有机化合物的分解反应* $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	铂	丝	1000~1200	105~601	$k[\text{CH}_4]/[\text{CH}_4]^n$ 分解	130
	镍	粉末	460~500	664~3746	$k[\text{CH}_4]/[\text{CH}_4]^n$ 分解	84
$\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	氧化锌	粉末	202~280		约 k	116
$\begin{cases} \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{(a)} \text{HCHO} + \text{H}_2 \\ \text{HCHO} \xrightarrow{(b)} \text{CO} + \text{H}_2 \end{cases}$	氧化锌-氧化铬		270~300	(CH_3OH) $5.2 \times 10^3 \sim 1.08 \times 10^4$	$k_1[\text{CH}_3\text{OH}]^{(a)}$ $k_2[\text{HCHO}]^{(b)}$	180 126
$\text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	金	丝	618~808	$1.0 \times 10^4 \sim 4.00 \times 10^4$	低压下近似二级反应 高压下近似一级反应	209
	钨	丝	716~889	$3.3 \times 10^3 \sim 4.00 \times 10^4$		209
	铂	丝	645~925	$3.3 \times 10^3 \sim 4.00 \times 10^4$		177
	铂-铈 (10%)	丝	747~926	$3.3 \times 10^3 \sim 4.00 \times 10^4$		188
$\text{HCOOH} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	氧化钛 (IV) 粉末	138~184		$k[\text{HCOOH}]$	124	
$\text{HCOOH} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	镍	膜	143~160	$1.07 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^3$	k	82.4~84.9
	铈	箔	154~212		$k[\text{HCOOH}]$	105
	钯	箔	140~234		$k[\text{HCOOH}]$	92.9
	铂	丝	517.0~572.0	2112~2206	$k[\text{HCOOH}]$	82.4

续表

反 应	催化剂	催化剂形状	$t, ^\circ\text{C}$	p, Pa	速率公式	$E, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{HCOOH} \xrightarrow{(a)} \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\text{HCOOH} \xrightarrow{(b)} \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	玻璃	器壁 器壁	243~303 190~230	2405~2469	$k[\text{HCOOH}]$ $k[\text{HCOOH}]$	117(a) 66.9(b) 111
5. 有机化合物的加氢和卤化反应* $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	铜	还原铜 (细粒)	150~250	$\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_4: 1.69 \times 10^4 \sim 6.76 \times 10^4 \\ \text{H}_2: 1.69 \times 10^4 \sim 6.76 \times 10^4 \end{cases}$	$k[\text{H}_2]^{0.80}[\text{C}_2\text{H}_4]^{0.66}$	
	镍	箔丝	73~200 99~165	$\begin{cases} \text{H}_2 \text{ 过剩} \\ \text{C}_2\text{H}_4: 1.36 \times 10^3 \sim 1.725 \times 10^4 \\ \text{H}_2: 1.32 \times 10^3 \sim 2.138 \times 10^4 \end{cases}$	$k[\text{C}_2\text{H}_4]$ $k[\text{H}_2][\text{C}_2\text{H}_4]/(1+b[\text{C}_2\text{H}_4])$	7.5(73~137 $^\circ\text{C}$)
		膜	0	$\begin{cases} 1.33 \times 10^4 \sim 6.67 \times 10^4 \end{cases}$	$k[\text{H}_2]$	
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	镍	丝	98~178	$\begin{cases} \text{C}_3\text{H}_6: 6.63 \times 10^3 \sim 6.73 \times 10^4 \\ \text{H}_2: 5.29 \times 10^3 \sim 1.07 \times 10^4 \end{cases}$	$k[\text{H}_2][\text{C}_3\text{H}_6]/(1+b[\text{C}_3\text{H}_6])$	
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	玻璃	器壁	0.05~0.15	$\begin{cases} \text{C}_3\text{H}_6: 637 \sim 2.89 \times 10^3 \\ \text{Br}_2: 195 \sim 532 \end{cases}$	$k[\text{C}_2\text{H}_4][\text{Br}_2]$	

表 19.5.5.2 酶催化反应的动力学常数



反应速率 $v = \frac{k_2 c_E c_S}{k_M + c_S}$, c_{E_0} : 底物初始浓度, c_S : 酶的浓度, k_M : 米恰利 (Michaelis) 常数

酶[EC 编号]	底 物	$t, ^\circ\text{C}$	pH	$10^3 k_M, \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	k_2, s^{-1}
乙醇脱氢酶 [1.1.1.1]	乙醇 NAD^+	25	7.2	0.55	3
	乙醛 NADH	25	7.2	0.017 0.24 0.027	90
葡萄糖氧化酶 [1.1.3.4]	D-葡萄糖 O_2	27	5.6	110	1150
	2-脱氧葡萄糖 O_2	25	5.6	0.48 40 0.03	50
3,4-二羟苯甲酸分解酶 [1.13.11.3]	二羟苯甲酸 O_2	24	7.5	0.03 0.043	760
天门冬氨酸转移酶 [2.6.1.1]	L-天门冬氨酸 2-氧化谷氨酸 L-谷氨酸 丁酮二酸	26	7.4	0.9 0.1 4 0.04	300 1000
葡萄糖磷酸变位酶 [2.7.5.3]	3-磷酸葡萄糖 2,3-二磷酸葡萄糖	25	5.9	0.60 8.0×10	1550
乙酰胆碱酯酶 [3.1.1.7]	乙酰胆碱	25	8.0	0.09	1.4×10^4
核糖核酸酶 A [3.1.27.5]	(3',5')胞嘧啶-X X = 腺苷 = 胞嘧啶 = 胸腺嘧啶	25	7.0	1.4 3.3 1.1	2350 160 15

续表

酶[EC 编号]	底 物	$t, ^\circ\text{C}$	pH	$10^3 k_M, \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	k_2, s^{-1}
羧肽酶 A [3.4.17.1]	Cbz-Gly-L-Trp	25	7.5	5.1	89
	Cbz-Gly-L-Phe			6.5	181
	Cbz-Gly-L-Leu			27	106
溶菌酶 [3.2.1.17]	(GlcNAc) ₆	40	5.2	0.010	0.14
胰凝乳蛋白酶 [3.4.21.1]	N-Ac-L-Trp-NH ₂	25	7.0	7.3	0.026
	N-Ac-L-Trp-OEt			0.1	27
	N-Ac-Gly-OEt	25	7.8	445	0.051
	Bz-L-Arg-OEt	25	8.0	0.01	8.4
胰蛋白酶 [3.4.21.14]	N-Ac-L-Tyr-OMe	37	8.0	70	1930
	N-Ac-L-Val-OMe	37	8.0	190	23
	α -N-Bz-L-Arg-OEt	25	5.2	14.5	15.7
木瓜酶 [3.4.22.2]	α -N-Bz-L-Arg-NH ₂	25	6.0	32.3	8.48
	Bz-L-Arg-OEt			170	0.48
胃蛋白酶 [3.4.23.1]	Phe-x				
	x = OMe = Ala-Ala-OMe			0.46 0.13	0.29 28.0
脲酶 [3.5.1.5]	尿素	21	8.0	3.9	3.1×10^4
精氨酸外消旋酶 [5.1.1.9]	D-精氨酸	37	10.0	1.0	350
木糖异构酶 [5.1.1.5]	D-葡萄糖	60	8.0	220	52
	D-木糖			54	132
甘氨酸-tRNA 合成酶 [6.1.1.14]	甘氨酸	30	7.2	0.25	6.0
	ATP			0.021	
	tRNA ^{Gly}			8.8×10^{-5}	

注：表中简称 Ac—乙酰；Bz—苯酰；Cbz—苄氧羰基；OEt—乙氧基；OMe—甲氧基；GlcNAc—N-乙酰-D-氨基葡萄糖(残基)；NAD—烟酰胺腺嘌呤双核苷酸；NADH—二氢烟酰胺腺嘌呤双核苷酸；Gly—甘氨酸；Trp—色氨酸；Phe—苯丙氨酸；Leu—亮氨酸；Arg—精氨酸；Tyr—酪氨酸；Val—缬氨酸；Ala—丙氨酸；ATP—三磷酸腺苷；RNA—核糖核酸。

19.6 电化学数据

19.6.1 电解质溶液

表 19.6.1.1 纯水的电导率

$t, ^\circ\text{C}$	-2	0	2	4	10	18	26	34	50
$\kappa, 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	1.32	1.49	1.69	1.90	2.68	4.15	6.30	9.05	17.8

表 19.6.1.2 KCl 标准溶液的电导率

(1) KCl 水溶液的电导率

 κ 的经验公式: $\kappa = A + Bt(^\circ\text{C}) + Ct(^\circ\text{C})^2$

溶液组成 ^①	$d^{20}, \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	经验公式中的常数值		
		A	B	C
76.627 ₆	1048.0 ₄	0.06509 ₈	1.7319×10^{-3}	4.684×10^{-6}
7.4789 ₆	1004.88 ₇	0.007129 ₅	2.1178×10^{-4}	6.850×10^{-7}
0.74625 ₃	1000.37 ₂	0.0007728 ₄	2.3448×10^{-5}	7.816×10^{-8}

① 溶液组成用每 kg 水所含 KCl 的质量(单位 g)表示。

② d 为 0℃ 时溶液的密度。

(2) 不同温度下 KCl 溶液的电导率

续表

溶液组成 ^①	$\kappa, \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$		
	0℃	18℃	25℃
71.1352	0.06514 ₄	0.09779 ₀	0.11128 ₇
7.41913	0.007134 ₂	0.011161 ₂	0.012849 ₇
0.745263	0.0007732 ₆	0.0012199 ₂	0.0014080 ₈

① 溶液组成用每 kg 溶液中所含 KCl 的质量 (单位 g) 表示 (真空中称量)。

表 19.6.1.3 25℃ 时无机化合物水溶液的摩尔电导 Λ_m $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

电 解 质	$c', \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$												
	0.0005	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0
无机碱类													
KOH ⁺⁺	270.0	268.8	267.4	264.8	261.8	257.9	251.2	245.5	238.2	226.0	209.6	181	101
LiOH ⁺⁺	234	233	232	229	226	223	214	205	194	176	159	131	71
NH ₃ ⁺⁺		38.9	27.4	16.9	12.0	8.3	5.0	3.6	2.6	1.6			
NaOH ⁺⁺	245	244	243	240	238	234	229	221.5	213	197	177	144	
TiOH			248	247	242	236	222	206	188				
$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2$	251	247	245	240	235.0	226.6	215.1	204.2					
$\frac{1}{2}\text{CaO}(\text{OH})_2$				226	220	210							
无机酸类													
HBr		424.8	422.5		418.0	410.7	400.2	391.2	380.7	362.2	334.0		
HCl	423.0	421.4	419.2	415.1	411.4	406.1	397.8	389.8	379.6	359.2	332.8	282.4	
HClO ₃ ⁺⁺				400	396	391	382	375	366	352			
HClO ₄ ⁺⁺	415.0	413.2	410.9	407.5	403.2	398.2	389	380	372				
HF ⁺⁺			137	89.5	64.0	50.5	38.2	34.6	31.2				
HI		420.0	418.2	415.2	412.0	407.8	400.8	393.2	383.4	367.0			
HIO ₃	386.3	383.9	379.9	370.9	359.7	343.3	310.7	278.3	242.2	219.5			
HIO ₄		386	372	335	297	253	192	150	110				
HMnO ₄ ⁺⁺			403	401	396	390	380	373	361	336			
HNO ₃	416.2	414.6	412.9	409.0	405.2	400.8	392.5	384.2	374.4	356.6	333.2	289.8	
HCNS ⁺⁺			393	391	388	385	378	371	362	348			
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{CrO}_4$					193	193	190	186					
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	413.1	399.5	390.3	364.9	336.4	308.0	272.6	250.8	232.3	222.5			
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SiF}_6$		322	245	198	183	175	165	155	146	129	108		
$\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$			311.5		221.7	180.3	132.4	103.9					
无机盐类													
AgClO ₄ ⁺⁺		122.6	122.0	119.4	116.8	113.4	106.6	100.0	92.6				
AgNO ₃	131.4	130.5		127.2	124.8	121.4	115.2	109.1			77.8	64.2	43.1
$\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{SO}_4$		135.7	132.6	126.3	119.9	111.7							
$\frac{1}{3}\text{AlCl}_3$		144	136	125	117.9	110.0	99.7	92.2	84.4	73.7			

续表

电 解 质	$c^*/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$												
	0.0005	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0
$\frac{1}{3}\text{Al}(\text{NO}_3)_3$		125.0	120.4	114.0	108.5	102.9	94.8	87.9	80.5	69.6			
$\frac{1}{6}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$		107.0	95.0	78.9	67.3	57.2							
$\frac{1}{2}\text{BaCl}_2$		134.3	132.3	128.0	123.9	119.1	111.5	105.2	98.7	89.2	80.6	69.0	
$\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$			124.4	120.2	115.8	110.3	100.6	91.6	81.7	65.8			
$\frac{1}{2}\text{CaCl}_2$	131.9	130.4	128.2	124.3	120.4	115.7	108.5	102.5				66.7	40.7
$\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$			123.6	119.5	115.8	110.9	102.5	95.7	88.4	77.0	66.7	50.5	
$\frac{1}{2}\text{CaSO}_4$	127.2	121.4	113.0	100.0	90.0	79.2							
$\frac{1}{2}\text{CdBr}_2$		120.0	110.9	98.3	87.9	76.9	61.4	50.3	40.2	29.0	21.7	15.0	6.1
$\frac{1}{2}\text{CdI}_2$		110.0	100.2	89.5	77.2	63.9	47.3	35.9	27.9	21.4	17.9	14.2	
$\frac{1}{2}\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$				114.8	110.8	106.5	99.3	92.9	85.1	72.3	60.9	47.4	20.9
$\frac{1}{2}\text{CdSO}_4$	118.0	113.0	105.5	92.5	81.9	70.3	56.7	48.4	41.7	33.2	27.0	20.4	
$\frac{1}{3}\text{CeCl}_3$		137.4	133.9		122.1	115.6		99.0					
$\frac{1}{6}\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$		87.6	72.3	56.2	46.8	39.4	31.1						
$\frac{1}{2}\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	122.7	120.4	117.7	113.6	109.3	103.7	96.2						
$\frac{1}{2}\text{Co}(\text{NO}_3)_2$		116.5	113.9	109.9	106.3	101.6	94.9	89.2	83.0	73.6	65.5	54.7	
$\frac{1}{2}\text{CoSO}_4$	118.6	113.0	105.5	93.0	82.7	72.4	59.6	51.1	43.9	35.5	29.4	22.5	
<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	108.8	107.7	106.5	104.1	101.9	98.9	92.7						
<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	108.4	107.5	106.2	104.1	101.5	99.0	93.3						
$\frac{1}{2}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	136.9	135.8	132.3	127.6	122.3	115.7	106.4	97.9					
$\frac{1}{3}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	167.7	163.8	158.4	147.6	138.7	129.4	116.0	105.2	95.6				
$\frac{1}{3}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	143.3	139.8	135.0	125.7	117.4	107.5	94.8						
$\frac{1}{3}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$			159.9	143.1	131.1	120.0	106.9	98.6					
$\frac{1}{2}\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$			149.8	134.3	123	112	98.9	91.1	84.4	75.2	63.8		
$\frac{1}{6}\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$		128	116.9	99.8	85.9	74.5							
CsCl	152.0	150.3	147.7	145.0	141.3								
$\frac{1}{2}\text{CuCl}_2$			123.4	118.7	114.9	110.2	102.5	95.4	87.2	74.7	64.1		

续表

电 解 质	c° , mol·dm ⁻³												
	0.0005	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0
$\frac{1}{2}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$		121.8	120.3	117.4	113.5	108.2	100.5	94.0	86.9	76.3	66.8		
$\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$	120.0	115.0	108.3	95.5	83.5	72.3	59.0	51.0	43.6	35.3	29.0	23.1	
$\frac{1}{2}[\text{Cu}(\text{en})_2]$	130.0	123.5	115.1	100.5	90.7	79.8							
SO_4^{2-}													
$\frac{1}{3}\text{ErCl}_3$		133.6	130.4		118.9	112.8		96.9					
$\frac{1}{6}\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3^{*}$	101	87.5	73.2	58.0	48.8	40.8	32.2	28.0	22.8	18.8	15.7		
$\frac{1}{3}\text{EuCl}_3$		135.4	132.1		120.6	114.2		98.2					
$\frac{1}{2}\text{FeSO}_4$	120.0	115.5	108.5	95.0	83.5	73.0	60.1	52.1	44.8	35.6	28.8	21.4	
$\frac{1}{3}\text{FeCl}_3^{*}$						140	128	114	98	77	16		
$\frac{1}{3}\text{Fe}(\text{NO}_3)_3^{*}$						141	132	122	109	89	74		
$\frac{1}{3}\text{GdCl}_3$		134.7	131.3		120.2	114.0		98.4					
$\frac{1}{6}\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3^{*}$	97	83	69	54.5	45.5	38.5	30.3	25.3	21.1				
$\frac{1}{2}\text{HgCl}_2$	25.4	16.2	10.4	5.7	3.7	2.4	1.3	0.9	0.6				
$\frac{1}{3}\text{HOBBr}_3$		135.6	132.5		121.6	115.8		101.0					
$\frac{1}{6}\text{HO}_2(\text{SO}_4)_3^{*}$	99	86	72	58	48	40.5	32.1	26.6	22.4	17.6			
KBr	149.6	148.8	147.6	145.5	143.2	140.5	135.7	131.2	127.0	120.9	117.2	111.1	
KBrO ₃		126.9	125.6	123.4	121.0	117.8	112.4	107.2	101.1				
KCl	147.8	147.0	145.8	143.6	141.3	138.3	133.4	129.0	124.1	117.3	111.9	105.2	
KClO ₃		135.7	134.4	132.0	129.6	125.7	119.2	116.4	113.3				
KClO ₄	138.8	137.9	136.0	134.2	131.5	127.9	121.6	115.2					
KF ⁺		126.1	124.7	122.3	119.9	116.9							
KHCO ₂	116.1	115.3		112.2	110.1	107.2							
KH ₂ PO ₄ ⁺		107.1	104.6	100.8	98.0	94.9	90.7	85.6	79.3	69.4	58.6		
KI	148.4	147.3	146.3	144.2	141.9	139.1	134.4	130.5	126.3	120.5	117.5	113.7	
KIO ₄	125.8	124.9		121.2	118.5	114.1	106.7	98.1					
KMnO ₄	133.9	133.0	131.7	129.5	127.4	124.1	118.7	113.6					
KCNS		139.9	138.8	136.9	134.4	130.8	124.9	119.8	114.0	106.6			
KNO ₃	142.8	141.8		138.5	135.8	132.4	126.3	120.4		101.5	92.5	79.2	
KReO ₄	126.0	125.1	121.3		118.5	114.5	106.4	97.4					
$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3$				131.8	127.5	122.4	114	107.9	99.1	88.2	80.0		
$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2$	265.5	255.0	239.0	215.2	197.0	178.0	154.5	138.0	121.8	99.4			
$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$	266.5	256.0	241.5	218.0	199.5	181.2	157.5	140.1	124.3	101.3			
$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CrO}_4$		149.0	147.2	143.5	138.7	132.7	123.8	116.3	107.7	88.2			

续表

电 解 质	$c^*, \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$												
	0.0005	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0
$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		130.5	128.0	125.7	124.2	122.5	118.2	113.2	106.7				
$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$	269.0	260.5	247.8	222.2	201.5	182.0	157.8	141.0	124.8	102.8			
$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	268.0	260.0	245.0	220.0	199.5	181.3	157.3	140.1	124.3	101.3			
$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{HPO}_4^{*}$		110.0	108.3	106.8	102.6	98.5	91.3	84.2	71.2				
$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$	267.0	256.5	242.5	218.5	199.8	180.9	157.0	139.3	124.1	101.7			
$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$	149.0	147.1	144.5	139.2	134.0	127.5	117.7	109.3	101.2	89.6	81.5		
$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$	265.0	256.0	242.5	219.0	200.5	181.8	159.0	142.2	126.5	104.9			
$\frac{1}{3} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	167.0	162.1	158.5	150.8	143.9	135.8	123.8	115.1	106.9	97.3			
$\frac{1}{3} \text{K}_3\text{PO}_4^{*}$			128.1	129.8	128.4	124.7	112.2	98.9					
$\frac{1}{4} \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	172.8	166.8	160.0	146.8	135.2	123.2	108.2	98.1	89.7	80.9	77.1	70.7	
$\frac{1}{3} \text{LaCl}_3$		137.4	133.9		122.1	115.6	106.1	99.0	92.0	82.3			
$\frac{1}{3} \text{La}(\text{NO}_3)_3^{*}$			128.9	122.0	117.0	110.0	99.7	91.8	83.5				
$\frac{1}{6} \text{La}_2(\text{SO}_4)_3^{*}$	100.4	86.0	70.8	55.8	46.4	39.0	30.2	25.3					
LiCl	113.1	112.4	111.3	109.3	107.3	104.7	100.1	95.9	90.3	81.5	73.0	61.7	37.7
LiClO_4	104.2	103.4	102.5	100.6	98.6	96.2	92.2	88.6					
LiNO_3		103.0	102.7	100.6	98.5	95.7	91.0	86.5	81.7	75.2			
$\frac{1}{2} \text{Li}_2\text{SO}_4$		116.5	112.2	106.6	103.0	97.5	87.5	79.5	71.4	58.8	47.8		
$\frac{1}{2} \text{MgCl}_2$		124.1	122.4	118.3	114.6	110.0	103.1	97.1			71.8	58.6	32.4
$\frac{1}{2} \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$		119.5	117.4	113.7	110.1	105.7	99.0	93.4	87.2		68.9	56.1	
$\frac{1}{2} \text{MgSO}_4$	122.8	118.1	111.0	99.0	89.0	78.6	65.8	57.4	49.9	40.2	33.1	25.0	10.4
$\frac{1}{2} \text{MnCl}_2$			118.0	112.8	108.7	104.3	97.2	90.7	84.0	73.5	64.4	51.7	24.9
$\frac{1}{2} \text{Mn}(\text{NO}_3)_2^{*}$			104	101	98	95	89	84	78.2	69.3	62.0		
$\frac{1}{2} \text{MnSO}_4$	121.0	115.5	108.0	95.0	84.3	72.3	61.0	52.5	44.9	35.7	29.0	21.8	9.6
NH_4Cl		147.6	146.3	144.1	141.4	138.3	132.8	127.8	122	115	107		
NH_4NO_3		142.0	141.4	138.7	136.2	133.3	128.0	122.8	116.9	108.0			
NH_4CNS			137.0	134.8	132.7	128.8	123.9	119.0	114.0				
$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$	104.5	104.0	102.9	100.6	99.0	96.2	91.4	88.1					

续表

电 解 质	c^* , mol·dm ⁻³												
	0.0005	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0
$\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		143.5	141.5	137.7	133.1	126.8	115.9	107.8	99.1	87.1	77.9		
NaBr	126.9	126.2	125.0	122.8	120.5	117.8	113.2	109.1	104.4	98.0	90.6	80.5	
$\text{NaBrO}_3^{* *}$	104.1	103.2	102.3	100.3	98.2	95.3	89.3	86.2	81.0	74.7			
NaBrO_4		105	103	100.5	98.3	95.5	90.5	85.6					
NaCl	124.5	123.7	122.7	120.6	118.5	115.8	110.1	106.7	101.7	93.6	85.8	74.7	49.5
NaClO_3		113.0	111.4	108.8	106.4	103.4	98.5	94.0	88.3	79.5			
NaClO_4	115.6	114.9	113.8	111.8	109.6	107.0	102.4	98.4					
NaHCO_3	94.4	93.5	92.5	90.3	88.1	85.5	80.6	76.1					
NaH_2PO_4		84.6	81.8	79.5	76.8	74.1	68.8	64.4	59.2	49.3	39.7	28.1	
NaI	125.4	124.3		121.3	119.2	116.7	112.8	108.8		98.8	92.5	83.7	
NaNO_3		120.4	119.1	116.3	113.7	110.7	105.3	98.7	92.0	83.0			
$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7^{* *}$			81.7	79.4	76.8	73.8	68.2	62.5					
$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$				110.7	108.0	103.3	93.6	85.3	76.3	63.4	53.4		
$\frac{1}{2}\text{NaHPO}_4^{* *}$		100.7	99.5	96.9	93.5	88.6	80.8	73.6					
$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{MoO}_4^{* *}$		120.8	117.8	114.0	109.5	104.0	96.5						
$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}$							177	171	162	143	126		
$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3^{* *}$	114.6	113.1	108.6	105.0	99.2								
$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$	125.7	124.2	122.3	117.5	112.6	107.0	97.9	90.1	81.7		59.3	46.9	
$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$			127		118	113		97.5	88.5				
$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{WO}_4$		116.1	113.4	109.2	104.8	99.8	92.2	85.8					
$\frac{1}{3}\text{Na}_3\text{PO}_4^{* *}$		122.1	123.2	122.6	118.7	111.0							
$\frac{1}{3}\text{NdCl}_3$		136.9	133.3		121.5	115.0		98.6					
$\frac{1}{3}\text{Nd}(\text{NO}_3)_3^{* *}$	138.4	135.4	131.6	123.0	113.8								
$\frac{1}{6}\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$		83.1	71.3	57.2	47.7	39.6	31.2	26.1	21.7				
$\frac{1}{2}\text{NiCl}_2^{* *}$	122.8	120.6	117.6	113.6	109.4	103.6	96.5						
$\frac{1}{2}\text{Ni}(\text{NO}_3)_2^{* *}$					109.5	105.5	98.1	92.0	86.0	76.3	66.8	53.8	
$\frac{1}{2}\text{NiSO}_4$	118.7	113.1	105.6	93.2	82.7	72.3	59.2	50.8	43.6	35.2	29.1	22.4	
$\frac{1}{2}\text{PbCl}_2$		138.7	134.5	126.8	118.2	107.6	91.3						
$\frac{1}{2}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$		135.4	134.0	128.1	121.1	112.9	101.0	90.9	79.1	62.9	50.3	36.5	31.6

续表

电 解 质	$c^{*}, \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$												
	0.0005	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0
$\frac{1}{3} \text{PrCl}_3$		137.3	133.8		122.0	115.5		98.9					
$\frac{1}{6} \text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$		85.6	71.6	55.9	46.9	39.5	30.9	25.7	21.3	16.3			
RbCl		149.9	149.7	147.4	144.9	141.0				125.5	114.7	104.5	
$\frac{1}{3} \text{SeCl}_3$		141.5	133.5	123.1	115.8	108.4	98.4						
$\frac{1}{6} \text{Se}_2(\text{SO}_4)_3$		65.7	54.4	42.7	35.8	29.9	24.1						
$\frac{1}{3} \text{SmCl}_3$		135.9	132.6		121.1	114.8		98.5					
$\frac{1}{6} \text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$		98	83	69	55	45.5	38.0	29.6	24.8	21.0			
$\frac{1}{2} \text{SrCl}_2$		130.3	128.2	124.2	120.3	115.5	108.3	102.2	97.2	87.7	78.4		
$\frac{1}{2} \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$			124.0	119.5	115.3	109.8	101.0	93.8	85.4	72.2	59.8	44.5	
TiCl			146.0	142.9	138.8								
TiNO ₃		144.2	142.6	139.5	136.4	132.0	124.3	116.6					
$\frac{1}{2} \text{Tl}_2\text{SO}_4$		147.8	144.2	137.3	130.0	120.9	107.1	96.0	85.0				
$\frac{1}{2} \text{UO}_2\text{Cl}_2^{**}$	185	174	165	156	152	145	134	125	114				
$\frac{1}{2} \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2^{**}$	146	136	128	119	114	108	99	91	83				
$\frac{1}{2} \text{UO}_2\text{SO}_4$	127.2	106.5		63.2	49.2		27.7	22.2		14.4	11.6		
$\frac{1}{3} \text{YCl}_3^{**}$			125.6	122.6	118.5	111.4	105.8	99.3	92.4				
$\frac{1}{6} \text{Y}_2(\text{SO}_4)_3^{**}$	100	87	73.4	58.5	49.0	41.6	32.7	27.5	23.2	19	15		
$\frac{1}{3} \text{YbCl}_3$		132.8	129.6		118.1	112.0		96.4					
$\frac{1}{6} \text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3^{**}$		89.7		60.0	50.5		33.6	28.4					
$\frac{1}{2} \text{ZnCl}_2$										78.0	63.5	44.4	20.5
$\frac{1}{2} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$		117.0	115.1	112.7	110.3	105.9	98.9	92.1	85.4	77.9	68.5	54.9	
$\frac{1}{2} \text{ZnSO}_4$	117.0	112.5	106.0	95.0	84.5	73.3	60.8	52.5	45.0	36.3	30.0	23.5	

* $c' = \gamma v c$, c 为物质的量浓度, $\gamma v = \frac{|v_+ z_+| + |v_- z_-|}{2}$, v_+ 、 v_- 分别为 1mol 电解质 $M_{v_+} A_{v_-}$ 中含有正、负离子的物质的量, z_+ 、 z_- 分别为正、负离子的电荷数。

** 其数值为内插值。

*** en 为乙二胺。

19.6.2 可逆电池的电动势

表 19.6.2.1 标准电极电位及其温度系数

氧化还原系		E°, V	$\frac{dE^\circ}{dT}, \text{mV} \cdot \text{K}^{-1}$	备注
Ac	$\text{Ac}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ac}$	(-2.6)		
Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.7994 +0.7991	-1.000	C
	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	+0.342 +0.344	-1.337	C
	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.2224	-0.658	
	$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.071	-0.058	
	$\text{AgI} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.151	-0.284	
	$\text{AgCN} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0.017	+0.121	
	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0.31	+0.087	
	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0.373	-0.460	
	$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-}$	+0.47	-1.377	
	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	+0.653	-1.182	
	$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	-0.71 [-0.69] [-0.66]	-1.08	C D
	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0.446	-1.158	
	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	+0.472		C
	$\text{AgN}_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{N}_3^-$	+0.293		
	$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	+1.98		
	$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	+0.57 [+0.607]	1.117	D
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	[-1.66]	+0.504	NBS
	$\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 6\text{F}^-$	[-2.07]	-0.20	
	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{OH}^-$	[-2.31]	-0.93	
	$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	[-2.35]		
Am	$\text{Am}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Am}$	[-2.32]	+0.089	
	$\text{Am}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Am}^{3+}$	[+2.18]	+1.53	D
As	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{As}(\text{g})$	(-0.60)	-0.05	
	$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.234		C
	$\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	[+0.560]	-0.364	
Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	(+1.50)		
	$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	[+1.45]	-0.206	NBS
	$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+1.00	-0.63	
	$\text{AuCl}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{Cl}^-$	+1.11		C
B	$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	[-0.87]	-0.481	NBS
	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{B} + 4\text{OH}^-$	[-1.79]	-1.147	
	$\text{BF}_4^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{B} + 4\text{F}^-$	[-1.04]		NBS
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	[+2.90]	-0.395	NBS
	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba} + 2\text{OH}^-$	[-2.81]	-0.93	D
Be	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}$	(-1.85)	+0.565	
Bi	$\text{BiO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	(0.285)		
	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	[-0.46]	-1.214	NBS
	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	[+0.32]		
	$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	+0.16	-0.345	
	$\text{BiCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	[+0.16]		
Br	$\text{Br}_2(\text{liq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	[+1.0652]	-0.629	

续表

氧 化 还 原 系		E°, V	$\frac{dE^{\circ}}{dT}, mV \cdot K^{-1}$	备 注
Br	$Br_2(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Br^{-}$	+1.807	-0.478	NBS
	$BrCl(g) + 2e^{-} \rightleftharpoons Br^{-} + Cl^{-}$	[+1.2]		
	$2BrO_3^{-} + 12H^{+} + 10e^{-} \rightleftharpoons Br_2(aq) + 6H_2O$	[+0.152]	-0.418	
	$BrO_3^{-} + 3H_2O + 6e^{-} \rightleftharpoons Br^{-} + 6OH^{-}$	+0.61	-1.287	
C	$(CN)_2(g) + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2HCN(aq)$	[+0.37]	-0.596	NBS
	$CO_2(g) + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons CO(g) + H_2O$	[-0.12]		NBS
	$CO_2(g) + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons HCOOH(aq)$	[-0.196]	-0.936	NBS
	$2CO_2(g) + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	[-0.49]		
	$2HCNO + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons (CN)_2(g) + 2H_2O$	[+0.33]	-0.588	NBS
	$CNO^{-} + H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons CN^{-} + 2OH^{-}$	[-0.970]	-1.211	
	$C + 4H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons CH_4(g)$	[+0.1316]	-0.209	D
Ca	$Ca^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ca$	[-2.87]	-0.175	NBS
	$Ca(OH)_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons Ca + 2OH^{-}$	[-3.03]	-0.965	
Cd	$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd$	-0.402		D
		-0.403	-0.093	
	$Cd^{+2} + Hg + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd(Hg)$	-0.351	-0.252	
	$Cd(OH)_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd + 2OH^{-}$	[-0.809]	-1.014	
	$CdS + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd + S^{2-}$	[-1.175]	-0.87	
	$CdCO_3 + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd + CO_3^{2-}$	[-0.74]	-1.232	
Ce	$Ce^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Ce$	(-2.33)		C
Cl	$Cl_2(g) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Cl^{-}$	[+1.3595]	-1.260	NBS
	$2HClO(aq) + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2H_2O$	[+1.63]	-0.14	NBS
	$ClO^{-} + H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons Cl^{-} + 2OH^{-}$	[+0.89]	-1.079	
	$HClO_2(aq) + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons HClO(aq) + H_2O$	[+1.64]	-0.55	
	$ClO_2^{-} + H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO^{-} + 2OH^{-}$	[+0.66]	-1.454	
	$ClO_2(g) + H^{+} + e^{-} \rightleftharpoons HClO_2$	[+1.275]	-1.44	
	$ClO_2(g) + e^{-} \rightleftharpoons ClO_2^{-}$	[+1.16]	-2.22	
	$ClO_3^{-} + 2H^{+} + e^{-} \rightleftharpoons ClO_2(g) + H_2O$	[+1.15]		NBS
	$ClO_3^{-} + H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO_2^{-} + 2OH^{-}$	[+0.33]	-1.47	
	$ClO_3^{-} + 3H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons HClO_2 + H_2O$	[+1.21]	-0.25	
	$ClO_4^{-} + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO_2 + H_2O$	[+1.19]	-0.41	NBS
	$ClO_4^{-} + H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons ClO_3^{-} + 2OH^{-}$	[+0.36]	-1.24	
Co	$Co^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Co$	-0.277	+0.06	
	$Co(OH)_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons Co + 2OH^{-}$	[-0.73]	-1.064	
	$Co^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Co^{2+}$	[+1.82]		
	$Co(NH_3)_6^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$	[+0.1]		
Cr	$Cr^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr$	[+0.74]	+0.468	C
	$Cr(OH)_3(\text{水合的}) + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr + 3OH^{-}$	[-1.3]	-0.99	
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	[+1.33]	-1.263	
	$HCrO_4^{-} + 7H^{+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr^{3+} + 4H_2O$	+1.2		
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr(OH)_3(\text{水合的}) + 5OH^{-}$	[-0.13]	-1.675	
Cs	$Cs^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Cs$	-2.923	-1.197	
Cu	$Cu^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Cu$	[+0.521]	-0.058	NBS
	$Cu_2O + H_2O + e^{-} \rightleftharpoons Cu + 2OH^{-}$	[-0.358]	-1.326	NBS
	$CuCl + e^{-} \rightleftharpoons Cu + Cl^{-}$	[+0.137]	-0.635	NBS
	$CuBr + e^{-} \rightleftharpoons Cu + Br^{-}$	[+0.033]	-0.445	
	$CuI + e^{-} \rightleftharpoons Cu + I^{-}$	[-0.185]	-0.200	

续表

氧化还原系		E^\ominus, V	$\frac{dE^\ominus}{dT}, mV \cdot K^{-1}$	备 注
Cu	$Cu_2S + 2e \rightleftharpoons Cu + S^{2-}$	$[-0.89]$	-1.04	D
	$CuN_3 + e \rightleftharpoons Cu + N_3^-$	+0.031		C
	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	$[+0.337]$	+0.008	NBS
	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	$[+0.153]$	+0.073	NBS
	$2Cu(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Cu_2O + 2OH^- + H_2O$	$[-0.080]$	-0.725	
	$Cu^{2+} + Cl^- + e \rightleftharpoons CuCl$	$[+0.538]$	+0.650	
	$Cu^{2+} + Br^- + e \rightleftharpoons CuBr$	$[+0.640]$	+0.460	
	$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI$	$[+0.86]$	+0.215	
D	$2D^+ + 2e \rightleftharpoons D_2(g)$	-0.0034		
Dy	$Dy^{3+} + 3e \rightleftharpoons Dy$	(-2.35)		
Er	$Er^{3+} + 3e \rightleftharpoons Er$	(-2.30)		
Eu	$Eu^{3+} + 3e \rightleftharpoons Eu$	(-2.41)		
	$Eu^{3+} + e \rightleftharpoons Eu^{2+}$	-0.43		
F	$F_2(g) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF(aq)$	$[+3.06]$	-0.60	
	$F_2(g) + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	$[+2.87]$	-1.830	NBS
	$F_2O(g) + 2H^+ + 4e \rightleftharpoons 2F^- + H_2O$	$[+2.15]$	-1.184	
Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	0.440	+0.052	
	$Fe(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Fe + 2OH^-$	$[-0.877]$	-1.06	
	$FeS(s) + 2e \rightleftharpoons Fe + S^{2-}$	$[-0.95]$	-0.97	D
	$FeCO_3 + 2e \rightleftharpoons Fe + CO_3^{2-}$	$[-0.756]$	-1.293	
	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771	+1.188	
	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+0.356		
	$Fe(OH)_3 + e \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^-$	$[-0.56]$	-0.96	
	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e \rightleftharpoons Fe^{3+} + 4H_2O$	$[+2.20]$	-0.85	D
	$FeO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 5OH^-$	$[+0.72]$	-1.62	D
Ga	$Ga^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ga$	$[-0.56]$ $[-0.53]$	+0.67	
Gd	$Gd^{3+} + 3e \rightleftharpoons Gd$	$[-2.40]$	+0.15	
Ge	$GeO_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Ge + 2H_2O$	$[-0.15]$	-0.335	
	$H_2GeO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Ge + 3H_2O$	$[-0.131]$		
	$HGeO_3^- + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons Ge + 5OH^-$	$[-1.07]$	-1.29	C
	$GeO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons GeO + H_2O$	-0.12		
H	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2(g)$	± 0.0000	0	
	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2(aq, satd)$	0.0004	+0.033	
	$H_2(g) + 2e \rightleftharpoons 2H^-$	$[-2.25]$	-1.57	
Hf	$Hf^{4+} + 4e \rightleftharpoons Hf$	$[-1.70]$		
	$HfO_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Hf + 2H_2O$	(-1.57)		
Hg	$Hf^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	$[-0.789]$ $[-0.792]$		
	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	+0.2676 +0.2680	-0.317	C
	$Hg_2Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Br^-$	+0.1397 +0.1392	-0.142	C
	$Hg_2I_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2I^-$	-0.0405 -0.040	+0.019	C
	$Hg_2C_2O_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + C_2O_4^{2-}$	+0.415		C

续表

氧化还原系		E°, V	$\frac{dE^\circ}{dT}, mV \cdot K^{-1}$	备注
Hg	$Hg_2(IO_3)_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2IO_3^-$	+0.394		C
	$Hg_2(N_3)_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2N_3^-$	-0.257		C
	$HgO(\text{red}) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg + 2OH^-$	+0.098	-1.120	
	$HgS + 2e^- \rightleftharpoons Hg + S^{2-}$	[-0.69]	-0.79	D
	$HgBr_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg + 4Br^-$	[+0.223]	-0.42	D
	$HgI_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg + 4I^-$	[-0.038]	+0.04	D
	$Hg(CN)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg + 4CN^-$	[-0.37]	+0.78	
Ho	$Ho^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ho$	(-2.32)		
I	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.535 _s	-0.148	
	$I_2(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.621		C
	$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+0.545 +0.536	-0.214	C
	$HIO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons I^- + H_2O$	[+0.99]		
	$HIO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_2 + H_2O$	[+0.145]	0.42	D
	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	+1.195	-0.364	
	$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons I^- + 6OH^-$	[+0.26]		
In	$In^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons In$	-0.33 -0.342	+0.40	C
	$In(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons In + 3OH^-$	[-1.00]	-0.97	
	$In^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons In^+$	-0.40		C
Ir	$Ir^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ir$	(+1.15)		
	$IrCl_6^{3-} + 3e^- \rightleftharpoons Ir + 6Cl^-$	[+0.77]	-0.03	D
	$IrCl_6^{2-} + e^- \rightleftharpoons IrCl_6^{3-}$	1.017	-1.11	
K	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.925	-1.080	
La	$La^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons La$	(-2.25)	+0.085	
	$La(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons La + 3OH^-$	[-2.90]	-0.95	
Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3.03 -3.045	-0.534	C
Lu	$Lu^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Lu$	(-2.25)	+0.193	
	$Lu(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons Lu + 3OH^-$	[-2.72]		
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	(-2.37)	+0.103	NBS
	$Mg(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Mg + 2OH^-$	[-2.69]	-0.945	
Mn	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	[-1.190] [-1.18]	-0.08	C
	$Mn(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Mn + 2OH^-$	[-1.55]	-1.079	
	$MnCO_3 + 2e^- \rightleftharpoons Mn + CO_3^{2-}$	[-1.50]	-1.232	D
	$Mn(CN)_6^{4-} + e^- \rightleftharpoons Mn(CN)_6^{5-}$	-1.05		C
	$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	[+1.51]	+1.23	D
	$Mn(OH)_3 + e^- \rightleftharpoons Mn(OH)_2 + OH^-$	[+0.15]	-0.903	D
	$MnO_2(\text{软锰矿}) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23	-0.661	
	$MnO_2(\text{软锰矿}) + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Mn(OH)_2 + 2OH^-$	-0.05	-1.329	
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	[+1.51]	-0.66	
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	[+1.695]	-0.666	
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	[+0.588]	-1.778	
	$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0.564		C
Mo	$Mo^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Mo$	(-0.2)		
	$Mo(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Mo(CN)_6^{4-}$	+0.73		

续表

[illegible]

续表

氧化还原系		E°, V	$\frac{dE^\circ}{dT}, mV \cdot K^{-1}$	备注
P	$H_3PO_4(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3(aq) + H_2O$	$[-0.276]$	0.36	NBS
	$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + 3OH^-$	$[-1.12]$	-0.49	
	$P(白) + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_3(g)$	$[+0.06]$	-0.104	
	$P(白) + 3H_2O + 3e^- \rightleftharpoons PH_3 + 3OH^-$	$[-0.89]$	-0.938	
Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.126	-0.451	C
	$PbF_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2F^-$	-0.350		
	$PbCl_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2Cl^-$	$\begin{cases} -0.266 \\ -0.268 \end{cases}$	-0.475	C
	$PbBr_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2Br^-$	$\begin{cases} -0.274 \\ [-0.284] \end{cases}$	-0.341	C
	$PbI_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2I^-$	$\begin{cases} -0.364 \\ -0.365 \end{cases}$	-0.124	D
	$PbS_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + S^{2-}$	$\begin{cases} -0.356 \\ [-0.359] \end{cases}$	-1.1015	C
	$PbCO_3 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + CO_3^{2-}$	-0.506	-1.294	D
	$Pb(N_3)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2N_3^-$	-0.380		C
	$PbO_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons PbO(红) + 2OH^-$	$\begin{cases} +0.28 \\ +0.248 \end{cases}$	-1.194	C
	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	+1.685	-0.326	
	$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd$	+0.987		C
	$PdCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pd + 4Cl^-$	+0.62	-0.12	
	$PdBr_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pd + 4Br^-$	+0.60	+0.235	
Pm	$Pm^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Pm$	(-2.42)		
	$Po^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Po$	$(+0.8)$		
Pt	$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	$(+1.2)$		NBS
	$Pt(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pt + 2H_2O$	$[+0.98]$		
	$PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+0.68		
	$PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$	$[+0.73]$		
Pu	$Pu^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Pu$	(-2.03)	+0.06	C
	$Pu(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons Pu + 3OH^-$	(-2.42)		
	$Pu^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Pu$	+0.97	+1.40	
	$PuO_2^+ + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons Pu^{4+} + 2H_2O$	$[+1.15]$	-382	
	$PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pu^{4+} + 2H_2O$	$[+1.04]$	-1.56	
	$PuO_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons PuO_2^+$	$\begin{cases} +0.916 \\ +0.93 \end{cases}$	0.71	
Ra	$Ra^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ra$	$[-2.92]$	-0.59	NBS
Rb	$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$	-2.925	-1.245	
Re	$Re^+ + 2e^- \rightleftharpoons Re^-$	-0.23		C
	$Re^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Re$	$(+0.3)$		
	$ReO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Re + 2H_2O$	$[+0.252]$		
	$ReO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons Re + 4H_2O$	$\begin{cases} [+0.37] \\ [+0.363] \end{cases}$	-0.51	
	$ReO_4^- + 4H_2O + 7e^- \rightleftharpoons Re + 8OH^-$	$[-0.584]$	-1.46	
	$ReO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons ReO_2 + 2H_2O$	+0.51		
	$ReO_4^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons ReO_2 + H_2O$	+0.77		
Rh	$Rh^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Rh$	$(+0.8)$		

续表

氧化还原系		E°, V	$\frac{dE^{\circ}}{dT}, mV \cdot K^{-1}$	备注
Rh	$RhCl_6^{3-} + 3e^- \rightleftharpoons Rh + 6Cl^-$	$(+0.44)$	-0.145	
	$Rh_2O_3 + 3H_2O + 6e^- \rightleftharpoons Rh + 6OH^-$	$[+0.04]$	~ 1.23	
Ru	$RuO_4 + e^- \rightleftharpoons RuO_4^-$	-0.6		
	$RuO_4 + e^- \rightleftharpoons RuO_4$	$+1.00$		C
S	$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(aq)$	$[+0.141]$	-0.209	
	$S(\text{菱形}) + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$	$\begin{cases} -0.48 \\ (-0.447) \end{cases}$	-0.93	D
	$5S + 2e^- \rightleftharpoons S_5^{2-}$	-0.34		C
	$S_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2S + 2Cl^-$	$[+1.23]$	-0.64	
	$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2S + 3H_2O$	$[+0.5]$		C
	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S + 3H_2O$	$[+0.450]$	-0.66	
	$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	$[+0.40]$	-1.26	
	$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	$[-0.58]$	-1.145	
	$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HS_2O_4^- + 2H_2O$	$[-0.08]$		
	$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	$[-1.12]$	-0.71	
	$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2SO_3$	$\begin{cases} (-0.6) \\ (+0.57) \end{cases}$	$+1.10$	C
	$4H_2SO_3 + 4H^+ + 6e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 6H_2O$	$[+0.51]$	-1.31	
	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	$[-0.93]$	1.389	
	$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_6^{2-} + 2H_2O$	$[-0.22]$	$+0.52$	
	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	$[+0.08]$	-1.11	
	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	$[+2.01]$	-1.26	
	$(CNS)_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2CNS^-$	0.77		
Sb	$Sb + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons H_3Sb(g)$	(-0.51)	-0.06	
	$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2O$	$+0.152$	-0.375	
	$Sb_2O_4 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2SbO^+ + 2H_2O$	$[+0.68]$		
	$Sb_2O_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 2H_2O$	$[+0.692]$		
	$Sb_2O_3 + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	$[+0.581]$		
Sc	$Se^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Se$	(-2.08)	$+0.25$	
Se	$Se + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Se(aq)$	$[-0.40]$	-0.028	NBS
	$Se(\text{灰}) + 2e^- \rightleftharpoons Se^{2-}$	$[-0.92]$	~ 0.89	
	$SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Se + 6OH^-$	$[-0.366]$	1.318	
	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se(\text{灰}) + 3H_2O$	$[+0.740]$	-0.520	
	$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	$[+1.15]$	$+0.553$	NBS
	$SeO_4^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SeO_3^{2-} + 2OH^-$	$[+0.05]$	-1.187	
Si	$SiO_2(\text{石英}) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Si + 2H_2O$	$[-0.86]$	-0.374	NBS
	$SiF_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Si + 6F^-$	$[-1.2]$	-0.65	
	$Si + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons SiH_4(g)$	$[+0.102]$	-0.197	
Sm	$Sm^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sm$	(-2.41)	$+0.136$	C
Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(\text{白})$	$\begin{cases} -0.140 \\ [-0.136] \end{cases}$	-0.282	D
	$SnS + 2e^- \rightleftharpoons Sn + S^{2-}$	$[-0.87]$	-1.01	
	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	$+0.15$		
	$SnF_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Sn + 6F^-$	-0.25	-0.693	
Sr	$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	$[-2.89]$	-0.191	
	$Sr(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Sr + 2OH^-$	$[-2.88]$	-0.96	D
	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Sr + 2OH^- + 8H_2O$	$[-2.99]$		
Ta	$Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e^- \rightleftharpoons 2Ta + 5H_2O$	$[-0.81]$	-0.377	NBS

续表

氧化还原系		E°, V	$\frac{dE^\circ}{dT}, mV \cdot K^{-1}$	备注
Tb	$Tb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Tb$	(-2.39)		
Tc	$Tc + e^- \rightleftharpoons Tc^-$	(-0.5)		C
	$TcO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Tc + 2H_2O$	(+0.27)		C
	$TcO_4 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons TcO_2 + 2H_2O$	+0.74		
Te	$Te + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Te(g)$	[-0.72]	+0.280	NBS
	$TeO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Te + 2H_2O$	+0.529	-0.370	
	$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Te + 6OH^-$	[-0.57]	-1.23	
	$TeOO_2 + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Te + 2H_2O$	[+0.559]		C
	$H_2TeO_6 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons TeO_2 + 4H_2O$	[+1.02]	+0.13	
Th	$Th^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Th$	(-1.90)	+0.28	
	$Th(OH)_4 + 4e^- \rightleftharpoons Th + 4OH^-$	[-2.48]	-0.99	
Ti	$TiO_2(水合物) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ti + 2H_2O$	[-0.86]		
	$TiF_6^{2-} + 4e^- \rightleftharpoons Ti + 6F^-$	[-1.19]	-0.965	
	$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$	-1.63		
Tl	$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl$	-0.3363	-1.327	
	$TlCl + e^- \rightleftharpoons Tl + Cl^-$	-0.557	-0.611	
	$TlBr + e^- \rightleftharpoons Tl + Br^-$	-0.658	-0.413	
	$TlI + e^- \rightleftharpoons Tl + I^-$	[-0.77 -0.753]	-0.150	
	$TlOH + e^- \rightleftharpoons Tl + OH^-$	-0.3445	-0.868	
	$Tl_2S + 2e^- \rightleftharpoons 2Tl + S^{2-}$	[-0.90]	-0.94	D
	$TlCNS + e^- \rightleftharpoons Tl + CNS^-$	-0.56		C
	$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	{ +1.28 +1.25 }	+0.89	C
	$Tl_2O_3 + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2Tl^+ + 6OH^-$	+0.02		C
Tm	$Tm^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Tm$	(-2.28)		
U	$U^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons U$	[-1.80]	-0.07	
	$U(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons U + 3OH^-$	[-2.17]		
	$U^{4+} + e^- \rightleftharpoons U^{3+}$	-0.61		
	$UO_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons U + 4OH^-$	[-2.39]	-1.220	
	$UO_2^+ + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	{ (+0.55) (+0.62) }	-3.13	C
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	{ (+0.31) (+0.334) }	-1.27	C
	$UO_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons UO_2^+$	{ +0.062 +0.05 }	+0.58	C
	$U(OH)_4 + e^- \rightleftharpoons U(OH)_3 + OH^-$	-2.14		
V	$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V$	(-1.18)		
	$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	-0.255		
	$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	+0.337		C
	$V(OH)_4^+ + 4H^+ + 5e^- \rightleftharpoons V + 4H_2O$	[-0.253]		
	$HV_6O_{17}^{3-} + 16H_2O + 30e^- \rightleftharpoons 6V + 33OH^-$	[-1.15]		
	$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	+0.9994		C
W	$WO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons W + 2H_2O$	[-0.12]		
	$W(CN)_8^{3-} + e^- \rightleftharpoons W(CN)_8^{4-}$	+0.457		C
	$W_2O_5 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2WO_2 + H_2O$	[-0.043]		
	$WO_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons W + 3H_2O$	[-0.09]	-0.400	
	$2WO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons W_2O_5 + H_2O$	[-0.03]		

续表

氧化还原系		E°, V	$\frac{dE^\circ}{dT}, \text{mV} \cdot \text{K}^{-1}$	备 注
Y	$\text{Y}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Y}$	(-2.37)	+0.18	
	$\text{Y}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Y} + 3\text{OH}^-$	(-2.8)		
Yb	$\text{Yb}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Yb}^+$	(-2.27)		
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7628	0.091	
	$\text{ZnS}(\text{纤锌矿}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	[-1.405]	-0.85	D
	$\text{ZnCO}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	[-1.06]	-1.164	NBS
	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	[-1.245]	-1.002	
	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	[-1.26]	+0.32	
Zr	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zr}$	(-1.53)		
	$\text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O}$	[-1.43]		NBS

注: 1. C, D 引自 Charlot 及 Bethune 的著作。

2. NBS 国家标准局(美)。

3. () 推算值。

4. [] 据 NBS 热力学数据计算值。

5. E° 为 25℃ 的数据。6. $\frac{dE^\circ}{dT}$ 全部引用 De Bethune 的数据。表 19.6.2.2 25℃ 汞盐电极的标准电极电位
(相对于 NHE^①)

电 极	E°, V	
Hg Hg ₂ Br ₂ HBr	0.13917	0.14095(5℃), 0.14041(15℃), 0.13985(20℃), 0.137726(35℃), 0.13503(45℃)
Hg Hg ₂ I ₂ HCl, KI	-0.0405	
Hg Hg ₂ HPO ₄ H ₃ PO ₄	0.6359	
Hg Hg ₂ (IO ₃) ₂ KIO ₃	0.3944	
Hg Hg ₂ (OAc) ₂ HOAc	0.5117	
Hg Hg ₂ C ₂ O ₄ H ₂ C ₂ O ₄	0.4166	
Hg HgO KOH($\alpha=1$)	0.098 ^②	$E^\circ = 0.63495 - 781.44 \times 10^{-6}t - 426.89 \times 10^{-9}t^2$
Hg Hg ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄	0.61515	(t 为测定温度, °C)

① NHE 为标准氢电极。

② Pt, H₂|KOH|HgO|Hg 的电动势, 是以 NHE 为基准, 将 0.9260V 换算而成。表 19.6.2.3 饱和甘汞电极 (SCE) 的电极电位
相对于 NHE^①

$t, ^\circ\text{C}$	E, V	$t, ^\circ\text{C}$	E, V	$t, ^\circ\text{C}$	E, V
0	0.2568	25	0.2412	50	0.2233
10	0.2507	30	0.2378	60	0.2154
20	0.2444	40	0.2307	70	0.2071

① NHE 为标准氢电极。

表 19.6.2.4 甘汞电极的电位与温度的关系
相对于 NHE; t 为测定温度, 单位为 °C

甘汞电极	E, V
SCE ^①	$0.2412 - 6.61 \times 10^{-4}(t-25) - 1.75 \times 10^{-6}(t-25)^2 - 9 \times 10^{-10}(t-25)^3$
NCE ^②	$0.2801 - 2.75 \times 10^{-4}(t-25) - 2.50 \times 10^{-6}(t-25)^2 - 4 \times 10^{-9}(t-25)^3$
0.1NCE ^③	$0.3337 - 8.75 \times 10^{-5}(t-25) - 3 \times 10^{-6}(t-25)^2$

① SCE 为饱和甘汞电极。

② NCE 为当量甘汞电极。

③ 0.1NCE 为 0.1 N 甘汞电极。

19.7 表面性质与胶体数据

19.7.1 界面张力测定与计算方法

界面张力 interfacial tension 物质的相与相间的分界面即为界面,它可以是单分子层或几个分子层厚。物质一般有气、液、固三态,相应的气、液、固三相,可以组合成气-液,液-液,气-固,液-固及固-固五种界面类型,习惯上把有气相组成的界面称为表面。由于界面上存在着界面张力,表面压力,界面粘度和界面电场力等一些特殊的作用力,因此在界面上会产生各种特有的现象。在多相体系中,界面上的物理化学过程往往起着决定作用,因而对界面现象的认识和研究具有重要意义,在众多的界面现象中均涉及到界面张力,它是最基本的也是最重要的热力学性质之一,由此出发,根据热力学推导,可以得到下述3个界面化学中重要的基本公式:(1)描述作用于气-液-固系统的三相交界线上的3种界面张力之间关系的 Young 公式(1805年由 T.Young 首先提出);(2)描述界面曲率与界面张力之间关系的 Laplace 公式(1806年由 P.S.de Laplace 导出);(3)描述溶液的表面张力与溶液浓度及表面吸附量之间关系的 Gibbs 吸附等温公式(1876年由 W.Gibbs 提出)。W.Thomson 于 1871 年从 Laplace 方程出发导出了描述界面曲率与液体饱和蒸汽压之间关系的 Kelvin 公式,而 Laplace 公式又为界面张力的实验测定提供了理论依据。

界面张力精确测定,特别是当前3次采油化学的进展要求对超低界面张力的精确测定,一直是本研究领域的热门课题之一。常见的界面张力测定方法见表 19.7.1.1 和表 19.7.1.2。

界面张力研究的另一项主要内容是通过混合物中各纯组分的物性及组成来预测界面张力。由于对固体表面特性的研究还很不充分,同时,也缺乏精确、可靠的实验手段来直接测定固体的表面张力,因此,迄今为止,对界面张力的理论预测仅限于气-液和液-液相界而。表 19.7.1.3 所列为常用的预测液体混合物表面张力及液体混合物相间界面张力的方法。

就气-液表面张力的关联和预测而言,对二元混合物已能提出在精度上和普遍性上都非常满意的方程,对三元及三元以上的混合物,也可通过各二元系的实验数据来关联和预测。但对于组分间极性差异较大的多元系及含水体系的表面张力预测,目前尚无满意的结果,其关键仍在于界面相的非理想性的影响及分子的取向,这是今后有待进一步解决的问题。

表 19.7.1.1 气-液和液-液界面张力测定方法

方法	计算公式	精度	适用范围	方法	计算公式	精度	适用范围
滴滴法或贴泡法	$\sigma = \frac{\Delta \rho g b^2}{\beta}$ β 和 b 可查表	0.1%	熔融金属表面张力及液体表面(界)面张力	滴体积法	$\sigma = \frac{V \Delta \rho g f}{r}$ f 需查表	0.1%	纯液体表面(界)面张力或界面平衡较快的溶液表面(界)面张力
悬滴法	$\sigma = \frac{\Delta \rho g d^2}{H}$ H 可查表	千分之几	液体表面(界)面张力,高温液体或具有反应活性的系统	环法	$\sigma = \frac{P}{4\pi R^2} f$ f 需查表	0.1%	液体表面(界)面张力
停滴法	$\sigma = \frac{\Delta \rho g h^2}{2}$	千分之几	大液滴或大气泡	吊片法	$\sigma = \frac{P}{2(l+l')}$ $\sigma = \left[G_1 - H_1 \left(\frac{G_1 - G_2}{H_1 - H_2} \right) \right]^3$	0.1%	液体表面(界)面张力
毛细管上升法	$\sigma = \frac{\Delta \rho g a^2}{2}$ $a^2 = rh$, 查表迭代求取	最准确的绝对方法	液体表面张力	旋滴法	$G = \frac{3\pi \eta}{2} \left(\frac{\Delta \rho \omega^2}{4} \right)^{1/3}$ $H = \frac{\Delta \rho \omega^2}{4}$		液体表面(界)面张力和超低界面张力
最大气泡压方法	$\sigma = kh$ k 是毛细管常数,需标定	千分之几	熔融金属表面张力,表面平衡较快的液体表面张力				
滴重量法	$\sigma = \frac{mg}{2\pi f}$ f 需查表	0.1%	纯液体表面张力或表面平衡较快的溶液的表面张力				

表 19.7.1.2 气-固和液-固界面张力测定方法

方 法	实 验 方 法
外推法	将固体加热熔化,测液态表面张力与温度关系 $\sigma = f(t)$,作图外推至凝固点以下,估算固体表面张力
应变速率法	拉伸加热的固体,在低应力下,固体应变速率与应力呈直线关系,将直线延伸至应变速率为零,这时应力与固体周边上表面张力相等
溶解热法	测定具有不同比表面的同一晶体的溶解热,从差值能估算表面能和表面自由焓
晶体平衡外形法	在接近熔点时退火,使小晶体趋于具有平衡外形,可估算各晶面的相对表面自由焓

续表

方 法	实 验 方 法
劈裂法	测量固体被劈成两半时所需的功,估算表面能
接触角法	测定液体和固体接触角,能得到气-固、液-固界面自由焓信息
临界表面张力法	将不同液体的表面张力对液-固接触角的余弦作图,并外推至 $\cos\theta=1$,此时的表面张力值是反映固体表面极性的一个特征值

与气-液表面张力的计算相比,液-液界面张力的计算要复杂得多,各组分的分子结构和分子间复杂的相互作用所造成的分子在界面上取向和溶质分子在界面上吸附成为影响界面张力的主要因素,由于目前溶液理论还很不完整,对各种溶液的处理带有很大局限性,因此对液-液界面张力的预测大多限于二元系,并能得到较满意的结果,但对三元系则限于半经验的关联,并且预测精度不高,尚需建立更好的预测方法或精度更高的普遍化方程,其关键仍在于考虑分子在界面上的取向及分子的结构和分子间相互影响。

界面张力理论计算的统计热力学方法是界面张力研究领域又一个十分活跃的课题。对球形简单分子,1949年 J.G.Kirkwood 和 F.P.Buff 提出表面张力计算公式。

$$\sigma = \left(\frac{\pi}{8}\right) \rho^2 \int_0^{\infty} g(r) \epsilon(r) r^4 dr$$

表 19.7.1.3 常用预测溶液表面和界面张力方法

界面类型	计 算 公 式	说 明
气-液界面	$\sigma^{1/4} = \frac{P_m (\rho_L - \rho_v)}{M_m}$ $\sigma^{1/4} = \rho_m \sum_i x_i \sigma_i^{1/4} / \rho_i$ $\sigma^{1/4} = \varphi_w^i \sigma_w^{1/4} + \varphi_o^i \sigma_o^{1/4}$ $\sigma = \frac{A_i}{A_i^*} \sigma_i + \frac{RT}{A_i^*} \ln \frac{a_i^*}{a_i^s}$ $\sigma = \sum_i \frac{x_i \sigma_i}{\sum_j x_j f_j} - \sum_i \sum_j \frac{x_i x_j \sigma_i \sigma_j }{\sum_k f_k x_k \sum_l f_l x_l}$ $(\sigma_4 A_m)^{2/3} = \sum_i x_i \left[\sum_j x_j D_{ij} (\sigma_j A_{ji}) / \sum_k x_k D_{ik} \right]$	<p>P_m—溶液平均等张比容; M_m—溶液平均分子量</p> <p>适用于低压系统; ρ_m—溶液平均密度; x_i—i 组分摩尔分数; σ_i—i 组分表面张力</p> <p>适用于有机物水溶液; φ_w^i, φ_o^i—水、有机物表面体积分数</p> <p>A_i—i 组分在纯物质表面相的摩尔横截面积; A_i^*—i 组分在溶液表面相的偏摩尔横截面积; a_i^s, a_i^p—i 组分在表面相及主体相中活度</p> <p>f—可调参数</p> <p>D—可调参数</p>
液-液界面	$(\sigma\varphi)_m = \sum_i x_i (\sigma\varphi)_i$ $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 - 2 \sqrt{\sigma_1^d \sigma_2^d}$ $\sigma = \frac{1}{A_i^*} \left(RT \ln \frac{r_1^s x_1^s}{r_1^l x_1^l} + \frac{\partial \Delta F^s}{\partial n_1^s} \right)$ $\sigma = QZ_m (1 - k_{12}) W_{12} (\Phi_1^* \Phi_1^*)^2$ $\sigma = \sigma_0' (C - C_0)^{10/7}$ $\sigma = \frac{KRTX}{A_{\infty} \exp(x) (x_1^s q_1 + x_2^s q_2 + x_3^s q_3)}$ $\sigma = \sigma_0 \left(\frac{x}{x_0} \right)^{B+CX}$	<p>$(\sigma\varphi)$—对比表面张力</p> <p>$f_1 \varphi = T_c^{-1} V_c^{2/3}$</p> <p>$\varphi_m = T_m^{-1} V_m^{2/3}$</p> <p>$\sigma^d$—分子间色散力相互作用对界面张力贡献</p> <p>r^s—表面活度系数</p> <p>QZ_m—晶格参数群</p> <p>W_{12}—分子间相互作用交换能</p> <p>$\Phi_1^* \Phi_1^*$—组分在两相中的节体积分数</p> <p>k_{12}—界面上分子取向因子</p> <p>C—浓度; C_0—参考浓度; σ_0'—标量因子</p> <p>$x = -\ln(x_1^s + x_2^s + x_3^s)$</p> <p>$A_{\infty}$—标准节的范德华表面积</p> <p>$q$—面积结构参数</p> <p>$K$—实验回归参数</p> <p>$x_1^s$—组分 1 在贫相摩尔分数</p> <p>$x_2^s$—组分 2 在贫相摩尔分数</p> <p>$r$—富相</p> <p>$B, C$—可调参数</p> <p>$X = -\ln(x_1^s + x_2^s + x_3^s)$</p> <p>$\sigma_0, x_0$ 为 $x_3=0$ 时的 σ 和 x</p>

现在在界面张力的处理上已取得相当的理论进展,可采用平均密度来代替难以得到的径向分布函数 $g(r)$ 。由于分子间势 $\epsilon'(r)$ 和径向分布函数 $g(r)$ 的局限性,上述方程只能用于非常简单的体系,对于比较复

杂的体系,必须进行适当的简化处理,即使这样,得到的主程对于计算实际体系的表(界)面张力仍显复杂。因此,统计热力学方法虽具有比较严格的理论基础,但到目前为止,还远远没有进入实用阶段。可以预见,随着溶液理论的发展和完善,界面张力的理论计算必将建立在统计热力学的严格理论基础之上。

19.7.2 表面性质

表 19.7.2.1 空气与水接触的表面张力

温度 T K	表面张力 σ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	温度 T K	表面张力 σ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	温度 T K	表面张力 σ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
-10	77.10	291	73.05	313	69.55
-5	76.40	293	72.75	323	67.90
273	75.62	295	72.44	333	66.17
278	74.90	297	72.12	343	64.41
283	74.20	299	71.82	353	62.60
285	73.92	301	71.47	363	60.74
287	73.64	303	71.15	373	58.84
289	73.34	308	70.35		

表 19.7.2.2 水银与几种物质的界面张力

物质名称	温度 T K	界面张力 σ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	物质名称	温度 T K	界面张力 σ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	物质名称	温度 T K	界面张力 σ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
乙醇	291	379.1	对二甲苯	293	361	氮、氢、氮、氧 (1atm)	298	约 483
辛烷	293	375	正烷	293	372	水 (0.025atm)	298	约 436
邻二甲苯	293	359	甲苯	293	359	丙烷 (0.8atm)	298	约 457
间二甲苯	293	357	二氧化碳、甲烷 (1atm)	298	约 483			

表 19.7.2.3 液体对空气的表面张力

液体名称	表面张力 σ , $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$			液体名称	表面张力 σ , $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$		
乙缩醛	23.2 ⁵	21.65 ²⁰	13.5 ¹⁰⁰	二甲基硫	34.6 ¹³	32.5 ^{32.5}	28.6 ⁷⁰
醋酸	28.6 ¹⁰	27.7 ²⁰	22.2 ⁷⁵	二甲基苯胺	37.7 ¹⁰	36.56 ²⁰	27.6 ¹⁰⁰
丙酮	26.2 ⁰	23.7 ²⁰	18.6 ⁶⁰	醋酸乙酯	26.5 ⁰	23.9 ²⁰	17.4 ⁷⁵
乙腈	30.6 ¹⁰	29.3 ²⁰	20.2 ⁹⁰	乙醇	24.05 ⁰	22.27 ²⁰	18.22 ⁷⁰
苯胺	44.0 ¹⁰	42.9 ²⁰	24.4 ¹⁸⁰	溴乙烷	25.5 ¹⁰	24.2 ²⁰	21.5 ⁴⁰
醋酸异戊酯	26.6 ⁰	24.7 ²⁰	17.1 ¹⁰⁰	乙苯	31.4 ⁰	29.2 ²⁰	24.9 ⁶⁰
异戊醇	25.3 ⁰	23.8 ²⁰	17.7 ¹⁰⁰	氯乙烯	33.6 ¹⁰	32.2 ⁴⁰	24.0 ⁸⁰
苯	31.6 ⁰	28.9 ²⁰	21.3 ⁸⁰	甲酸	38.7 ¹⁰	37.6 ²⁰	29.0 ¹⁰⁰
苯基氯	40.2 ¹⁰	39.1 ²⁰	29.9 ¹⁰⁰	糠醛	43.5 ²⁰	40.9 ⁴⁰	25.4 ¹⁶⁰
溴	45.0 ⁰	41.5 ²⁰	36.2 ⁵⁰	甘油	63 ²⁰	59 ⁹⁰	52 ¹⁵⁰
溴苯	37.7 ¹⁰	36.5 ²⁰	27.2 ¹⁰⁰	正己烷	20.5 ⁰	18.4 ³⁰	13.4 ⁶⁸
对溴甲苯	32 ⁴⁸	26 ¹⁰⁰	20 ¹⁶⁴	氯化氢	19.1 ¹⁰	18.2 ¹⁷	17.2 ²⁵
醋酸异丁酯	24.7 ⁵	23.3 ²⁰	14.9 ¹¹⁰	醋酸甲酯	27.4 ⁰	24.6 ²⁰	16.0 ⁹⁰
正丁醇	26.2 ⁰	24.6 ²⁰	17.8 ¹⁰⁰	甲醇	24.5 ⁰	22.6 ²⁰	15.7 ¹⁰⁰
异丁醇	24.4 ⁰	22.8 ²⁰	20.5 ⁵⁰	甲酸甲酯	28.0 ⁰	25.0 ²⁰	23.5 ³⁰
正丁酸	28.8 ⁰	26.8 ²⁰	19.5 ¹⁰⁰	苯	28.8 ¹²⁷	24.0 ¹⁷⁰	21.8 ¹⁰⁰
异丁酸	27.1 ⁰	25.2 ²⁰	17.9 ¹⁰⁰	硝基苯	46.4 ⁰	43.9 ²⁰	34.4 ¹⁰⁰
二硫化碳	35.3 ⁰	32.3 ²⁰	26.5 ⁶⁰	苯酚	40.9 ²⁰	34.4 ⁸⁰	26.8 ¹⁵⁰
四氯化碳	28.0 ¹⁰	26.8 ²⁰	20.2 ⁷⁵	磷酸氯	33.4 ¹⁰	32.2 ²⁰	24.1 ⁸⁵
氯苯	34.4 ¹⁰	33.2 ²⁰	24.0 ¹⁰⁰	丙酸	27.7 ¹⁰	26.7 ²⁰	20.8 ⁸⁵
氯仿	28.5 ¹⁰	27.1 ²⁰	21.2 ⁷⁶⁰	丙腈	28.3 ¹⁰	27.2 ²⁰	19.4 ⁹⁰
对氯甲苯	32 ²⁵	26 ⁷⁹	19 ¹⁵¹	正醋酸丙酯	26.6 ⁰	24.3 ²⁰	15.6 ¹⁰⁰
邻甲酚	39.8 ¹⁰	30.4 ¹⁰⁰	22.0 ¹⁸⁰	正丙醇	25.9 ⁻⁵	23.8 ²⁰	20.5 ⁶⁰
间甲酚	38.4 ¹⁰	37.4 ²⁰	22.2 ¹⁸⁰	异丙醇	22.8 ⁵	21.7 ²⁰	17.0 ⁸⁰
环己烷	27 ¹⁰	25.3 ²⁰	15.7 ⁸⁰	吡啶	40.8 ⁰	38.0 ²⁰	26.4 ¹⁰⁰
对二氯苯	31 ⁶⁸	25 ¹¹⁷	20 ¹⁷⁰	喹啉	45.0 ²⁰	35.8 ¹⁰⁰	25.1 ²⁰⁰
二乙基酮	26.9 ⁰	25.3 ¹⁵	22.2 ⁴⁵	甲苯	30.74 ⁰	28.43 ²⁰	19.39 ¹⁰⁰

注:表中数据上角为摄氏温度。

表 19.7.2.4 两种液体之间的界面张力

液体 [1]	液体 [2]	$t, ^\circ\text{C}$	$10^3 \sigma, \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	液体 [1]	液体 [2]	$t, ^\circ\text{C}$	$10^3 \sigma, \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
异戊烷	水	20	48.7	对二甲苯	水	20	37.8
己烷	水	20	50.8	氯苯	水	20	37.4
环己烷	水	20	50.59	溴苯	水	20	38.1
庚烷	水	20	51.23	邻硝基甲苯	水	20	27.2
辛烷	水	20	51.68	间硝基甲苯	水	20	27.7
壬烷	水	20	51.96	硝基苯	水	20	25.7
癸烷	水	20	52.30	苯胺	水	20	5.8
十一烷	水	20	52.51	1-氯萘	水	20	40.7
十二烷	水	20	52.78	1-溴萘	水	20	42.1
十四烷	水	20	53.32	十氢化萘	水	20	51.4
四氯化碳	水	20	45.0	己烷	汞	20	378
四溴化碳	水	20	38.8	环己烷	汞	20	374
氯仿	水	20	31.6	辛烷	汞	20	375
碘乙烷	水	20	41.8	壬烷	汞	20	372
硝基甲烷	水	20	9.5	氯仿	汞	20	357
二硫化碳	水	20	48.4	四氯化碳	汞	20	359
二丙基胺	水	20	1.7	水	汞	20	375
二丁基胺	水	20	10.3	甲醇	汞	20	383
异戊醇	水	20	4.8	乙醇	汞	20	389
正丁醇	水	20	1.8	丁醇	汞	20	375
异丁醇	水	20	2.0	环戊醇	汞	20	356
1-己醇	水	20	6.8	1-己醇	汞	20	372
环己醇	水	20	3.9	1-辛醇	汞	20	352
庚醇	水	20	7.7	乙醚	汞	20	379
正辛醇	水	20	8.5	戊酸	汞	20	330
2-辛醇	水	20	9.6	油酸	汞	20	322
癸醇	水	20	8.97	苯	汞	20	363
乙硫醇	水	20	26.1	甲苯	汞	20	359
乙醚	水	20	10.7	邻二甲苯	汞	20	359
异戊酸	水	20	2.7	间二甲苯	汞	20	357
庚酸	水	20	7.0	对二甲苯	汞	20	361
辛酸	水	20	8.5	氯苯	汞	20	360
2-戊酮	水	20	6.3	溴苯	汞	20	350
2-己酮	水	20	9.6	硝基苯	汞	20	350
3-己酮	水	20	13.6	苯胺	汞	20	341
2-辛酮	水	20	14.1	环己烷	甲醇	20	0.6
2-壬酮	水	20	16.03	乙二醇	1-氯辛烷	20	13.07
乙酸乙酯	水	20	6.8	乙二醇	十四烷	20	18.54
乙酸丁酯	水	20	14.5	乙二醇	2-壬酮	20	5.53
异戊酸乙酯	水	20	18.4	双甘醇	庚烷	20	10.5
辛酸甲酯	水	20	20.62	双甘醇	癸烷	20	11.3
辛酸乙酯	水	20	25.5	双甘醇	十六烷	20	12.6
癸酸甲酯	水	20	22.53	双甘醇	十二烷	20	11.9
月桂酸甲酯	水	20	23.92	全氟乙烷	癸烷	24	3.1
苯	水	20	35.0	全氟乙烷	十四烷	24	6.1
甲苯	水	20	36.25	氟乙烷	十六烷	24	6.3
乙苯	水	20	37.1	全氟辛烷	癸烷	24	3.2
邻二甲苯	水	20	36.1	全氟辛烷	庚烷	24	1.0
间二甲苯	水	20	37.9				

表 19.7.2.5 有机液体对金属固体的接触角

接触角: θ , (°); 前进接触角: θ_a , (°); 后退接触角: θ_r , (°); 测量温度: 室温

液 体	固 体						液 体	固 体					
	Al	Ag	Cu	Fe	Ni	Pt		Al	Ag	Cu	Fe	Ni	Pt
四氯化碳	2	0	0	0	0	0	2-丁醇						29
二硫化碳						10 ^① 、7 ^②	油酸			14 ^① 、0 ^②			25 ^① 、16 ^②
乙醚						5~10	甘油						20 ^① 、0 ^②
乙醇						13~25	苯	6	0	0	2	5	0
正丁醇						42	烯烃	4	0	0	0	5	0
丙酮	4	0	0	0	3	0	苯胺	5	0	0	2	6	0
正丁酸						42							

① 表示前进接触角 θ_a 。② 表示后退接触角 θ_r 。

表 19.7.2.6 水对有机化合物的接触角

接触角: θ , (°); 前进接触角: θ_a , (°); 后退接触角: θ_r , (°); 测量温度: 室温

物 质	接触角, (°)			物 质	接触角, (°)		
	θ_a	θ	θ_r		θ_a	θ	θ_r
癸酸		60		葱		92~94	
十六酸		71		萘		62~95	
正辛酸		45		乙基纤维素	80		47
肉桂酸		40		醋酸纤维素	67		52
硬脂酸		96~106		尼龙		70	
苯 (IC)		105		聚乙烯		94	
联苯		50		聚醋酸乙烯	89		27
二苯甲酮		65		聚三氯乙烯		92	
三苯甲烷		45		聚三氟氯乙烯		90	
甲基联苯		62		聚乙烯醇		36	
联苯胺		80		聚丙烯		95	
联苯醚		88		聚二氟乙烯		82	
苯乙酮		65		聚氟乙烯		80	
偶氮苯	89~92		62~64	聚四氟乙烯		108	
苯甲酸		62		聚丁烯		91	
煤油		110		聚甲基丙烯酸甲酯	72		36
石蜡	116		108	聚氯乙烯		87	

表 19.7.2.7 有机液体对高分子化合物的接触角

接触角: θ , (°); 前进接触角: θ_a , (°); 后退接触角: θ_r , (°); 测量温度: 室温

固 体	液 体					
	甘 油	甲 醇	十四烷	苯	甲酰胺	三碘甲烷
乙基直链淀粉	77 ^① 、74 ^②				73 ^① 、42 ^②	55 ^① 、26 ^②
尼龙	60				50	11
石蜡	96		27		91	66
聚乙烯	79			<5	77	52
聚氯乙烯	67				66	36
聚醋酸乙烯		14		68		
聚丁烯	80		24	11	74	35
聚四氟乙烯	100		46	46	92	88
聚二氟乙烯	75				59	63
聚对苯二甲酸二醇酯	65				61	38

① 表示前进接触角 θ_a 。② 表示后退接触角 θ_r 。

表 19.7.2.8 某些液体对固体的润湿热 ΔH_1

固 体	处理温度 ℃	液 体	$-10^3 \Delta H_1$ $J \cdot m^{-2}$	固 体	处理温度 ℃	液 体	$-10^3 \Delta H_1$ $J \cdot m^{-2}$
Al	300	水	1112	PbS	300	水	2600
Al	300	正丁醇	739	PbS	300	庚烷	590
Al	300	己烷	378	α -SiO ₂	160~200	水	280~359
Al	300	苯	362	β -SiO ₂	110~260	水	811~892
α -Al ₂ O ₃	100	水	581	各种 SiO ₂	200~400	己烷	65~95
α -Al ₂ O ₃	300	正丁醇	239	硅胶	100	水	210
α -Al ₂ O ₃	100~450	己烷	142~155	硅胶	100	苯	218
α -Al ₂ O ₃	300	苯	165	无定形 SiO ₂	110~450	水	88~182
γ -Al ₂ O ₃	300	水	648	无定形 SiO ₂	110	苯	80~160
γ -Al ₂ O ₃	550~900	四氯化碳	100~115	SnO ₂	200	水	407
γ -Al ₂ O ₃	100	己烷	103	TiO ₃ (金红石)	50	水	409
γ -Al ₂ O ₃	300	苯	231	TiO ₂ (金红石)	200	己烷	74~134
γ -Al ₂ O ₃	400	甲醇	320	ZnO	400	己烷	111
BaSO ₄	400~600	水	490	ZnO	100	水	257
BaSO ₄	400~600	苯	140	高岭土	150	水	460
CaF ₂	300	水	1050	活性炭	25	水	130
CaSO ₄	220~500	四氯化碳	133~160	活性炭	25	苯	183
Cr ₂ O ₃	200	水	646	碳黑	25	水	28~56
Cu	200	水	725	碳黑	25	苯	84~119
Cu	200	辛烷	660	石墨	300	水	48~56
Cu	200	苯	880	石墨	300	苯	114~117
α -Fe ₂ O ₃	110	水	391	皂土	25	水	1590
α -Fe ₂ O ₃	150~500	四氯化碳	86~130	白云母	150	水	627
GeO ₂	25	水	196~1400	木炭		水	40
KCl	300	庚烷	330	木炭		甲醇	123
MgO	300~900	四氯化碳	107~141	木炭		苯	119

表 19.7.2.9 水对高分子化合物的润湿热 ΔH_1

化 合 物	$-\Delta H_1$ $J \cdot kg^{-1}$	化 合 物	$-\Delta H_1$ $J \cdot kg^{-1}$
天然棉纤维素	48.5	聚乙烯	2.51
硝基纤维素	43.5	聚氯乙烯	0.21
N 含量 7%		聚乙烯醇	39.3
甲基纤维素	64.9	聚苯乙烯	0.25
CH ₃ O 含量 29.9%		聚甲基丙烯酸甲酯	0.84
乙基纤维素	26.8	羊毛	87.0
C ₂ H ₅ O 含量 43.5%		人造丝	89.5
酪蛋白	80.3	聚酯纤维	4.2
血清蛋白	67.4	尼龙	27.6
卵蛋白	57.3	丙烯酸共聚体	2.5

表 19.7.2.10 气体在固体表面上的吸附热

V: 吸附量 (吸附质的质量/吸附剂的质量, 单位: $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$) $-\Delta H$: 积分吸附热

吸附剂	吸附质	$t, ^\circ\text{C}$	V	$-\Delta H$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	吸附剂	吸附质	$t, ^\circ\text{C}$	V	$-\Delta H$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
活性炭	Ar	20	—	17.6	硅胶	CS_2	25	0.15	52.3
	CCl_4	0	0.31	64.0		H_2	20	—	10.5
		50	0.31	64.5		H_2O	-15	0.036	46.5
	CHCl_3	0	0.24	60.7			0	0.036	41.8
		50	0.24	60.7		H_2O	40	0.036	38.9
	CH_3Cl	25	0.10	38.5			80	0.036	34.7
		50	0.10	38.5		N_2	20	0.00032	34.9
	CH_4	20	0.002	26.4			20	0.003	19.5
		20	0.01	21.4		NH_3	20	0.0045	55.3
		20	0.03	19.1		CCl_4	19.7	0.066	45.2
	C_2H_6	20	0.005	33.3		CH_3OH	19.7	0.066	63.6
		20	0.01	33.1		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	19.4	0.066	72.4
		20	0.03	30.4		$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	20.2	0.066	73.2
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	25	0.22	58.2		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$	19.2	0.0166	83.3
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	0	0.13	50.2			20.5	0.0333	77.4
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0	0.092	62.8			18.8	0.05	73.7
	$n\text{-C}_3\text{H}_8$	20	0.005	47.7		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$	20.3	0.066	72.0
		20	0.04	38.3			20.0	0.10	65.3
	C_6H_6	0	0.16	61.5		$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	21.4	0.066	36.8
		25	0.16	65.7		C_6H_6	20.5	0.0166	64.5
	CO	20	0.001	41.0			21.9	0.0333	62.8
		20	0.002	36.8			20.4	0.0667	54.4
		20	0.004	29.5			19.5	0.10	49.4
	CO_2	20	0.005	31.0		$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	21.5	0.066	71.2
		20	0.01	28.9		C_6H_{12}	21.4	0.066	43.7
		20	0.02	27.4		$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	21.6	0.066	59.4
		20	0.03	25.1		H_2O	22.3	0.0133	14.9

表 19.7.2.11 活性炭和硅胶的积分吸附热 ΔH_{ad}

活 性 炭											
吸附质	吸附温度 $t, ^\circ\text{C}$	吸附量 g 吸附质 /g 吸附剂	积分吸 附 热 kJ/mol	吸附质	吸附温度 $t, ^\circ\text{C}$	吸附量 g 吸附质 /g 吸附剂	积分吸 附 热 kJ/mol	吸附质	吸附温度 $t, ^\circ\text{C}$	吸附量 g 吸附质 /g 吸附剂	积分吸 附 热 kJ/mol
Ar	20	—	17.6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	25	0.03	30.4	C_6H_6	0	0.16	61.5
CCl_4	0	0.31	64.0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	0	0.13	50.2	CO	25	0.16	65.7
	50	0.31	64.5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	25	0.31	58.6		20	0.001	41.0
CHCl_3	0	0.24	60.7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0	0.092	62.8		20	0.002	36.8
	50	0.24	60.7	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	20	0.005	47.7		20	0.004	29.5
CH_2Cl_2	25	0.17	53.6	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	25	0.16	62.8	CO ₂	20	0.005	31.0
CH_2Cl	25	0.10	38.5	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	25	0.12	68.6		20	0.01	28.9
	50	0.10	38.5	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	25	0.12	61.5		20	0.02	27.4
CH_4	20	0.002	26.4	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	20	0.03	48.6		20	0.03	25.1
	20	0.01	21.4	$n\text{-C}_4\text{H}_6\text{Cl}$	25	0.19	64.5	CS_2	25	0.15	52.3
	20	0.03	19.1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	0	0.15	64.9		20	—	10.5
C_2H_4	20	0.03	29.0						-15	0.036	46.5
C_2H_6	20	0.005	33.3						0	0.036	41.8
	20	0.01	33.1								

续表

活 性 炭											
吸附质	吸附温度 $t, ^\circ\text{C}$	吸附量 g 吸附质 / g 吸附剂	积分吸 附 热 kJ/mol	吸附质	吸附温度 $t, ^\circ\text{C}$	吸附量 g 吸附质 / g 吸附剂	积分吸 附 热 kJ/mol	吸附质	吸附温度 $t, ^\circ\text{C}$	吸附量 g 吸附质 / g 吸附剂	积分吸 附 热 kJ/mol
N_2	40	0.036	38.9	CH_3OH	19.7	0.066	63.6	$n\text{-C}_3\text{H}_{12}$	21.4	0.066	36.8
	80	0.036	34.7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	19.4	0.066	72.4	C_6H_6	20.5	0.0166	64.5
	128	0.036	30.1	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	20.2	0.066	73.2		21.9	0.0333	62.8
	20	0.00032	34.9	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	20	0.066	79.5	C_6H_6	20.4	0.0667	54.4
	20	0.003	19.5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	19.2	0.0166	83.3		19.5	0.10	49.4
NH_3	20	0.0045	55.3		20.5	0.0333	77.4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	21.5	0.066	71.2
	20	0.012	45.2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	18.4	0.05	73.7	C_6H_{12}	21.4	0.066	43.7
	20	0.023	40.6		20.3	0.066	72.0	$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	21.6	0.066	59.4
	20	0.028	39.8		21.0	0.083	68.6	H_2O	22.3	0.0133	14.9
CCl_4	19.7	0.066	45.2		20.0	0.10	65.3				

表 19.7.2.12 吸附分子的截面积

(1) 各种吸附分子的截面积

化学式	名 称	$t, ^\circ\text{C}$	$10^2 \sigma, \text{nm}^2$		吸附剂
			实验平均值	液体密度法	
Ar	氩	-195	14.7	13.8 (-195 $^\circ\text{C}$)	As C
AsH ₃	砷化氢	-78.5	11		
CCl_2F_2	氟里昂-12	-33	40	29*	
CCl_4	四氯化碳	25.20	39.2	32.3	
CF_4	四氟化碳	-127	21.9	22.0*	石墨 Ag, W, ZnO
UCl_3F	三氯氟甲烷	-78~13	27.2		
CHCl_2F	二氯氟甲烷	-78	37.5	25.7	
CHCl_3	氯仿	-50~50	27.5	28.5	
CH_2O_2	甲酸	38	13.38	19.9	SiO ₂
CH_4	甲烷		17.8	16.5*	
CH_3O	甲醇	20.25	21.9	18	石墨
CH_3N	甲胺	0	16.0	19.1	
C_2H_2	乙炔	-78	22.0	18.7 (-78 $^\circ\text{C}$)	
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	1,2-二氯乙烷			27.8 (25 $^\circ\text{C}$)	
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	氯乙烯			24.9 (0 $^\circ\text{C}$)	活性炭
C_2H_4	乙烯	-90	23.1	20.6 (-140 $^\circ\text{C}$)	
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	1,2-二氯乙烷	25	35.4	28.1 (25 $^\circ\text{C}$)	
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	乙酸	20	26	22.9 (25 $^\circ\text{C}$)	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	氯乙烷	0	30.1	26.0 (0 $^\circ\text{C}$)	石墨
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	碘乙烷	75	26.6	28.2 (75 $^\circ\text{C}$)	
C_2H_6	乙烷	-183	23.0	22.7 (-88 $^\circ\text{C}$)	
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	乙醇	25	28.3	23.1 (25 $^\circ\text{C}$)	
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	1,2-二胺基乙烷	25	25.5		Al_2O_3 SiO ₂
C_3H_6	丙烯	-55~-35	39		
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	丙酮	20	16.7	27.5 (20 $^\circ\text{C}$)	
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	丙酸	38	25.01	27.4 (38 $^\circ\text{C}$)	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	氯丙烷	25	30.8	31	NiO
C_3H_8	丙烷	-39	36.4	27.3 (-42 $^\circ\text{C}$)	
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	丙醇	25	32.8	27.2 (25 $^\circ\text{C}$)	
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	异丙醇	25	38.8	27.7 (25 $^\circ\text{C}$)	
C_4F_{10}	全氟丁烷			41.5*	C
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	呋喃	23	40.3	26.6 (20 $^\circ\text{C}$)	
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	噻吩	25	33	28.2 (25 $^\circ\text{C}$)	
C_4H_6	丁二烯	0	32.9		
C_4H_8	1-丁烯	0	38.5	30.5 (-6.3 $^\circ\text{C}$)	C
C_4H_8	顺-2-丁烯	0	38.5		

续表

化学式	名 称	t, °C	10 ² σ, nm ²		吸附剂
			实验平均值	液体密度法	
C ₄ H ₈	反 2-丁烯	0	33.4	31.3 (20°C)	C
C ₄ H ₈ O ₂	丁酸	38	31.35	31.6 (38°C)	SiO ₂
C ₄ H ₁₀	丁烷	0	44.8	32.3 (-11.7°C)	
C ₄ H ₁₀	2-甲基丙烷	0	50.7	32.3 (-11.7°C)	
C ₄ H ₁₀ O	2-丁醇	25	39.4	31.3 (25°C)	
C ₄ H ₁₀ O	2-甲基-1-丙醇	25	40.1	31.9*	
C ₄ H ₁₀ O	2-甲基-2-丙醇	25	39.5	33.7*	
C ₄ H ₁₀ O	乙醚	20	42	33.8 (20°C)	C
C ₄ H ₁₁ N	二乙胺	25	43.2	34.2 (25°C)	SiO ₂
C ₄ H ₁₁ N	正丁胺	25	32.5	30.9 (25°C)	SiO ₂
C ₅ H ₅ N	吡啶	20	39		石墨
C ₅ H ₁₀	环戊烷	0	47	49.5 (0°C)	C
C ₅ H ₁₀	1-甲基-2-丁烯	20~150	57	36.5*	Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃
C ₅ H ₁₀	2-甲基-2-丁烯	0	46.7		C
C ₅ H ₁₀	1-戊烯	20	49.3	34.9 (20°C)	TiO ₂ (锐钛矿)
C ₅ H ₁₀	2-戊烯	0	47.8		C
C ₅ H ₁₀ O ₂	异丁酸甲酯	20	37.7	37.0 (20°C)	C
C ₅ H ₁₂	戊烷	20	49.2	36.2 (20°C)	
C ₅ H ₁₀	2-甲基丁烷	20~150	56	35.1 (-12°C)	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ - K ₂ O
C ₅ H ₁₂ O	1-戊醇	25	38.8		
C ₆ H ₆	苯	20	43.6	32 (80°C)	
C ₆ H ₁₂	环己烷	25	41.7	36.3 (25°C)	
C ₆ H ₁₂	甲基环戊烷	20	45		SiO ₂
C ₆ H ₁₄	正己烷	20	56.2	11.3 (25°C)	
C ₆ H ₁₄	2-甲基戊烷	20	48.5		γ-Al ₂ O ₃
C ₆ H ₁₄ O	丙醚	25	45.3	40.2	MgO
C ₆ H ₁₅ N	三乙基胺	320	43	11.7 (25°C)	SiO ₂
C ₇ F ₁₄	全氟甲基环己烷			48*	
C ₇ H ₈	甲苯	26	55.2	34.4 (25°C)	
C ₇ H ₁₆	庚烷	25	63.1	42.7 (25°C)	
C ₇ H ₁₆	3-甲基己烷	20	54.0		石墨
C ₈ H ₁₀	乙苯	20	51		SiO ₂
C ₈ H ₁₀	间二甲苯	20	52		SiO ₂
C ₈ H ₁₀	对二甲苯	20	50		SiO ₂
C ₈ H ₁₈	正辛烷	20	64.6	46.6 (25°C)	
C ₈ H ₁₉ N	二(正)丁胺	25	54.4	47.2 (25°C)	
C ₉ H ₂₀	壬烷	26.3	84.4	48.8 (26°C)	(NH ₄) ₂ PO ₄ 12MoO ₂
C ₁₀ H ₂₂	癸烷	100	86	53.5 (80°C)	C
CO	一氧化碳	-195	15.0	16.8	
CO ₂	二氧化碳	-78	21.8	17.0	
CS ₂	二硫化碳	0	23	22.4 (0°C)	Zn
ClF ₃	三氟化氯	28.2	22		NiF ₂
H ₂	氢	-183~-135	12.1		石墨
H ₂ O	水	25	12.5	10.5 (25°C)	
H ₂ S	硫化氢	-79	21	16.5*	玻璃球
I ₂	碘	25	35.3		MgO
Kr	氪	-195	20.2	15.6*	
NH ₃	氨	-78	14.0	12.9	

续表

化学式	名 称	$t, ^\circ\text{C}$	$10^2 \sigma, \text{nm}^2$		吸附剂
			实验平均值	液体密度法	
N_2	氮	-195	16.2	16.2 (-196 $^\circ\text{C}$)	SiO_2 C TiO_2 C
N_2O	氧化亚氮	-78.5	20.4	16.8	
N_2O_2	氧化氮二聚物	-154	31.4		
N_2O_4	四氧化二氮	-15~50	23.7		
Ne	氖	-256	10.0		石墨 石墨 石墨
O_2	氧	-183, -195	13.6	14.1	
SF_6	六氟化硫	-76~82	23	26.7*	
SO_2	二氧化硫	0	13.8	20*	
Xe	氙	-183, -195	23.2	18.6 (-109 $^\circ\text{C}$)	

(2) 推荐分子截面积值

分 子	$t, ^\circ\text{C}$	$10^2 \sigma, \text{nm}^2$	分 子	$t, ^\circ\text{C}$	$10^2 \sigma, \text{nm}^2$
氮	195	16.2	氢	-195, -183	13.8
氦	-195	20.2	苯	20	43.0
正丁烷	0	14.4			

注：表中的实验平均值是指用多种吸附剂所测得的实验平均结果。如在吸附剂栏中表明所用的吸附剂者，则说明此值不是平均值，而是指定该吸附剂下的实验值。

表中液体密度法栏中标有*者，是指该值是利用范得华（vander Waals）常数计算而得的。

液体密度法中所用的温度是用其沸点温度或括号中表示的温度。

表 19.7.2.13 表面活性剂在水溶液中的临界胶束浓度 CMC

表面活性剂	介 质	$t, ^\circ\text{C}$	CMC $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	表面活性剂	介 质	$t, ^\circ\text{C}$	CMC $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
1. 阴离子型				$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	$3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 尿素	25	6.9×10^{-3}
$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	H_2O	40	1.6×10^{-1}	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	$0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl	21	5.6×10^{-3}
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	40	1.4×10^{-1}	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	$0.03 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl	21	3.2×10^{-3}
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	H_2O	40	4.1×10^{-2}	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	$0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl	21	1.5×10^{-3}
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	40	3.3×10^{-2}	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	40	5.8×10^{-4}
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	21	1.6×10^{-2}	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CH}(\text{SO}_4^- \text{Na}^+) \text{C}_3\text{H}_7$	H_2O	40	1.7×10^{-3}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	H_2O	40	9.7×10^{-3}	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CH}(\text{SO}_4^- \text{Na}^+) \text{C}_5\text{H}_{11}$	H_2O	40	2.4×10^{-3}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	40	8.6×10^{-3}	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{SO}_4^- \text{Na}^+) \text{C}_7\text{H}_{15}$	H_2O	40	4.3×10^{-3}
$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	40	4.3×10^{-3}	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	40	8.0×10^{-4}
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	H_2O	40	2.5×10^{-3}	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	40	9.0×10^{-4}
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	40	2.2×10^{-3}	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	40	1.1×10^{-3}
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	40	1.2×10^{-3}	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	40	1.5×10^{-3}
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	H_2O	50	7×10^{-4}	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{CH}_2\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	40	2×10^{-3}
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	40	5.8×10^{-4}	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{CH}_2\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	40	2.3×10^{-3}
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	50	2.3×10^{-4}	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}(\text{C}_7\text{H}_{15})\text{CH}_2\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	40	3×10^{-3}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	25	8.2×10^{-3}	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OC}_2\text{H}_4\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	50	4.8×10^{-3}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{Li}^+$	H_2O	25	8.9×10^{-3}	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	50	3.0×10^{-3}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{K}^+$	H_2O	40	7.8×10^{-3}	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	50	2.0×10^{-3}
$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-)_2\text{Ca}^{2+}$	H_2O	70	3.4×10^{-3}	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_4\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	H_2O	50	1.3×10^{-3}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	H_2O	25	5.5×10^{-3}	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	H_2O	30	4.6×10^{-2}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$	H_2O	30	4.5×10^{-3}	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	H_2O	30	1.1×10^{-2}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$	H_2O	25	2.2×10^{-3}				
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$	H_2O	30	1.3×10^{-3}				
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	$3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 尿素	25	9.0×10^{-3}				

续表

表面活性剂	介 质	t ℃	CMC $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	表面活性剂	介 质	t ℃	CMC $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	H_2O	30	2.2×10^{-3}	4. 阴-阳离子盐型			
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	H_2O	40	9×10^{-4}	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_4^- \cdot ^+\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_{13}$	H_2O	25	1.1×10^{-1}
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OOCCH}_2\text{CH}(\text{SO}_3^- \text{Na}^+)$	H_2O	25	2.0×10^{-1}	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4^- \cdot ^+\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_8\text{H}_{17}$	H_2O	25	7.5×10^{-3}
COOC_4H_9				$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_4^- \cdot ^+\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	H_2O	25	4.6×10^{-3}
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOCCH}_2\text{CH}(\text{SO}_3^- \text{Na}^+)$	H_2O	25	5.3×10^{-2}	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \cdot ^+\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	H_2O	25	3×10^{-5}
$\text{COOC}_5\text{H}_{11}$				5. 两性离子型			
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OOCCH}_2\text{CH}(\text{SO}_3^- \text{Na}^+)$	H_2O	25	1.2×10^{-2}	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	H_2O	27	2.5×10^{-1}
$\text{COOC}_6\text{H}_{13}$				$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{COO}^-)\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	H_2O	27	9.7×10^{-2}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OOCCH}_2-$	H_2O	25	2.5×10^{-3}	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{COO}^-)\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	H_2O	60	8.6×10^{-2}
$\text{CH}(\text{SO}_3^- \text{Na}^+)\text{COOCH}_2-$				$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CH}(\text{COO}^-)\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	H_2O	27	1.3×10^{-2}
$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$				$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CH}(\text{COO}^-)\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	H_2O	27	1.3×10^{-3}
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OOCCH}_2\text{CH}-$	H_2O	25	6.8×10^{-4}	6. 非离子型			
$(\text{SO}_3^- \text{Na}^+)\text{COOC}_8\text{H}_{17}$				$n\text{-C}_4\text{H}_9(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$	H_2O	20	8.0×10^{-1}
$p\text{-n-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	H_2O	35	1.5×10^{-2}	$n\text{-C}_4\text{H}_9(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$	H_2O	40	7.1×10^{-1}
$p\text{-n-C}_{10}\text{H}_{21}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	H_2O	50	3.1×10^{-3}	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$	H_2O	20	9.1×10^{-1}
$p\text{-n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	H_2O	60	1.2×10^{-3}	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_9)_6\text{OH}$	H_2O	40	8.5×10^{-1}
2. 含氟阴离子型				$n\text{-C}_6\text{H}_{13}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$	H_2O	20	7.4×10^{-2}
$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^- \text{K}^+$	H_2O	25	2.9×10^{-2}	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$	H_2O	40	5.2×10^{-2}
$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^- \text{Na}^+$	H_2O	25	3.0×10^{-2}	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$	H_2O	20	1.0×10^{-1}
$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{COO}^- \text{Na}^+$	H_2O	25	3.0×10^{-2}	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$	H_2O	40	8.7×10^{-2}
$n\text{-C}_6\text{F}_{17}\text{SO}_3^- \text{Li}^+$	H_2O	25	6.3×10^{-3}	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$	H_2O	20	2.3×10^{-2}
3. 阳离子型				$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$	H_2O	20	3.1×10^{-3}
$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$	H_2O	25	1.4×10^{-1}	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_9\text{OH}$	H_2O	20	3.2×10^{-1}
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$	H_2O	25	6.8×10^{-2}	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_4\text{OH}$	H_2O	25	4×10^{-3}
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$	H_2O	25	6.1×10^{-2}	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_4\text{OH}$	H_2O	55	1.7×10^{-3}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$	H_2O	25	1.6×10^{-2}	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_9)_7\text{OH}$	H_2O	25	5×10^{-1}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$	H_2O	25	2.0×10^{-2}	$n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}(\text{OC}_2\text{H}_4)_7\text{OH}$	H_2O	55	2×10^{-3}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N} \text{ (苯基) } \text{Cl}$	H_2O	25	1.5×10^{-2}	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{14}\text{OH}$	H_2O	25	5.5×10^{-3}
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$	H_2O	30	3.5×10^{-3}	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{14}\text{OH}$	H_2O	55	2.5×10^{-3}
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$	H_2O	25	4.5×10^{-3}	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{23}\text{OH}$	H_2O	25	6.0×10^{-3}
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3^+ \text{Br}^-$	H_2O	30	2.1×10^{-3}	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_9)_{23}\text{OH}$	H_2O	55	3.0×10^{-3}
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N} \text{ (苯基) } \text{Br}^-$	H_2O	30	2.6×10^{-3}	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{31}\text{OH}$	H_2O	25	8.0×10^{-3}
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$	H_2O	25	9.2×10^{-4}	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{31}\text{OH}$	H_2O	55	4.0×10^{-3}
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$	H_2O	30	1.3×10^{-3}	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O})_7\text{H}$	H_2O	25	1.7×10^{-6}
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N} \text{ (苯基) } \text{Cl}$	H_2O	25	9.0×10^{-4}	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_9\text{H}$	H_2O	25	2.1×10^{-6}
$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{N} \text{ (苯基) } \text{Cl}$	H_2O	25	2.4×10^{-4}	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{H}$	H_2O	25	2.3×10^{-6}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{F}^-$	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaF	31.5	8.4×10^{-3}	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}(\text{C}_3\text{H}_9\text{O})_{15}\text{H}$	H_2O	25	3.1×10^{-6}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl	31.5	3.8×10^{-3}	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{21}\text{H}$	H_2O	25	3.9×10^{-6}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaBr	31.5	1.9×10^{-3}	$p\text{-t-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O})_2\text{H}$	H_2O	25	1.3×10^{-4}
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{NO}_3^-$	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaNO_3	31.5	8×10^{-4}	$p\text{-t-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{H}$	H_2O	25	9.7×10^{-5}
				$p\text{-t-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{H}$	H_2O	25	1.3×10^{-4}
				$p\text{-t-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$	H_2O	25	1.5×10^{-4}
				$p\text{-t-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_9\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{H}$	H_2O	25	2.1×10^{-4}
				$p\text{-t-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_9\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_7\text{H}$	H_2O	25	2.5×10^{-4}

续表

表面活性剂	介 质	t ℃	CMC $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	表面活性剂	介 质	t ℃	CMC $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
p - t - $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{H}$	H_2O	25	2.8×10^{-4}	正辛基 β -D 葡萄糖苷	H_2O	25	2.5×10^{-2}
p - t - $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{H}$	H_2O	25	3.0×10^{-4}	正癸基 β -D 葡萄糖苷	H_2O	25	2.2×10^{-3}
p - t - $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$	H_2O	25	3.3×10^{-4}	正十二烷基 β -D 葡萄糖苷	H_2O	25	1.9×10^{-4}
$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{10}\text{OH}$	H_2O	25	7.5×10^{-3}	n - $\text{C}_6\text{H}_{13}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_2$ - (OC_2H_4) $_9\text{OH}$	H_2O	20	4.7×10^{-2}
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{10}\text{OH}$	3 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 尿素	25	10×10^{-3}	n - $\text{C}_6\text{H}_{13}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_3$ - (OC_2H_4) $_9\text{OH}$	H_2O	20	3.2×10^{-2}
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{10}\text{OH}$	6 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 尿素	25	24×10^{-3}	n - $\text{C}_6\text{H}_{13}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_4$ - (OC_2H_4) $_9\text{OH}$	H_2O	20	1.9×10^{-2}
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$	3 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯化铯	25	14×10^{-3}	n - $\text{C}_6\text{H}_{13}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_5$ - (OC_2H_4) $_9\text{OH}$	H_2O	20	1.1×10^{-2}
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{10}\text{OH}$	1.5 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 二噁烷	25	10×10^{-3}	n - $\text{C}_7\text{H}_{15}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_3$ - (OC_2H_4) $_9\text{OH}$	H_2O	20	2.1×10^{-3}
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{10}\text{OH}$	3 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 二噁烷	25	18×10^{-3}	7. 硅氧烷基非离子型 (CH_3) $_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3$ -	H_2O	25	5.6×10^{-3}
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{31}\text{OH}$	H_2O	25	1.8×10^{-4}	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{CH}_3$			
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{31}\text{OH}$	3 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 尿素	25	3.5×10^{-4}	(CH_3) $_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3$ -	H_2O	25	2.0×10^{-3}
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{31}\text{OH}$	6 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 尿素	25	7.4×10^{-4}	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{CH}_3$			
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{31}\text{OH}$	3 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯化铯	25	4.3×10^{-4}	(CH_3) $_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3$ -	H_2O	25	1.5×10^{-3}
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_{31}\text{OH}$	3 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 二噁烷	25	5.7×10^{-4}	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{17.3}\text{CH}_3$	H_2O	25	5.0×10^{-3}

表 19.7.2.14 表面活性剂在非水介质中的临界胶束浓度 CMC

表 面 活 性 剂	t ℃	CMC, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	
		介质: 苯	介质: 四氯化碳
n - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$	—	7.6×10^{-3}	
n - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$	—	3.6×10^{-3}	
n - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_4\text{OH}$	—	1.6×10^{-3}	
n - $\text{C}_{13}\text{H}_{27}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$	—	2.6×10^{-3}	
n - $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	30	$(4.5 \sim 5.5) \times 10^{-2}$	$(2.3 \sim 2.6) \times 10^{-2}$
n - $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	30	$(2.2 \sim 3.2) \times 10^{-2}$	$(2.1 \sim 2.4) \times 10^{-2}$
n - $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	30	$(1.5 \sim 1.7) \times 10^{-2}$	$(2.6 \sim 3.1) \times 10^{-2}$
n - $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	30	$(8 \sim 10) \times 10^{-3}$	$(2.2 \sim 2.7) \times 10^{-2}$
n - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	30	$(3 \sim 7) \times 10^{-3}$	$(2.1 \sim 2.5) \times 10^{-2}$
n - $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	30	$(3.5 \sim 3.9) \times 10^{-2}$	$(2.5 \sim 3.2) \times 10^{-2}$
n - $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}^-$	30	$(4.1 \sim 4.5) \times 10^{-2}$	$(4.2 \sim 4.5) \times 10^{-2}$
n - $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO}^-$	30	$(6 \sim 8) \times 10^{-2}$	$(2.9 \sim 4.0) \times 10^{-2}$
n - $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}^-$	30	$(9.3 \sim 10) \times 10^{-2}$	—
n - $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO}^-$	30	$(10 \sim 11) \times 10^{-2}$	$(2.8 \sim 4.0) \times 10^{-2}$
n - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_8\text{H}_5\text{COO}^-$	10	2×10^{-3}	
n - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	10	3×10^{-3}	
n - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}^-$	10	18×10^{-3}	
n - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}^-$	10	20×10^{-3}	
n - $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	10	5×10^{-3}	
二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠盐	20	3×10^{-3}	
正十二烷基吡啶鎓碘化物	20	7×10^{-5}	

表 19.7.2.15 表面活性剂的胶束聚集数

表 面 活 性 剂	介 质	t ℃	胶 束 聚 集 数	表 面 活 性 剂	介 质	t ℃	胶 束 聚 集 数
$C_8H_{17}SO_3^- Na^+$	H_2O	23	25	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{30}H$	H_2O	25	44
$(C_8H_{17}SO_3^-)_2Mg^{2+}$	H_2O	23	51	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{50}H$	H_2O	25	20
$C_{10}H_{21}S_3^- Na^+$	H_2O	30	40	$C_{10}H_{21}(C_2H_4O)_8CH_3$	H_2O	30	83
$(C_{10}H_{21}SO_3^-)_2Mg^{2+}$	H_2O	60	103	$C_{10}H_{21}(C_2H_4O)_8CH_3$	$H_2O + 2.3\%$ 正癸烷	30	90
$C_{10}H_{21}SO_4^- Na^+$	H_2O	23	50	$C_{10}H_{21}(C_2H_4O)_8CH_3$	$H_2O + 4.9\%$ 正癸烷	30	105
$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$	H_2O	40	54	$C_{10}H_{21}(C_2H_4O)_8CH_3$	$H_2O + 3.4\%$ 正癸醇	30	89
$(C_{12}H_{25}SO_3^-)_2Mg^{2+}$	H_2O	60	107	$C_{10}H_{21}(C_2H_4O)_8CH_3$	$H_2O + 8.5\%$ 正癸醇	30	109
$C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$	H_2O	23	71	$C_{10}H_{21}(C_8H_4O)_{11}CH_3$	H_2O	30	65
$C_{14}H_{29}SO_3^- Na^+$	H_2O	60	80	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$	H_2O	21	24
$C_{14}H_{29}SO_3^- Na^+$	$0.01 mol \cdot dm^{-3} NaCl$	23	138	$C_8H_{17}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	H_2O	21	31
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+ Br^-$	H_2O	23	50	α -单(三)癸酸甘油酯	C_6H_6	—	42
$[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+]_2SO_4^{2-}$	H_2O	23	65	α -单(三)月桂酸甘油酯	C_6H_6	—	73
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	15	140	α -单甘油肉豆蔻醚	C_6H_6	—	86
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	25	400	α -单(三)棕榈酸甘油酯	C_6H_6	—	15
$C_{12}H_{25}O(C_8H_4O)_6H$	H_2O	35	1400	α -单(三)硬脂酸甘油酯	C_6H_6	—	11
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	45	4000	n - $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_2OH$	C_6H_6	—	34
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$	H_2O	25	123	n - $C_{13}H_{27}(OC_2H_4)_6OH$	C_6H_6	—	99
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$	H_2O	25	81	n - $C_8H_{17}NH_3^+, C_2H_5COO^-$	C_6H_6	30	5 ± 1
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{18}H$	H_2O	25	51	n - $C_8H_{17}NH_3^+, C_2H_5COO^-$	CCl_4	30	3 ± 1
$C_{12}H_{25}O(C_2H_6O)_{23}H$	H_2O	25	40	n - $C_8H_{17}NH_3^+, C_3H_7COO^-$	C_6H_6	30	3 ± 1
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	18	30	n - $C_8H_{17}NH_3^+, C_4H_9COO^-$	CCl_4	30	4 ± 1
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	30	41	n - $C_8H_{17}NH_3^+, C_5H_{11}COO^-$	C_6H_6	30	3 ± 1
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	40	51	n - $C_8H_{17}NH_3^+, C_5H_{11}COO^-$	CCl_4	30	5 ± 1
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	60	210	n - $C_8H_{17}NH_3^+, C_8H_{17}COO^-$	C_6H_6	30	3 ± 1
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	35	260	n - $C_8H_{17}NH_3^+, C_8H_{17}COO^-$	CCl_4	30	5 ± 1
$C_{14}H_{29}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	35	7500	n - $C_2H_7NH_3^+, C_{11}H_{23}COO^-$	C_6H_6	30	7 ± 1
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	34	16600	n - $C_8H_{17}NH_3^+, C_{13}H_{27}COO^-$	C_6H_6	30	3 ± 1
$C_{16}H_{33}O(C_8H_4O)_6H$	H_2O	25	2430	n - $C_2H_7NH_3^+, C_{13}H_{27}COO^-$	CCl_4	30	3 ± 1
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_7H$	H_2O	35	594	n - $C_4H_9NH_3^+, C_2H_5COO^-$	C_6H_6	—	4
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_9H$	H_2O	25	219	n - $C_4H_9NH_3^+, C_2H_5COO^-$	CCl_4	—	3
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{12}H$	H_2O	25	152	n - $C_6H_{13}NH_3^+, C_2H_5COO^-$	C_6H_6	—	7
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{21}H$	H_2O	25	70	n - $C_6H_{13}NH_3^+, C_2H_5COO^-$	CCl_4	—	7
$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$	H_2O	25	276	n - $C_8H_{17}NH_3^+, C_2H_5COO^-$	C_6H_6	—	5
$C_8H_{19}C_8H_6O(C_2H_4O)_{15}H$	H_2O	25	80	n - $C_8H_{17}NH_3^+, C_2H_5COO^-$	CCl_4	—	5
$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{15}H$	$0.5 mol \cdot dm^{-3}$ 尿素	25	82	n - $C_{10}H_{21}NH_3^+, C_2H_5COO^-$	C_2H_4	—	5
$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{15}H$	$0.86 mol \cdot dm^{-3}$ 尿素	25	83	n - $C_{10}H_{21}NH_3^+, C_2H_5COO^-$	CCl_4	—	4
$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{20}H$	H_2O	25	62				

表 19.7.2.16 表面活性剂的 Krafft 点

表 面 活 性 剂	Krafft 点 ℃	表 面 活 性 剂	Krafft 点 ℃
$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$	38	$n-C_8F_{17}SO_3^- NH_4^+$	41
$C_{14}H_{29}SO_3^- Na^+$	48	$n-C_8F_{17}SO_3^- + NH_3C_2H_4OH$	<0
$C_{16}H_{33}SO_3^- Na^+$	57	$n-C_7F_{15}COO^- Li^+$	<0
$C_{18}H_{37}SO_3^- Na^+$	70	$n-C_7F_{15}COO^- Na^+$	8.0
$C_{10}I_{21}SO_4^- Na^+$	8	$n-C_7F_{15}COO^- K^+$	25.6
$C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$	16	$n-C_7F_{15}COOH$	20
2-MeC ₁₁ H ₂₃ SO ₄ ⁻ Na ⁺	<0	$n-C_7F_{15}COOH^- NH_4^+$	2.5
$C_{14}H_{29}SO_4^- Na^+$	30	$(CF_3)_2CF(CF_3)_4COO^- K^+$	<0
2-MeC ₁₃ H ₂₇ SO ₄ ⁻ Na ⁺	11	$(CF_3)_2CF(CF_3)_4COO^- Na^+$	<0
$C_{16}H_{33}SO_4^- Na^+$	45	$C_{10}H_{21}CH(CH_3)C_6H_4SO_3^- Na^+$	31.5
2-MeC ₁₅ H ₃₁ SO ₄ ⁻ Na ⁺	25	$C_{12}H_{25}CH(CH_3)C_6H_4SO_3^- Na^+$	46.0
$C_{16}H_{33}SO_4^- + NH_2(C_2H_4OH)_2$	<0	$C_{14}H_{29}CH(CH_3)C_6H_4SO_3^- Na^+$	54.2
$C_{18}H_{37}SO_4^- Na^+$	56	$C_{16}H_{33}CH(CH_3)C_6H_4SO_3^- Na^+$	60.8
2-MeC ₁₇ H ₃₅ SO ₄ ⁻ Na ⁺	30	$C_{14}H_{29}OCH_2CH(SO_4^- Na^+)CH_3$	14
$Na^+ - O_4S(CH_2)_{12}SO_4^- Na^+$	12	$C_{14}H_{29}[OCH_2CH(CH_3)]_2SO_4^- Na^+$	<0
$Na^+ - O_4S(CH_2)_{14}SO_4^- Na^+$	24.8	$C_{16}H_{33}OCH_2CH_2SO_4^- Na^+$	36
$Li^+ - O_4S(CH_2)_{14}SO_4^- Li^+$	35	$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_2SO_4^- Na^+$	24
$Na^+ - O_4S(CH_2)_{16}SO_4^- Na^+$	39.1	$C_{16}H_{33}OCH_2CH(SO_4^- Na^+)CH_3$	27
$K^+ - O_4S(CH_2)_{16}SO_4^- K^+$	45.0	$C_{18}H_{37}OCH_2CH(SO_4^- Na^+)CH_3$	43
$Li^+ - O_4S(CH_2)_{16}SO_4^- Li^+$	39.0	$C_{16}H_{33}OCH_2CH_2SO_4^- Na^+$	36
$Na^+ - O_4S(CH_2)_{18}SO_4^- Na^+$	44.9	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_2SO_4^- Na^+$	24
$K^+ - O_4S(CH_2)_{18}SO_4^- K^+$	55.0	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_3SO_4^- Na^+$	19
$C_8H_{17}COO(CH_2)_2SO_3^- Na^+$	0	$C_{16}H_{33}[OCH_2CH(CH_3)]_2SO_4^- Na^+$	19
$C_{10}H_{21}COO(CH_2)_2SO_3^- Na^+$	8.1	$C_{18}H_{37}(OC_2H_4)_3SO_4^- Na^+$	32
$C_{12}H_{25}COO(CH_2)_2SO_3^- Na^+$	24.2	$C_{18}H_{37}(OC_2H_4)_4SO_4^- Na^+$	18
$C_{14}H_{29}COO(CH_2)_2SO_3^- Na^+$	36.2	$C_{18}H_{37}[OCH_2CH(CH_3)]_2SO_4^- Na^+$	31
$C_8H_{17}OOC(CH_2)_2SO_3^- Na^+$	0	$[C_{16}H_{33}NC_5H_5]^+ I^-$	45*
$C_{10}H_{21}OOC(CH_2)_2SO_3^- Na^+$	12.5	$[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]^+ Br^-$	25*
$C_{12}H_{25}OOC(CH_2)_2SO_3^- Na^+$	26.5	$[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]^+ I^-$	41*
$C_{14}H_{29}OOC(CH_2)_2SO_3^- Na^+$	39.0	$[C_{18}H_{37}NH_3]^+ Cl^-$	27*
$n-C_7F_{15}SO_3^- Na^+$	56.5	$[C_{12}H_{25}NC_5H_5]^+ Br^-$	0*
$n-C_8F_{17}SO_3^- Li^+$	<0	$[C_{12}H_{25}NC_5H_5]^+ I^-$	24*
$n-C_8F_{17}SO_3^- Na^+$	75	$[C_{16}H_{33}NC_5H_5]^+ Cl^-$	18*
$n-C_8F_{17}SO_3^- K^+$	80	$[C_{16}H_{33}NC_5H_5]^+ Br^-$	31*

表 19.7.2.17 表面活性剂的 HLB 值

商品名称	表面活性剂	类型	HLB ^①	商品名称	表面活性剂	类型	HLB ^①
Span 85	失水山梨醇三油酸酯	非离子	1.8	Atlas G-1704	聚氧乙烯山梨醇蜂蜡衍生物	非离子	3
Arlacel 85	失水山梨醇三油酸酯	非离子	1.8	Emcol PO-50	丙二醇脂肪酸酯	非离子	3.4
Atlas G-1706	聚氧乙烯山梨醇蜂蜡衍生物	非离子	2	Atlas G 922	丙二醇单硬脂酸酯	非离子	3.4
Span 65	失水山梨醇三硬脂酸酯	非离子	2.1	“纯”	丙二醇单硬脂酸酯	非离子	3.4
Arlacel 65	失水山梨醇三硬脂酸酯	非离子	2.1	Atlas G-2158	丙二醇单硬脂酸酯	非离子	3.4
Atlas G-1050	聚氧乙烯山梨醇六硬脂酸酯	非离子	2.6	Emcol PS-50	丙二醇脂肪酸酯	非离子	3.4
Emcol EO-50	乙二醇脂肪酸酯	非离子	2.7	Emcol EL-50	乙二醇脂肪酸酯	非离子	3.6
Emcol ES-50	乙二醇脂肪酸酯	非离子	2.7	Emcol PP-50	丙二醇脂肪酸酯	非离子	3.7

续表

商品名称	表面活性剂	类型	HLB ^D	商品名称	表面活性剂	类型	HLB ^D
Arlacel C	失水山梨醇倍半油酸酯	非离子	3.7	Tween 61	聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	非离子	9.6
Arlacel 83	失水山梨醇倍半油酸酯	非离子	3.7				
Atlas G-2859	聚氧乙烯山梨醇 4.5 油酸酯	非离子	3.7	Atlas G-2154	六乙二醇单硬脂酸酯	非离子	9.6
Atmul 67	甘油单硬脂酸酯	非离子	3.8	Tween 81	聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	非离子	10.0
Atmul 84	甘油单硬脂酸酯	非离子	3.8				
Tegin 515	甘油单硬脂酸酯	非离子	3.8	Atlas G-1218	混合脂肪酸和树脂酸的聚氧乙烯酯类	非离子	10.2
Aldo 33	甘油单硬脂酸酯	非离子	3.8				
“纯”	甘油单硬脂酸酯	非离子	3.8	Atlas G-3806	聚氧乙烯十六烷基醚	非离子	10.3
Atlas G-1727	聚氧乙烯山梨醇蜂蜡衍生物	非离子	4	Tween 65	聚氧乙烯失水山梨醇三硬脂酸酯	非离子	10.5
Emcol PM-50	丙二醇脂护酸酯	非离子	4.1				
Span 80	失水山梨醇单油酸酯	非离子	4.3	Atlas G-3705	聚氧乙烯月桂醚	非离子	10.8
Arlacel 80	失水山梨醇单油酸酯	非离子	4.3	Tween 85	聚氧乙烯失水山梨醇三油酸酯	非离子	11
Atlas G-917	丙二醇单月桂酸酯	非离子	4.5				
Atlas G-3851	丙二醇单月桂酸酯	非离子	4.5	Atlas G-2116	聚氧乙烯氧丙烯油酸酯	非离子	11
Emcol PL-50	丙二醇脂肪酸酯	非离子	4.5	Atlas G-1790	聚氧乙烯羊毛脂衍生物	非离子	11
Span 60	失水山梨醇单硬脂酸酯	非离子	4.7	Atlas G-2142	聚氧乙烯单油酸酯	非离子	11.1
Arlacel 60	失水山梨醇单硬脂酸酯	非离子	4.7	Myr 45	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	11.1
Atlas G-2139	二乙二醇单油酸酯	非离子	4.7	Atlas G-2141	聚氧乙烯单油酸酯	非离子	11.4
Emcol DO-50	二乙二醇脂肪酸酯	非离子	4.7	P.E.G.400	聚氧乙烯单油酸酯	非离子	11.4
Atlas G-2146	二乙二醇单硬脂酸酯	非离子	4.7	单油酸酯			
Emcol DS-50	二乙二醇脂肪酸酯	非离子	4.7	Atlas G-2076	聚氧乙烯单棕榈酸酯	非离子	11.6
Atlas G-1702	聚氧乙烯山梨醇蜂蜡衍生物	非离子	5	S-541	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	11.6
Emcol DP-50	二乙二醇脂肪酸酯	非离子	5.1	P.E.G.400	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	11.6
Aldo 28	甘油单硬脂酸酯	负离子	5.5	单硬脂酸酯			
Tegin	甘油单硬脂酸酯	负离子	5.5	Atlas G-3300	烷基芳基磺酸盐	负离子	11.7
Emcol DM-50	二乙二醇脂肪酸酯	非离子	5.6		三乙醇油酸酯	负离子	12
Atlas G-1725	聚氧乙烯山梨醇蜂蜡衍生物	非离子	6	Atlas G-2127	聚氧乙烯单月桂酸酯	非离子	12.8
Atlas G-2124	二乙二醇单月桂酸酯	非离子	6.1	Igepal CA-630	聚氧乙烯烷基酚	非离子	12.8
Emcol DL-50	二乙二醇脂肪酸酯	非离子	6.1	Atlas G-1431	聚氧乙烯山梨醇羊毛脂衍生物	非离子	13
Glaucin	二乙二醇单月桂酸酯	非离子	6.5				
Span 40	失水山梨醇单棕榈酸酯	非离子	6.7	Atlas G-1690	聚氧乙烯烷基芳基醚	非离子	13
Arlacel 40	失水山梨醇单棕榈酸酯	非离子	6.7	S-307	聚氧乙烯单月桂酸酯	非离子	13.1
Atlas G-2242	聚氧乙烯二油酸酯	非离子	7.5	P.E.G.400	聚氧乙烯单月桂酸酯	非离子	13.1
Atlas G-2147	四乙二醇单硬脂酸酯	非离子	7.7	单月桂酸酯			
Atlas G-2140	四乙二醇单油酸酯	非离子	7.7	Atlas G-2133	聚氧乙烯月桂醚	非离子	13.1
Atlas G-2800	聚氧丙烯甘露醇二油酸酯	非离子	8	Atlas G-1794	聚氧乙烯蓖麻油	非离子	13.3
Atlas G-1493	聚氧乙烯山梨醇羊毛油脂酸酯衍生物	非离子	8	Emulphor EL-719	聚氧乙烯植物油	非离子	13.3
				Tween 21	聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	非离子	13.3
Atlas G-1425	聚氧乙烯山梨醇羊毛脂衍生物	非离子	8				
				Renex 20	混合脂肪酸和树脂酸的聚氧乙烯酯类	非离子	13.5
Atlas G-3608	聚氧丙烯硬脂酸酯	非离子	8				
Span 20	失水山梨醇单月桂酸酯	非离子	8.6	Atlas G-1441	聚氧乙烯山梨醇羊毛脂衍生物	非离子	14
Arlacel 20	失水山梨醇单月桂酸酯	非离子	8.6				
Emulphou VN-430	聚氧乙烯脂肪酸	非离子	9	Atlas G-7596]	聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	非离子	14.9
Atlas G-1734	聚氧乙烯山梨醇蜂蜡衍生物	非离子	9				
Atlas G-2111	聚氧乙烯氧丙烯油酸酯	非离子	9	Tween 60	聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	非离子	14.9
Atlas G-2125	四乙二醇单月桂酸酯	非离子	9.4				
Brij 30	聚氧乙烯月桂醚	非离子	9.5	Tween 80	聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	非离子	15

续表

商品名称	表面活性剂	类型	HLB ^①	商品名称	表面活性剂	类型	HLB ^①
Myrj 49	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	15.0	Atlas G-2129	聚氧乙烯单月桂酸酯	非离子	16.3
Atlas G-2144	聚氧乙烯单油酸酯	非离子	15.1	Atlas G-3930	聚氧乙烯油基醚	非离子	16.6
Atlas G-3915	聚氧乙烯油基醚	非离子	15.3	Tween 20	聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	非离子	16.7
Atlas G-3720	聚氧乙烯十八醇	非离子	15.3	Brij 35	聚氧乙烯月桂醚	非离子	16.9
Atlas G-3920	聚氧乙烯油醇	非离子	15.4	Myri 52	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	16.9
Emulphou ON-870	聚氧乙烯脂肪醇	非离子	15.4	Myri 53	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	17.9
Atlas G-2079	聚乙二醇单棕榈酸酯	非离子	15.5		油酸钠	负离子	18
Tween 40	聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯	非离子	15.6	Atlas G-2159	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	18.8
Atlas G-3820	聚氧乙烯十六烷基醇	非离子	15.7		油酸钾	负离子	20
Atlas G-2162	聚氧乙烯氧内烯硬脂酸酯	非离子	15.7	Atlas G-263	N-十六烷基-N-乙基吗啉基乙基硫酸盐	正离子	25~30
Atlas G-1471	聚氧乙烯山梨醇羊毛脂衍生物	非离子	16		纯月桂基硫酸钠	负离子	约 40
Myrj 51	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	16.0				
Atlas G-7596P	聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	非离子	16.3				

① 表中 HLB 值是由计算或实验所得,估计其准确度在 ± 1 之内。

19.7.3 胶体性质

表 19.7.3.1 几种胶体的 ζ (Zeta) 电位

胶 体	电解质	电解质浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	ζ, mV	说 明
Au	BaCl_2	0.067	-45.0	1. Au 胶体由 HAuCl_4 还原而生成 2. 测定方法:电泳法 3. 温度范围:33~31℃
		0.132	-38.7	
		0.164	-37.8	
		0.317	30.8	
	KCl	4.53	-48.4	
		13.5	50.4	
		30.8	-42.6	
		55.8	-32.2	
BaSO_4	BaCl_2	0.025	+6.2	1. BaSO_4 胶体的制备:由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 BaCl_2 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 K_2SO_4 反应,反应生成的沉淀经水洗,过滤 2. 测定方法:流动电位法 3. 测定温度:20℃
		0.10	+18.3	
		0.25	+27.9	
		0.50	+35.3	
	KCl	0.01	-11.2	
		0.02	-5.3	
		0.05	-6.0	
		0.10	-4.9	
		1.0	-4.4	
		SiC	HCl	
5.12	-13.0			
KCl	0.02		-72.9	
	0.32		-60.4	
	5.12		-30.2	
	K_2SO_4		0.02	-82.0
0.32		-54.2		
5.12		-35.1		
NaOH		0.02	-72.4	
		0.32	-89.0	
		5.12	-35.1	
AlCl_3	0.005	-12.7		
	0.32	+42.2		

续表

胶 体	电解质	电解质浓度 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	ζ, mV	说 明
As_2S_3	BaCl_2	0.02	-43.1	1. As_2S_3 胶体由 As_2O_3 与 H_2S 作用生成 2. 测定方法: 电渗法 3. 测定温度: 20°C
	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	0.32	-28.2	
		0.02	-63.5	
	AlCl_3	0.3	-15.1	
	BaCl_2	1.84	-14.2	
As_2S_3	KCl	68	-43.2	
	KNO_3	70	-45.8	
	MgCl_2	2.05	-14.8	

表 19.7.3.2 电解质对溶胶的聚沉值

溶 胶	电 解 质	聚沉值 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	溶 胶	电 解 质	聚沉值 $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$
As_2S_3 (负电)	LiCl	58	AgI (负电)	LiNO_3	165
	NaCl	51		NaNO_3	140
	KCl	49.5		KNO_3	136
	KNO_3	50		RbNO_3	126
	CaCl_2	0.65		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2.40
	MgCl_2	0.72		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	2.60
	MgSO_4	0.81		$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	2.43
	AlCl_3	0.093		$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.067
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.095		$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0.069
	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0.080		$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0.069
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (正电)	NaCl	43.5	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (正电)	NaCl	103.1
	KCl	46		NaNO_3	131.2
	KNO_3	60		Na_2SO_4	0.22
	K_2SO_4	0.30		$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.24
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.63		$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.096
	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.69		$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.069
	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.08			
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.05			

19.8 其他数据表

表 19.8.1 水蒸气在饱和空气中的质量

表中所列之值为总压力是 101325 Pa(1atm)时在 1m^3 饱和空气中所含水蒸气的克数

$^\circ\text{C}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$^\circ\text{C}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$^\circ\text{C}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
-30	0.341	-19	0.968	-8	2.539
-29	0.375	-18	1.063	-7	2.761
-28	0.413	-17	1.164	-6	3.003
-27	0.456	-16	1.273	-5	3.250
-26	0.504	-15	1.375	-4	3.512
-25	0.554	-14	1.510	-3	3.810
-24	0.607	-13	1.650	-2	4.131
-23	0.667	-12	1.800	-1	4.473
-22	0.733	-11	1.965	0	4.849
-21	0.804	-10	2.140	1	5.199
-20	0.883	-9	2.331	2	5.569

续表

℃	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	℃	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	℃	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
3	5.947	34	37.55	65	161.3
4	6.35	35	39.55	66	167.9
5	6.80	36	41.65	67	175.1
6	7.25	37	43.90	68	182.6
7	7.75	38	46.20	69	190.3
8	8.25	39	48.60	70	198.2
9	8.80	40	51.21	71	206.5
10	9.40	41	53.86	72	215.1
11	10.00	42	56.61	73	223.7
12	10.65	43	59.51	74	233.0
13	11.35	44	62.53	75	242.0
14	12.05	45	65.52	76	251.2
15	12.80	46	68.61	77	261.1
16	13.60	47	72.00	78	271.6
17	14.45	48	75.56	79	282.3
18	15.35	49	79.24	80	293.4
19	16.30	50	83.05	81	304.8
20	17.30	51	87.04	82	316.6
21	18.35	52	91.22	83	328.7
22	19.40	53	95.56	84	341.2
23	20.55	54	100.0	85	353.6
24	21.75	55	104.5	86	366.2
25	23.05	56	109.1	87	379.9
26	24.35	57	114.1	88	394.1
27	25.75	58	119.2	89	408.6
28	27.20	59	124.7	90	423.5
29	28.75	60	130.2	91	439.0
30	30.35	61	136.0	92	454.8
31	32.05	62	142.1	93	471.2
32	33.80	63	148.4		
33	35.60	64	154.9		

表 19.8.2 从湿球和干球温度计读数得到的湿度和露点

表中 $d-w$ 是干球和湿球温度计读数的差值; $r.h.$ 是相对湿度; $a.h.$ 是绝对湿度

温度,℃	$d-w=0^\circ\text{C}$			$d-w=1^\circ\text{C}$			$d-w=2^\circ\text{C}$			$d-w=3^\circ\text{C}$		
	$r.h.$ %	露点 ℃	$a.h.$ mmHg	$r.h.$ %	露点 ℃	$a.h.$ mmHg	$r.h.$ %	露点 ℃	$a.h.$ mmHg	$r.h.$ %	露点 ℃	$a.h.$ mmHg
-20	100	-20	0.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-10	100	-10	1.9	66	-14.6	1.3	32	-22.1	0.6	—	—	—
-5	100	-5	3.0	75	-8.3	2.3	51	-12.7	1.5	27	-19.4	0.8
0	100	0	4.6	81	-2.5	3.7	63	-5.5	2.9	45	-9.3	2.1
5	100	5	6.3	86	2.8	5.6	72	0.3	4.7	58	-2.3	3.8
10	100	10	9.2	88	8.1	8.1	76	6.1	7.0	65	3.8	6.0
15	100	15	12.8	90	13.4	11.5	80	11.6	10.2	71	9.7	9.0
16	100	16	13.6	90	14.4	12.3	81	12.7	11.0	71	10.8	9.7
17	100	17	14.5	90	15.4	13.1	81	13.7	11.8	72	12.0	10.5
18	100	18	15.5	91	16.5	14.0	82	14.8	12.6	73	13.1	11.3
19	100	19	16.5	91	17.5	15.0	82	15.9	13.5	74	14.2	12.1
20	100	20	17.5	91	18.5	16.0	83	16.9	14.5	74	15.3	13.0

续表

温度, °C	$d - w = 0^{\circ}\text{C}$			$d - w = 1^{\circ}\text{C}$			$d - w = 2^{\circ}\text{C}$			$d - w = 3^{\circ}\text{C}$		
	r. h. %	露点 °C	a. h. mmHg	r. h. %	露点 °C	a. h. mmHg	r. h. %	露点 °C	a. h. mmHg	r. h. %	露点 °C	a. h. mmHg
21	100	21	18.7	91	19.5	17.0	83	18.0	15.5	75	16.4	14.0
22	100	22	19.8	92	20.6	18.2	83	19.1	16.5	76	17.5	15.0
23	100	23	21.1	92	21.6	19.3	84	20.1	17.6	76	18.6	16.0
25	100	25	23.8	92	23.6	21.9	84	22.2	20.1	77	20.7	18.3
30	100	30	31.8	93	28.7	29.5	86	27.4	27.3	79	26.0	25.2
温度, °C	$d - w = 4^{\circ}\text{C}$			$d - w = 5^{\circ}\text{C}$			$d - w = 6^{\circ}\text{C}$			$d - w = 7^{\circ}\text{C}$		
	r. h. %	露点 °C	a. h. mmHg	r. h. %	露点 °C	a. h. mmHg	r. h. %	露点 °C	a. h. mmHg	r. h. %	露点 °C	a. h. mmHg
0	28	-14.6	1.3	11	-24.2	0.5	—	—	—	—	—	—
5	45	5.3	2.9	32	-9.3	2.1	19	15.2	1.2	6	-27.1	0.4
10	54	1.2	5.0	44	-16.5	4.0	34	-4.6	3.1	24	-8.7	2.2
12	57	3.9	6.0	48	1.2	5.0	38	-1.6	4.0	29	-4.9	3.0
14	60	6.4	7.2	51	4.0	6.1	42	1.3	5.0	34	-1.6	4.0
15	61	7.6	7.8	52	5.4	6.7	44	2.8	5.6	36	0.1	4.5
16	62	8.8	8.5	54	6.7	7.3	46	4.3	6.2	37	1.5	5.1
17	64	10.0	9.2	55	8.0	8.0	47	5.6	6.8	39	3.1	5.7
18	65	11.2	10.0	56	9.2	8.7	49	7.0	7.5	41	4.6	6.3
19	65	12.4	10.8	58	10.5	9.5	50	8.3	8.2	43	6.0	7.0
20	66	13.5	11.6	59	11.7	10.3	51	9.6	9.0	44	7.4	7.7
21	67	14.7	12.5	60	12.9	11.1	52	10.9	9.8	46	8.8	8.5
22	68	15.8	13.5	61	14.1	12.0	54	12.2	10.6	47	10.1	9.3
23	69	16.9	14.5	61	15.2	13.0	55	13.4	11.5	48	11.4	10.1
25	70	19.2	16.7	63	17.5	15.0	57	15.8	13.5	50	14.0	12.0
30	73	24.6	23.3	67	23.2	21.3	61	21.6	19.4	55	20.0	17.6
8	7	-22.9	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	14	-14.5	1.3	5	-26.0	0.4	—	—	—	—	—	—
12	20	-9.1	2.1	11	-15.5	1.2	—	—	—	—	—	—
14	25	-5.0	3.0	17	-9.5	2.0	9	-16.3	1.1	—	—	—
15	27	-3.2	3.5	20	-7.1	2.5	12	-12.6	1.5	5	-22.6	0.6
16	30	1.5	4.0	22	-5.0	3.0	15	-9.6	2.0	8	-16.8	1.0
17	32	0.1	4.6	24	-3.1	3.5	17	-7.1	2.5	10	-12.8	1.5
18	34	1.8	5.2	27	-1.3	4.1	20	-4.9	3.0	13	-9.6	2.0
19	35	3.4	5.8	29	0.4	4.7	22	-2.9	3.6	15	-6.9	2.5
20	37	5.0	6.5	30	2.1	5.3	24	-1.0	4.2	18	-4.6	3.1
21	39	6.4	7.2	32	3.8	6.0	26	0.8	4.8	20	-2.5	3.7
22	40	7.9	8.0	34	5.4	6.7	28	2.6	5.5	22	-0.6	4.0
23	42	9.3	8.8	36	6.9	7.5	30	4.3	6.2	24	1.3	5.0
温度, °C	$d - w = 8^{\circ}\text{C}$			$d - w = 9^{\circ}\text{C}$			$d - w = 10^{\circ}\text{C}$			$d - w = 11^{\circ}\text{C}$		
	r. h. %	露点 °C	a. h. mmHg	r. h. %	露点 °C	a. h. mmHg	r. h. %	露点 °C	a. h. mmHg	r. h. %	露点 °C	a. h. mmHg
24	43	10.7	9.6	37	8.4	8.3	31	5.9	7.0	26	3.1	5.7
25	44	12.0	10.5	38	9.9	9.1	33	7.5	7.8	27	4.9	6.5
26	46	13.3	11.5	40	11.3	10.0	34	9.0	8.6	29	6.6	7.3
28	48	15.9	13.5	42	14.0	12.0	37	11.9	10.5	32	9.7	9.0
30	50	18.4	15.8	44	16.6	14.1	39	14.7	12.5	34	12.7	11.0

表 19.8.3 材料编号

1. 铁与钢	17C. Cu-Ni30	47A. 铸
1A. 工业纯铁	21. 铝及铝合金	47B. 钛合金
1B. 碳素钢(极软钢、低碳钢软钢、中碳钢、高碳钢)	21A. 工业纯铝	48. 铜
1C. 铸铁(可锻铸铁)	21B. 高纯度铝	49. 铬
1D. 低合金钢(低合金铸钢)	21C. Al-Mn 合金(耐蚀铝合金)	51. 硅酸盐制品
1E. 低合金铸铁	21D. 高强度铝合金	51A-1. 硬质玻璃
1F. 低镍钢	21E. Al-Mg-Si 合金	51A-2. 石英玻璃
1G. 镍钢	21F. Al Si 合金	51A-3. 融解玻璃
1H. 铬钢	21G. Al-Mg 合金	51B. 磁器
2. 高硅铸铁	22. 镁及镁合金	51C. 化工陶瓷
2A. 高硅铸铁	22A. 工业纯镁	51E. 耐酸磁器、耐酸瓷砖、耐酸砖
2B. 高硅含钼铸铁	22B. 镁合金	51F. 石英水泥
3. 高镍铸铁	26. 镍	51G. 耐火砖、耐火水泥
3A. 15% Ni 铸铁	工业纯镍	51H. 空心搪瓷
3B. 20% Ni 铸铁	27. Ni-Cr-Fe 合金	51I. 搪瓷
3C. 30% Ni 铸铁	27A. Colmonoy 6	52. 混凝土
4. 高铬铸铁	27B. Inconel 600	53. 硫黄水泥
4A. 高铬铸铁	27C. 60Ni-15Cr-Fe 合金	56. 碳及石墨制品
4B. 高 Cr-Mo 铸铁	28. Ni-Cu 合金	57. 石棉
5. 马氏体不锈钢	蒙乃尔合金	61. 合成树脂
5A. 13Cr 钢	蒙乃尔 K 合金	61A. 氯化氯乙烯树脂
5B. 高 C13Cr 钢	30. Ni-Mo-Fe-Cr 合金	61B. 石棉酚醛
5C. 13Cr-2Ni 钢	30A. 海氏合金 A	61C. 石墨酚醛
6. 铁素体不锈钢	30B. 海氏合金 B	61D. 呋喃树脂
6A. 18Cr 钢	30C. 海氏合金 C	61E. 氯乙烯树脂
6B. 25Cr 钢	30D. 海氏合金 N	61F-1. 聚四氟乙烯
6C. 13Cr-Al 钢	30E. 海氏合金 F	61F-2. 聚三氟氯乙烯
6D. 26Cr-1Mo	30F. Ni-O-nel(inconel825)	61G. 硅树脂
7. 奥氏体不锈钢	30G. R-55	61H. 聚乙烯
7A-1. 18-8 钢	31. Ni-Cr-Cu-Mo 合金	61I. 聚异丁烯
7A-2. 18-8L 钢	31A. illium G	61K. 聚苯乙烯
7B-1. 18-8Mo 钢	31B. illium 98	61L. 环氧树脂
7B-2. 18-8MoL 钢	32. Ni-Si 合金(海氏合金 D)	61M. 不饱和聚酯
7C. 22Cr-12Ni 钢	33. 钴合金	61N. 聚酰胺
7D. 25Cr-20Ni 钢	33A. Co-Cr 合金	61P. 氯化聚酯
8. Fe-Cr-Ni 合金(特殊奥氏体不锈钢)	33B. Co-Cr-Ni 合金	61Q. 聚碳酸酯树脂
8A. 20 合金(Worthite)	33C. Co-Si 合金	61R. 聚氨酯
8B. 20 合金(Durimet 20)	36. 铅及铅合金	62. 沥青
8C. HN 合金	36A. 工业纯铅	66. 天然橡胶及合成橡胶
9. Fe-Cr-Al 合金	36B. 硬铅	66A-1. 天然橡胶(软)
9A. Fe-Cr-Al-Si 合金	36C. 硬铅	66A-2. 天然橡胶(硬)
9B. Fe-Cr-Al-Co 合金	36D. 镀铅铁板	66A-3. 盐酸或氯化天然橡胶
11. 高锰铸钢	37. 锡	66B-1. 丁腈橡胶(软)
16. 铜及铜合金	38. 锌	66B-2. 丁腈橡胶(硬)
16A. 工业纯铜	工业纯锌、锌合金	66C-1. 苯乙烯橡胶(软)
16B. Cu-Al 合金	41. 贵金属、铂及钨族金属	66C-2. 苯乙烯橡胶(硬)
16C. Cu-Si 合金	41A. 银 Ag	66D. 丁二烯、异丁烯合成橡胶
16D. Cu-Sn-P 合金	41B. 金 Au	66E. 聚氯丁二烯橡胶
16E. Cu-Sn-Zn 合金	41C. 铂 Pt	66F. 石棉橡胶薄板
16F. Cu-Sn 合金	41D. 铌 Nb	66G. 丁基橡胶
Cu-Zn-Sn 合金	41E. 钽 Ta	66H. 聚硫橡胶
16G. Cu-Zn 合金	45. 钨	66I. 氯磺化聚乙烯橡胶
17. 铜镍合金	46. 钛及钛合金	66K. 氟橡胶
17A. Cu-Ni20	46A. 工业纯钛	66L. 硅酮橡胶
17B. Nickel-Silver	46B. 钛合金	66M. 聚氨酯橡胶
	47. 锆及锆合金	

表 19.8.4 常用化工材料的耐腐蚀性能

材 料	成 分	腐 蚀 介 质						
		氯 Cl_2	氨 NH_3	氯化氢 HCl	硝酸 HNO_3	硫酸 H_2SO_4	二氧化硫 SO_2	硫酸钠 Na_2SO_4
低碳钢	C 0.25		○常、干	×温 △常、干	×	○95% ~ 98%	○稀、干	
含镍铸铁	Ni 0.5~0.3				×		×水	
铸铁	C 3.0~3.5 Mn 0.5~1.2	●干	●	×				●
高硅铸铁	Si 14.5~16 C 0.8 Mn 0.35	○常、水	○高、水	○常、稀、水 ○常、干	○高、常、浓 ○高、稀	○高、浓、中 ○常、中、稀	×水	●
不锈钢	Cr 18~20 Ni 10 C<0.12	×	●	○常、干 ×湿、水	○	○高、浓 △	○常、水	
	Mo 1.75~2.75 Cr 17~19 C<0.1		●	○常、干			○常、干 ○高、干	
	Cr 12~14 C 0.1~0.4		○	×湿、水			●高、常 干、中	
	Cr 25~30 C 0.1~0.25		○	○湿、水			●水 (4大气压)	
铅	Pb 99.9	○常、水	○高、干	△湿、干 ○常、水、稀	×稀 ○常、中、浓	●<96% △>96%	○高、常、水 ○高、常、湿	
铝	Al 99.97	×	○高、水、干	×湿、水	× ○浓	●常、稀、浓 ●高、浓	○常、水(10%) ○高、常、湿	○水 ~10% 80°
	Al 99.5						○高、常、干 ×水	
铜	Cu 99.8~99.95	○干 ×湿	●常、水	×湿、水	×	○常、稀	●常、湿 ○常、水 ○高、常、干	○
黄铜	Cu 69~72 Cu 58~61	×	△干 ×常、水	×湿、水	×	×	×	×
青铜	Cu 88 Sn 10	○干 ×湿	○干 ×湿	△	×	○常、稀	○高、常、水 ●高	○
锡	Sn 99.5		○常、干 ○高、水	×湿、水	×	×		
莫涅耳合金	Ni 66 Cu 33.3	●干	○高、干	○常、干 ○常、稀、水	×	○常、浓		●27% 122°
搪瓷		○高、水 ○常、水		×		○高、常、中 ○高、常、稀		
橡胶	硬 S 25~35	○高、水、干 ○常、水	○高、水	○高、常、浓 ○常、干	○常、稀	○高、常、稀	○高、水 ○高、常、湿	
	软	×		○高、常、浓 ○常、中、干			○高、浓 ○高、常、湿	
酚醛树脂			○	●360° (最高)	○30%	●30% ~ 60%	○常	○50°
聚氯乙烯		○常	●常	●常	○常、中、稀 ×常、浓	●常	●常	●常
聚四氟乙烯		●常	●常	●常	●常	●常、浓 中、稀	●常	●常
松、杉木		×		○常、水稀	×			
注				水、稀 = ~10%	中 = 50%	浓 = 75%~95% 中 = 75%	水 = H_2SO_3 高 = 100°	常 = 20°

续表

材 料	成 分	腐 蚀 介 质						
		氢氧化钠 NaOH	乙酸 CH ₃ COOH	苯 C ₆ H ₆	脂肪酸	丙酮 (CH ₃) ₂ CO	四氯化碳 CCl ₄	甲醇 CH ₃ OH
低碳钢	C0.25	○~80%			×	○常	△	●
含镍铸铁	Ni0.5~0.3	●~500° ○高、常、稀				○常	△	●
铸铁	C3.0~3.5 Mn 0.5~1.2	○	△	●	×	○常	△	●
高硅铸铁	Si14.5~16 C 0.8 Mn0.35	○常、浓 ~30%	○高、常、浓	●	●			
不锈钢	Cr 18~20 Ni10 C<0.12	●水	△	●	○	●	△	
	Mo 1.75~2.75 Cr 17~19 C<0.1	○水					△	
	Cr 12~14 C 0.1~0.4	○水					×	
	Cr 25~30 C 0.1~0.25	○水					△	
铅	Pb 99.9	○常、中	×稀 ○常、浓					
铝	Al99.97 Al99.5	×	○高、常、浓 ○高、常、稀 ×水	○	●常			
铜	Cu 99.8~99.95	●高、常、浓 ●高、中 ○高、常、稀	○	●	●	○常 ○沸	●	
黄铜	Cu 69~72 Cu 58~61	×	○	○	●	○常 ○沸	●	
青铜	Cu 88 Sn 10	△	○	●	●	○常 ○沸	●	
锡	Sn99.5	○常、浓	○					
莫涅耳合金	Ni 66 Cu 33.3	○高、浓 高、常、稀	○常、浓	○		●	○	●
搪瓷	×	○	○					
橡胶	硬 S 25~35		○高、浓、中 ○高、常、中	×		●	×	●
	软		×					
酚醛树脂		×	○常、水、浓	○	●		×	
聚氯乙烯		×	○常、中 △常、浓	×	●常	×	△常	○常 △60°、浓
聚四氟乙烯		●常、20%	●常	●	●常	●常	○常、湿	●常
松、杉木								
注			浓=90% 中=50%~80%		Al>90%			

注：●耐腐蚀性好；○耐腐蚀性良；△尚可使用；×不能使用；高：高温；常：常温；沸：沸点；干：干燥气体；湿：潮湿气体；水：水溶液；浓：高浓度；中：中等浓度；稀：低浓度；注明湿度的为摄氏温度。

参 考 文 献

- 1 迪安, 高久方译. 兰氏化学手册. 北京: 科学出版社, 1991
- 2 印永嘉. 物理化学简明手册. 北京: 高等教育出版社, 1988
- 3 麻德贤. 化学工程手册. 第二版(上). 北京: 化学工业出版社, 1996
- 4 日本化学会. 化学便览. 改订3版. 基础编Ⅱ
- 5 张向宇. 实用化学手册. 北京: 国防工业出版社, 1986
- 6 杭州大学分析化学教研室. 分析化学手册(一). 北京: 化学工业出版社, 1979
- 7 M. II. 符洛维茨. 气体的热力学性能. 北京: 高等教育出版社, 1953
- 8 庞麓鸣. 水和水蒸气热力学性质图和简表. 北京: 人民教育出版社, 1981
- 9 蒋汉文. 热工学. 北京: 高等教育出版社, 1984
- 10 H. M. 巴尤, 周振华译. 物理、化学简明手册. 第三版. 1964
- 11 Conway. B. E. Electrochemical Data. 1952
- 12 冯自瑞. 化工安全技术手册. 北京: 化学工业出版社, 1993
- 13 陈宗洪. 胶体化学. 北京: 高等教育出版社, 1983
- 14 [美] P. 贝姆尔, 北大胶化室译. 乳状液理论与实践. 北京: 科学出版社, 1978
- 15 Rosen. M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena. New York 1978
- 16 英汉化学化工词汇补编. 表面活性剂部分. 北京: 科学出版社, 1978
- 17 北京石油化工公司. 氯碱工业理化常数手册. 北京: 化学工业出版社, 1988
- 18 顾鹿超. 化学用表. 南京: 江苏科学技术出版社, 1979
- 19 张铁垣. 化验员手册. 北京: 水利电力出版社, 1998
- 20 Weast. R. C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 66th (1985~1986)
- 21 涅斯捷罗夫. 聚合物物理化学手册. 北京: 中国石化出版社, 1995
- 22 Allan F. M. Barton, Rh. D. CRC. Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Press. Inc 1983
- 23 朱永和. 现代科技综述大辞典. 北京: 北京出版社, 1998
- 24 日本电气化学协会. 电气化学便览(新版). 1964
- 25 机械工程手册编写组. 机械工程手册——第一篇. 北京: 机械工业出版社, 1976
- 26 Dean, J. A. Lange's Handbook of Chemistry. 11th ed. New York: McGraw-Hill, 1973
- 27 Meites, L. Handbook of Analytical Chemistry. New York: McGraw-Hill, 1963
- 28 申令生. 化学分析计算手册. 北京: 水利电力出版社, 1992
- 29 Wu Souheng. Polymer Interface and Adhesion. New York: Marcel Dekker, Inc. 1982
- 30 王子镐, 傅举孚. 化工学报. 1986, 41 (2): 248
- 31 Reid R C, Prausnitz J M, sHERWOOD T K. The Properties of Gases and Liquids. 3rd. New York: McGraw Hill, 1988
- 32 Li Buqiang, Fu Jufu. Chem. Eng. Sci. 1989, 44 (7): 1519~1527
- 33 Backes H M, et al. Chem. Eng. Sci. 1990, 45 (1): 275~286

附 录

1. 国际单位制(SI)

SI 包括三部分,即 SI 单位、SI 词头和 SI 单位的十进倍数与分数单位。SI 包括三种类型单位,即 SI 基本单位、SI 辅助单位和 SI 导出单位。每一个量有一个,而且只有一个 SI 单位。

附表 1.1 国际单位制(SI)的基本单位

量	单 位 名 称		符 号	定 义
	中 文	英 文		
长度	米	metre	m	1m=氮 86 原子的 $2p_{10}$ 和 $5d_5$ 能级之间跃迁的辐射在真空中波长的 1650763.73 倍
质量	千克	kilogram	kg	1kg=保存在巴黎国际计量局的国际千克(公斤)原器的质量
时间	秒	second	s	1s=相当于 ^{133}Cs 原子基态的两个超精细能级之间跃迁的辐射周期的 9192631770 倍的持续时间
电流强度	安培	ampere	A	安培 A 是一恒定电流强度。如在真空内相距 1m 的两根无限长而圆截面极小的平行直导线中维持这样一个电流,则在这两导线之间每米长度上产生相当于 $2 \times 10^{-7}\text{N}$ 的力
热力学温度	凯尔文	Kelvin	K	开尔文是水三相点热力学温度的 $1/273.16$
物质的量	摩尔	mole	mol	摩尔是一物系的物质的量,该物系中包含的结构粒子数(它可以是原子、分子、离子、电子以及其他粒子,或是这些粒子的特定结合体),与 $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$ 的原子数目相等
发光强度	坎德拉	candela	cd	cd 是在压力为 101325Pa 温度等于铂的凝固温度(2042K)的一个黑体的 $1/600000\text{m}^2$ 表面沿垂直方向所发出的光的强度

附表 1.2 用基本单位表示的 SI 导出单位

量	SI 单 位		量	SI 单 位	
	名 称	符 号		名 称	符 号
面积	平方米	m^2	电流密度	安培每平方米	A/m^2
体积	立方米	m^3	磁场强度	安培每米	A/m
速度	米每秒	m/s	(物质的量)浓度	摩尔每立方米	mol/m^3
加速度	米每平方秒	m/s^2	放射性强度	1 每秒 ^②	s^{-1}
波数	1 每米 ^①	m^{-1}	光亮度	坎德拉每平方米	cd/m^2
密度	公斤每立方米	kg/m^3			

① 指每米长度有一个波,即 $1/\text{米}$ 。

② 指放射源在每秒内有一个原子核衰变。

附表 1.3 具有专门名称的 SI 导出单位

量	单位名称	符号	用其他 SI 单位表示的关系式	用 SI 基本单位表示的关系式	量	单位名称	符号	用其他 SI 单位表示的关系式	用 SI 基本单位表示的关系式
频率	赫兹	Hz		s^{-1}	电阻	欧姆	Ω	V/A	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-2}$
力	牛顿	N		$\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$	电导	西门子	S	A/V	$\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^3 \cdot \text{A}^2$
压力、应力	帕斯卡	Pa	N/m^2	$\text{m}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$	磁通量	韦伯	Wb	$\text{V} \cdot \text{s}$	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{A}^{-1}$
能、功、能量	焦耳	J	$\text{N} \cdot \text{m}$	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$	磁感应强度	特斯拉	T	Wb/m^2	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{A}^{-1}$
功率、辐射通量	瓦特	W	J/s	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$	电感	亨利	H	Wb/A	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{A}^{-2}$
电量、电荷	库仑	C		$\text{s} \cdot \text{A}$	光通量	流明	lm		$\text{cd} \cdot \text{sr}$
电位、电压、电动势	伏特	V	W/A	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}$	光照度	勒克斯	lx	lm/m^2	$\text{m}^{-2} \cdot \text{cd} \cdot \text{sr}$
电容	法拉	F	C/V	$\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2$					

附表 1.4 专门名称表示的 SI 导出单位

量	单位名称	符号	用国际制基本单位表示的关系式
动力粘度	帕斯卡·秒	Pa·s	$\text{m}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
力矩	牛顿·米	N·m	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
表面张力	牛顿每米	N/m	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
辐射照度	瓦特每平方米	W/m ²	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$
比热容、比嫡	焦耳每公斤开尔文	J/(kg·K)	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
热容量、嫡	焦耳每开尔文	J/K	$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
导热系数	瓦特每米开尔文	W/(m·K)	$\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$
电场强度	伏特每米	V/m	$\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}$
电荷密度	库仑每立方米	C/m ³	$\text{m}^{-3} \cdot \text{s} \cdot \text{A}$
电感强度	库仑每平方米	C/m ²	$\text{m}^{-2} \cdot \text{s} \cdot \text{A}$
介电常数	法拉每米	F/m	$\text{m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2$
磁率率	亨利每米	H/m	$\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{A}^{-2}$
摩尔能量	焦耳每摩尔	J/mol	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$
摩尔嫡、摩尔热容量	焦耳每摩尔开尔文	J/(mol·K)	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

附表 1.5 SI 辅助单位

量	单位名称	符号	量	单位名称	符号
平面角	弧度	rad	角加速度	弧度每平方秒	rad/s ²
立体角	球面度	sr	辐射强度	瓦特每球面度	W/sr
角速度	弧度每秒	rad/s	辐射亮度	瓦特每平方米球面度	W·m ⁻² ·sr ⁻¹

附表 1.6 可与国际单位制单位并用的其他单位

量的名称	单位名称	单位符号	与 SI 单位的关系	量的名称	单位名称	单位符号	与 SI 单位的关系
时间	分	min	1min=60s	速度	节	kn	1kn=1nmile/h=(1852/3600)m/s(只用于航行)
	[小]时	h	1h=60min=3600s	质量	吨	t	1t=10 ³ kg
	天(日)	d	1d=24h=86400s		原子质量单位	u	1u=1.6605655×10 ⁻²⁷ kg
平面角	[角]秒	(°)	1°=(π/648000)rad (π为圆周率)	体积、容积	升	L(l)	1L=1dm ³ =10 ⁻³ m ³
	[角]分	(′)	1′=60″=(π/10800)rad	能	电子伏	eV	1eV=1.6021892×10 ⁻¹⁹ J
	度	(°)	1°=60′=(π/180)rad	级差	分贝	dB	
旋转速度	转每分	r/min	1r/min=(1/60)s ⁻¹	线密度	特[克斯]	tex	1tex=10 ⁻⁶ kg/m
长度	海里	nmile	1nmile=1852m(只用于航程)				

注：1. 周、月、年(年的符号为a)，为一般常用时间单位。

2. [] 内的字，是在不致混淆的情况下，可以省略的字。

3. () 内的字为前者的同义语。

4. 角度单位度分秒的符号不处于数字后时，用括弧。

5. 升的符号中，小写字母l为备用符号。

6. r为“转”的符号。

7. 人民生活 and 贸易中，质量习惯称为重量。

8. 公里为千米的俗称，符号为km。

附表 1.7 用于构成十进倍数和分数单位的 SI 词头

所表示的因数	词头名称	词头符号	所表示的因数	词头名称	词头符号
10 ¹⁸	艾[可萨]	E	10 ⁻¹	分	d
10 ¹⁵	拍[它]	P	10 ⁻²	厘	c
10 ¹²	太[拉]	T	10 ⁻³	毫	m
10 ⁹	吉[咖]	G	10 ⁻⁶	微	μ
10 ⁶	兆	M	10 ⁻⁹	纳[诺]	n
10 ³	千	k	10 ⁻¹²	皮[可]	p
10 ²	百	h	10 ⁻¹⁵	飞[母托]	f
10 ¹	十	da	10 ⁻¹⁸	阿[托]	a

注：10⁴称为万，10⁸称为亿，10¹²称为万亿，这类数词的使用不受词头名称的影响，但不应与词头混淆。

附表 1.8 基本单位的词头

词 头		对基本单位 的关系	国际缩 写符号	词 头		对基本单位 的关系	国际缩 写符号
中 文	英 文			中 文	英 文		
毫微微	fermto	10^{-15}	f	十	deca	10	da
微微	pico	10^{-12}	p	百	hecto	10^2	h
毫微	nano	10^{-9}	n	千	kilo	10^3	k
微	micro	10^{-6}	μ	兆	mega	10^6	M
毫	milli	10^{-3}	m	千兆	giga	10^9	G
厘	centi	10^{-2}	c	兆兆	tera	10^{12}	T
分	deci	10^{-1}	d				

附表 1.9 习惯使用而应废除的单位

量 的 名 称	单位名称	单位符号	相当于法定单位的值
来源于 SI 导出单位者			
体积	stere	st	1st = 1m^3
[动力]粘度	伯肃叶	Pl	1Pl = $1\text{Pa}\cdot\text{s}$
磁场强度	楞叶	lenz	1lenz = 1A
熵	卡诺	Carnot	1Carnot = 1J/K
[光]亮度	尼特	nt	1nt = 1cd/m^2
屈光度	dioptré	δ	1 δ = 1m^{-1}
属于 cgs 制的单位			
力	达因	dyn	1dyn = 10^{-5}N
能	尔格	erg	1erg = 10^{-7}J
[动力]粘度	泊	P	1P = $1\text{dyn}\cdot\text{s/cm}^2 = 10^{-1}\text{Pa}\cdot\text{s}$
运动粘度	斯托克斯	St	1St = $1\text{cm}^2/\text{s} = 10^{-4}\text{m}^2/\text{s}$
磁通量密度, 磁感应强度	高斯	Gs	1Gs \triangleq 10^{-4}T
磁场强度	奥斯特	Oe	1Oe \triangleq $(1000/4\pi)\text{A/m}$
磁通量	麦克斯韦	Mx	1Mx \triangleq 10^{-8}Wb
[光]亮度	熙提	sb	1sb = $1\text{cd/cm}^2 = 10^4\text{cd/m}^2$
[光]照度	辐射	ph	1ph = 10^4lx
来源于 SI 单位的十进倍数和分数单位			
长度	micron	μ	1 μ = $10^{-6}\text{m} = 1\mu\text{m}$
	费密	fermi	1fermi = $10^{-15}\text{m} = 1\text{fm}$
面积	公亩	a *	1a = 10^2m^2
	公顷	ha *	1ha = 10^4m^2
	靶恩	b *	1b = 10^{-28}m^2
质量	—	γ	1 γ = 10^{-9}kg
体积	—	λ	1 λ = 10^{-9}m^3
加速度	伽	Gal *	1Gal = 10^{-2}m/s^2
压力	巴	bar	1bar = 10^5Pa
磁通量密度, 磁感应强度	—	γ	1 γ = 10^{-9}T
物质的量浓度	molar	M	1M = $1\text{mol/L} = 10^3\text{mol/m}^3$
吸收剂量	拉德	rad, rd *	1rd = 10^{-2}Gy
剂量当量	雷姆	rem *	1rem = 10^{-2}Sv

续表

量的名称	单位名称	单位符号	相当于法定单位的值
其他单位			
质量	米制克拉	克拉	1 克拉 = 0.2g
力	千克力	kgf	1kgf = 9.8N
压力	标准大气压	atm	1atm = 101325Pa
	托	Torr	1Torr = 133.322Pa
	毫米汞柱	mmHg	1mmHg = 133.322Pa
	毫米水柱	mmH ₂ O	1mmH ₂ O = 9.806Pa
热量	卡	cal	1cal _{th} = 4.18J; 1cal _{IT} = 4.1868J
功率	米制马力	马力	1 马力 = 735.499W
照射量	伦琴	R*	1R = 2.58 × 10 ⁻⁴ C/kg

注：单位符号后标有*号的单位，国际上尚暂用于某些特定领域，但也只是暂时的。

附表 1.10 常用计量单位符号

计量名称	单位名称	符 号	计量名称	单位名称	符 号
长度	米	m	毫巴	毫巴	mbar
	分米	dm		微巴	μbar
	厘米	cm		公斤力/厘米 ²	kg/cm ²
	毫米	mm		公斤力/米 ²	kg/m ²
	微米	μ		托	Tor
面积	毫微米	nm	大气压	大气压	atm
	平方米	m ²		安培	A
	平方厘米	cm ²		毫安	mA
	平方毫米	mm ²		微安	μA
	立方米	m ³	电量	库仑	C
体积	立方厘米	cm ³		安培秒	A·s
	立方毫米	mm ³		伏	V
	容积			千伏	kV
	千升	kL		毫伏	mV
质量	升	L	电阻	微伏	μV
	毫升	ml		欧姆	Ω
	微升	μl		微欧姆	μΩ
	公斤	kg		兆欧姆	MΩ
	克	g	电容	法拉	F
时间	毫克	mg		微法拉	μF
	微克	μg		微微法拉	μμF
	毫克	ng	电感	亨利	H
	分	min		毫亨	mH
频率	秒	sec (s)		微亨	μH
	赫兹	Hz	磁通量	韦伯	Wb
	千赫	kHz		麦克斯韦	Mx
	兆赫	MHz		卡	cal
	公斤力	kg		千卡	kcal
功与能	达因	dyn	温度	摄氏温度	℃
	焦耳	J		绝对温度	K
	尔格	erg	光强	烛光	Cd
	瓦	W		流明	lm
	千瓦	kW		勒克斯	lx
功率	马力	HP	照度		
	巴尔	bar			

2. 单位换算

附表 2.1 长度换算系数表

米 SI [m]	毫米 [mm]	厘米 [cm]	公里 [km]	英寸 [in]	英尺 [ft]	码 [yd]	英里 [mile]	海里(国际) [kt]
1	1000	100	10^{-3}	39.37	3.2808	1.0936	6.214×10^{-4}	5.3996×10^{-4}
10^{-3}	1	0.1	10^{-6}	3.937×10^{-2}	3.2808×10^{-3}	1.0936×10^{-3}	6.214×10^{-7}	5.3996×10^{-7}
10^{-2}	10	1	10^{-5}	0.3937	3.2808×10^{-2}	1.0936×10^{-2}	6.214×10^{-6}	5.3996×10^{-6}
10^{-1}	100	10	10^{-4}	3.937	3.2808	1.0936	0.6214	5.3996×10^{-1}
2.54×10^{-2}	25.4	2.54	2.54×10^{-5}	1	8.333×10^{-2}	2.7778×10^{-2}	1.578×10^{-5}	1.3715×10^{-5}
0.3048	3.048×10^2	30.48	3.048×10^{-4}	12	1	0.3333	1.8939×10^{-4}	1.6458×10^{-4}
0.9144	9.144×10^2	91.44	9.144×10^{-4}	36	3	1	5.682×10^{-4}	4.9374×10^{-4}
1.6093×10^3	1.6093×10^6	1.6093×10^5	1.6093	6.336×10^4	5.280×10^3	1.760×10^3	1	8.6895×10^{-1}
1.853×10^3	1.853×10^6	1.853×10^5	1.8530	7.2913×10^4	6.076×10^3	2.0253×10^3	1.1508	1

注: 1 公里(km) = 2 市里

1 米(m) = 3 市尺

1 丈 = 10 市尺 = 3.3 米(m)

1 微米(μm) = 10^{-3} 毫米(mm) = 10^{-6} 米(m)

1 毫米(mm) = 10 丝(俗称) = 100 道(俗称)

1 埃(\AA) = 10^{-7} 毫米(mm) = 10^{-10} 米(m)

1(英)海里(UK nautical mile) = 1.85318 千米(km)

1(美)海里 = 1853.27(m)

附表 2.2 力换算系数表

牛顿(SI) [N]	达因 [dyn]	克力 [gf]	千克力 [kgf]	吨力 [tf]
1	10^5	1.0197×10^2	10.1972×10^{-2}	10.1972×10^{-5}
10^{-5}	1	1.0197×10^{-5}	10.1972×10^{-7}	10.1972×10^{-10}
9.8067×10^{-3}	9.8067×10^2	1	10^{-3}	10^{-6}
9.8067	9.8067×10^2	10^3	1	10^{-3}
9.8067×10^3	9.8067×10^8	10^6	10^3	1
4.4482	4.4482×10^5	4.5359×10^2	4.5359×10^{-1}	4.5359×10^{-4}
9.964×10^3	9.964×10^8	1.0161×10^6	1.0161×10^3	1.0161
8.896×10^3	8.896×10^8	9.072×10^5	9.072×10^2	0.9072
13.8255×10^{-2}	13.8255×10^3	14.0981	14.0981×10^{-3}	14.0981×10^{-6}
6.3551×10^{-4}	63.55	6.48×10^{-2}	6.48×10^{-5}	6.48×10^{-8}
磅力 [lbf]	长吨力(英) [tonf]	短吨力(美) [sh-tonf]	磅达 [pdl]	格令力 [grf]
22.4809×10^{-2}	1.0036×10^{-4}	1.124×10^{-4}	7.23301	1.5736×10^3
22.4809×10^{-7}	1.0036×10^{-9}	1.124×10^{-9}	7.23301×10^{-5}	1.5736×10^{-2}
2.2046×10^{-3}	9.8415×10^{-7}	1.1023×10^{-6}	7.093×10^{-2}	15.432
2.2046	9.8415×10^{-4}	1.1023×10^{-3}	70.9316	1.5432×10^4
2.2046×10^3	0.9842	1.1023	7.09316×10^4	1.5432×10^7
1	4.464×10^{-4}	5×10^{-4}	32.1741	7×10^3
2.240×10^3	1	1.1200	7.2074×10^4	1.5680×10^7
2×10^3	0.8928	1	6.435×10^4	1.4×10^7
3.1081×10^{-2}	1.3875×10^{-5}	1.554×10^{-5}	1	2.1756×10^2
1.4286×10^{-4}	6.3773×10^{-8}	7.1429×10^{-8}	4.5963×10^{-3}	1

注: 1 公斤力(kgf) = 2[市]斤力

1 吨力(tf) = 20[市]担力

1 英担力(cwt) = 0.05 英吨力(long ton) = 50.8023 公斤力(kgf) = 112 磅力(lbf)

1 美担力(culf) = 100 磅力(lbf) = 45.3592 公斤力(kgf)

1 牛顿 = 1 千克·米/秒²(kg·m/s²)

注: 有些国家用 kp(kilopond)作为力的单位, 1kp = 1 千克力(kgf), 对克力(gf)有个专门名称, 称它为“pond”

附表 2.3 压力(压强)、应力换算系数表

帕(SI) [Pa]	达因/厘米 ² [dyn/cm ²]	公斤力/厘米 ² ①(at) [kgf/cm ²]	标准大气压② [atm]	磅力/英寸 ² [lbf/in ²]	磅力/英尺 ² [lbf/ft ²]
1	10	1.0197×10^{-5}	9.8692×10^{-6}	1.4504×10^{-4}	2.0885×10^{-2}
0.1	1	1.0197×10^{-6}	9.8686×10^{-7}	1.4504×10^{-5}	2.0885×10^{-3}
9.8067×10^4	9.8067×10^5	1	9.6787×10^{-1}	1.4223×10^1	2.0482×10^3
1.0133×10^5	1.0133×10^6	1.0332	1	1.4696×10^1	2.1162×10^3
6.8948×10^3	6.8948×10^4	7.0307×10^{-2}	6.8046×10^{-2}	1	1.44×10^2
4.7880×10^1	4.7880×10^2	4.8824×10^{-4}	4.7254×10^{-4}	6.944×10^{-3}	1
1.3332×10^2	1.3332×10^3	1.3595×10^{-3}	1.3158×10^{-3}	1.9337×10^{-2}	2.7845
3.3864×10^3	3.3864×10^4	3.5431×10^{-2}	3.3421×10^{-2}	4.9116×10^{-1}	7.0726×10^1
9.8067	9.8067×10^1	9.9997×10^{-5}	9.678×10^{-5}	1.4223×10^{-3}	2.0481×10^{-1}
2.4908×10^2	2.4908×10^3	2.5399×10^{-3}	2.4583×10^{-3}	3.6126×10^{-2}	5.2002
10^5	10^6	1.0197	9.8692×10^{-1}	14.50	2089
1.3332×10^2	1.3332×10^3	1.3595×10^{-3}	1.3158×10^{-3}	1.9337×10^{-2}	2.7845
水 银 柱		水 柱		巴	托
毫米 [mmHg]	英寸 [inHg]	毫米 [mmH ₂ O]	英寸 [inH ₂ O]	[bar]	[Torr]
7.5006×10^{-3}	2.953×10^{-4}	1.0197×10^{-1}	4.01455×10^{-3}	10^{-5}	7.5006×10^{-1}
7.5006×10^{-4}	2.953×10^{-5}	1.0197×10^{-2}	4.01455×10^{-4}	10^{-6}	7.5006×10^{-2}
7.3556×10^2	2.8959×10^1	10^4	3.9371×10^2	0.9807	7.3556×10^2
760	2.9921×10^1	1.0333×10^4	4.0679×10^2	1.0133	760
5.1715×10^1	2.0360	7.031×10^2	2.7681×10^1	6.8948×10^{-2}	5.1715×10^1
0.3591	1.4138×10^{-2}	4.8826	0.1922	4.7880×10^{-4}	0.3591
1	3.937×10^{-2}	1.3596×10^1	0.5353	1.3332×10^{-3}	1
25.400	1	3.453×10^2	1.3595×10^1	3.3863×10^{-2}	25.400
7.3554×10^{-2}	2.8958×10^{-3}	1	3.937×10^{-2}	0.9806×10^{-4}	7.3554×10^{-2}
1.8683	7.3555×10^{-2}	25.400	1	2.4908×10^{-3}	1.8683
7.5006×10^2	2.953×10^1	1.0198×10^4	4.0148×10^2	1	7.5006×10^2
1	3.937×10^{-2}	1.3596×10^1	0.5352	1.3332×10^{-3}	1

① 公斤力/厘米(kgf/cm²)(at)又称工程大气压。

② 标准大气压(atm) = 101325 帕(Pa)。

注: 1 磅达/英尺²(pdl/ft²) = 1.48816 帕(Pa)1 牛顿/米²(N/m²) = 1 帕(Pa)1 微巴(μbar) = 1 达因/厘米²(dyn/cm²)附表 2.4 不同温标间的换算系数表^①

开[尔文]②(SI) [K]	摄氏度③(SI) [°C]	华氏度 [°F]	兰氏度 [°R]	列氏度 [°R]
T_K	$T_K - 273.15$	$\frac{9}{5}(T_K - 273.15) + 32$	$\frac{9}{5}T_K$	$\frac{4}{5}(T_K - 273.15)$
$t_C + 273.15$	t_C	$\frac{9}{5}t_C + 32$	$\frac{9}{5}t_C + 491.67$	$\frac{4}{5}t_C$
$\frac{5}{9}(t_F - 32) + 273.15$	$\frac{5}{9}(t_F - 32)$	t_F	$t_F + 459.67$	$\frac{4}{9}(t_F - 32)$
$\frac{5}{9}T_R$	$\frac{5}{9}(T_R - 491.67)$	$T_R - 459.67$	T_R	$\frac{4}{9}(T_R - 491.67)$
$\frac{5}{4}t_R + 273.15$	$\frac{5}{4}t_R$	$\frac{9}{4}t_R + 32$	$\frac{9}{4}t_R + 491.67$	t_R

① 式中 T_K 、 t_C 、 T_R 及 t_R 表示温度数值。

② “开[尔文] K” 是国际单位制(SI)热力学温度单位(编者注: 开[尔文] K 亦称绝对温标)。一个开[尔文]的温度间隔和一个摄氏度的间隔相同。

③ “摄氏度” 是 SI 单位的导出单位。

附表 2.5 大气压力、温度与海拔高度的关系

海拔高度 m	大气压力 mmHg	温度 ℃	海拔高度 m	大气压力 mmHg	温度 ℃	海拔高度 m	大气压力 mmHg	温度 ℃
-300	789.44	16.95	1900	603.55	2.65	4000	462.24	-11.00
-260	783.74	16.69	2000	596.20	2.00	4100	456.24	-11.65
-200	778.20	16.30	2100	588.83	1.35	4200	450.31	-12.30
-160	774.53	16.04	2200	581.54	0.70	4300	444.44	-12.95
-100	769.06	15.65	2300	574.32	-0.05	4400	438.64	-13.60
-60	765.43	15.39	2400	567.17	-0.60	4500	432.89	-14.25
0	760	15	2500	560.09	-1.25	4600	427.21	-14.90
500	716.00	11.75	2600	553.09	-1.90	4700	421.58	-15.55
600	707.45	11.10	2700	546.16	-2.55	4800	416.02	-16.20
700	698.99	10.45	2800	539.29	-3.20	4900	410.51	-16.85
800	690.60	9.8	2900	532.50	-3.85	5000	405.07	-17.50
900	682.50	9.15	3000	525.77	-4.50	5500	378.71	-20.75
1000	674.08	8.50	3100	519.12	-5.15	6000	353.76	-24.00
1100	665.94	7.85	3200	512.53	-5.80	6500	330.16	-27.25
1200	657.88	7.20	3300	506.01	-6.45	7000	307.85	-30.50
1300	649.90	6.55	3400	499.56	-7.10	7500	286.78	-33.75
1400	642.00	5.90	3500	493.18	-7.75	8000	266.89	-37.00
1500	634.17	5.25	3600	486.86	-8.40	8500	248.13	-40.25
1600	624.43	4.60	3700	480.61	-9.05	9000	230.46	-43.50
1700	618.76	3.95	3800	474.42	-9.70	9500	213.81	-46.75
1800	611.17	3.30	3900	468.30	-10.35	10000	198.16	-50.00

注: 1mmHg = 133.322Pa。

3. 其他表

附表 3.1 常用物理常数

真空中光速	$c = 2.99792458(12) \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
真空磁导率	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$
真空中介电常数	$\epsilon_0 = (\mu_0 c^2)^{-1} = 8.85418782(7) \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
精细结构常数($\mu_e e^2 / 2h$)	$\alpha = 7.297351(6) \times 10^{-3}$
基本电荷	$e = 1.602189(5) \times 10^{-19} \text{ C}$
普朗克(Planck)常数	$h = 6.626176(36) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
	$\hbar = h / 2\pi = 1.054589(6) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
阿伏加德罗(Avogadro)常数	$N_A = 6.022045(31) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
原子质量单位	$u = 1.660556(9) \times 10^{-27} \text{ kg}$
电子静止质量	$m_e = 9.10953(5) \times 10^{-31} \text{ kg}$
质子静止质量	$m_p = 1.672649(9) \times 10^{-27} \text{ kg}$
中子静止质量	$m_n = 1.674954(9) \times 10^{-27} \text{ kg}$
电子电荷与质量之比	$e/m_e = 1.758805(5) \times 10^{11} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}$
磁通量子($h/2e$)	$\Phi_0 = 2.067851(5) \times 10^{-15} \text{ Wb}$
约瑟夫森(Josephson)频率与电压之比	$2e/h = 4.835939(13) \times 10^{14} \text{ Hz} \cdot \text{V}^{-1}$
环流量子	$h/m_e = 7.27389(1) \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$
法拉第(Faraday)常数	$F = 9.648456(27) \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
里德伯(Rydberg)常数	$R_\infty = 1.09737318(8) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
玻尔半径	$a_0 = \alpha / 4\pi R_\infty = 0.52917706(44) \times 10^{-10} \text{ m}$
经典电子半径	$r_e = \alpha \gamma_e = \mu_0 e^2 / 4\pi m_e = 2.817938(7) \times 10^{-15} \text{ m}$
汤姆(Thomson)截面	$\sigma_e = 8\pi r_e^2 / 3 = 6.652448(33) \times 10^{-28} \text{ m}^2$
电子 g 因子	$g_e/2 = \mu_e / \mu_B = 1.001159657(4)$

续表

μ 介子 g 因子	$g_{\mu}/2 = 1.001166616(31)$
玻尔(Bohr)磁子	$\mu_B = eh/2m_e C = 9.274078(36) \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
电子磁矩	$\mu_e = 9.284832(36) \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
水中质子的回转磁比	$\gamma_p' = 2.675130(8) \times 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$
抗磁修正后的水的 γ_p'	$\gamma_p = 2.675130(8) \times 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$
质子磁矩	$\mu_p = 2.675199 \times 10^{-26} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
以玻尔(Bohr)磁子为单位	$\mu_p/\mu_B = 1.521032209(16) \times 10^{-3}$
以核磁子为单位	$\mu_p/\mu_N = 2.7928456(11)$
电子磁矩与质子磁矩之比	$\mu_e/\mu_p = 6.58210688(7) \times 10^2$
μ 介子磁矩与质子磁矩之比	$\mu_{\mu}/\mu_p = 3.183340(7)$
核磁子	$\mu_N = eh/2m_p c = 5.050824(20) \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
μ 介子磁矩	$\mu_{\mu} = 4.490474(18) \times 10^{-26} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$
μ 介子静止质量	$m_{\mu} = 1.883566(11) \times 10^{-28} \text{ kg}$
电子康普顿(Compton)波长	$\gamma_c = a^2/2R_{\infty} = 2.426309(4) \times 10^{12} \text{ m}$ $\gamma_c/2\pi = aa_0 = 3.861591(6) \times 10^{-13} \text{ m}$
质子康普顿(Compton)波长	$\gamma_{c,p} = h/m_p c = 1.321410(2) \times 10^{-15} \text{ m}$
中子康普顿(Compton)波长	$\gamma_{c,n} = h/m_n c = 1.319591(2) \times 10^{-15} \text{ m}$
理想气体在标准状态下的摩尔体积	$V_m = RT_0/p_0 = 0.0224138(7) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
摩尔气体常数	$R = p_0 V_m/T_0 = 8.31441(26) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
玻尔兹曼(Boltzmann)常数	$k = R/N_A = 1.380662(44) \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
斯特藩玻尔兹曼(Stefan-Boltzmann)常数	$\sigma = (\pi^2/60)k^4/h^3c^2 = 5.6703(7) \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$
第一辐射常数	$c_1 = 2\pi hc^2 = 3.74183(2) \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2$
第二辐射常数	$c_2 = hc/k = 1.438786(45) \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{K}$
万有引力常数	$G = 6.672(4) \times 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$

附表 3.2 最新标准原子量(IUPAC,1999)

(按英文字母顺序排列)

元素名称	元素符号	原子序数	原子量
Actinium*	Ac	89	
Aluminium(Aluminum)	Al	13	26.981538(2)
Americium*	Am	95	
Antimony(Stibium)	Sb	51	121.760(1)
Argon	Ar	18	39.948(1)
Arsenic	As	33	74.92160(2)
Astatine	At	85	
Barium	Ba	56	137.327(7)
Berkelium	Bk	97	
Beryllium	Be	4	9.012182(3)
Bismuth	Bi	83	208.98038(2)
Bohrium	Bh	107	
Boron	B	5	10.811(7)
Bromine	Br	35	79.904(1)
Cadmium	Cd	48	112.411(8)
Caesium(Cesium)	Cs	55	132.90545(2)
Calcium	Ca	20	40.078(4)
Californium	Cf	98	
Carbon	C	6	12.0107(8)
Carium	Ce	58	140.116(1)
Chlorine	Cl	17	35.453(2)
Chromium	Cr	24	51.9961(6)

续表

元 素 名 称	元 素 符 号	原 子 序 数	原 子 量
Cobalt	Co	27	58.933200(9)
Copper(Cuprum)	Cu	29	63.546(3)
Curium	Cm	96	
Dobnium	Db	105	
Dysprosium	Dy	66	162.50(3)
Einsteinium	Es	99	
Erbium	Er	68	167.259(3)
Europium	Eu	63	151.964(1)
Fermium	Fm	100	
Fluorine	F	9	18.9984032(5)
Francium	Fr	87	
Gadolinium	Gd	64	157.25(3)
Gallium	Ga	31	69.723(1)
Germanium	Ge	32	72.64(1)
Gold(Aurum)	Au	79	196.96655(2)
Hafnium	Hf	72	178.49(2)
Hassium	Hs	108	
Helium	He	2	4.002602(2)
Holmium	Ho	67	164.93032(2)
Hydrogen	H	1	1.00794(7)
Indium	In	49	114.818(3)
Iodine	I	53	126.90447(3)
Iridium	Ir	77	192.217(3)
Iron(Ferrum)	Fe	26	55.845(2)
Krypton	Kr	36	83.80(1)
Lanthanum	La	57	138.9055(2)
Lawrencium	Lr	103	
Lead(Plumbum)	Pb	82	207.2(1)
Lithium	Li	3	6.941(2)
Luteum	Lu	71	174.967(1)
Magnesium	Mg	12	24.3050(6)
Manganese	Mn	25	54.938049(9)
Meitnerium	Mt	109	
Mendelevium	Md	101	
Mercury(Hydrargyrum)	Hg	80	200.59(2)
Molybdenum	Mo	42	95.94(1)
Neodymium	Nd	60	144.24(3)
Neon	Ne	10	20.1797(6)
Neptunium	Np	93	
Nickel	Ni	28	58.6934(2)
Niobium	Nb	41	92.90638(2)
Nitrogen	N	7	14.0067(2)
Nobelium	No	102	
Osmium	Os	76	190.23(3)
Oxygen	O	8	15.9994(3)
Palladium	Pd	46	106.42(1)
Phosphorus	P	15	30.973761(2)
Platinum	Pt	78	195.078(2)
Plutonium	Pu	94	

续表

元 素 名 称	元 素 符 号	原 子 序 数	原 子 量
Polonium	Po	84	
Potassium(Kalium)	K	19	39.0983(1)
Praseodymium	Pr	59	140.90765(2)
Promethium	Pm	61	
Protactinium	Pa	91	231.03588(2)
Radium	Ra	88	
Radon	Rn	86	
Rhenium	Re	75	186.207(1)
Rhodium	Rh	45	102.90550(2)
Rubidium	Rb	37	85.4678(3)
Ruthenium	Ru	44	101.07(2)
Rutherfordium	Rf	104	
Samarium	Sm	62	150.36(3)
Scandium	Sc	21	44.955910(8)
Seaborgium	Sg	106	
Selenium	Se	34	78.96(3)
Silicon	Si	14	28.0855(3)
Silver(Argentum)	Ag	47	107.8682(2)
Sodium(Natrium)	Na	11	22.989770(2)
Strontium	Sr	38	87.62(1)
Sulfur	S	16	32.065(5)
Tantalum	Ta	73	180.9479(1)
Technetium	Tc	43	
Tellurium	Te	52	127.60(3)
Terbium	Tb	65	158.92534(2)
Thallium	Tl	81	204.3833(2)
Thorium	Th	90	232.0381(1)
Thulium	Tm	69	168.93421(2)
Tin(Stannum)	Sn	50	118.710(7)
Titanium	Ti	22	47.867(1)
Tungsten(Wolfram)	W	74	183.84(1)
Ununbium	Uub	112	
Ununhexium	Uuh	116	
Ununnilium	Uun	110	
Ununoctium	Uuo	118	
Ununquadium	Uuq	114	
Ununium	Uuu	111	
Uranium	U	92	238.02891(3)
Vanadium	V	23	50.9415(1)
Xenon	Xe	54	131.293(6)
Ytterbium	Yb	70	173.04(3)
Yttrium	Y	39	88.90585(2)
Zinc	Zn	30	65.39(2)
Zirconium	Zr	40	91.224(2)

附表 3.3 最新标准原子量(IUPAC,1999)

(按原子序数排列)

原 子 序 数	元 素 名 称	元 素 符 号	原 子 量
1	Hydrogen	H	1.00794(7)
2	Helium	He	4.002602(2)
3	Lithium	Li	[6.941(2)]
4	Beryllium	Be	9.012182(3)
5	Boron	B	10.811(7)
6	Carbon	C	12.0107(8)

续表

原 子 序 数	元 素 名 称	元 素 符 号	原 子 量
7	Nitrogen	N	14.0067(2)
8	Oxygen	O	15.9994(3)
9	Fluorine	F	18.9984032(5)
10	Neon	Ne	20.1797(6)
11	Sodium(Natrium)	Na	22.989770(2)
12	Magnesium	Mg	24.3050(6)
13	Aluminium(Aluminum)	Al	26.981538(2)
14	Silicon	Si	28.0855(3)
15	Phosphorus	P	30.973761(2)
16	Sulfur	S	32.065(5)
17	Chlorine	Cl	35.453(2)
18	Argon	Ar	39.948(1)
19	Potassium(Kalium)	K	39.0983(1)
20	Calcium	Ca	40.078(4)
21	Scandium	Sc	44.955910(8)
22	Titanium	Ti	47.867(1)
23	Vanadium	V	50.9415(1)
24	Chromium	Cr	51.9961(6)
25	Manganese	Mn	54.938049(9)
26	Iron(Ferrum)	Fe	55.845(2)
27	Cobalt	Co	58.933200(9)
28	Nickel	Ni	58.6934(2)
29	Copper(Cuprum)	Cu	63.546(3)
30	Zinc	Zn	65.39(2)
31	Gallium	Ga	69.723(1)
32	Germanium	Ge	72.64(1)
33	Arsenic	As	74.92160(2)
34	Selenium	Se	78.96(3)
35	Bromine	Br	79.904(1)
36	Krypton	Kr	83.80(1)
37	Rubidium	Rb	85.4678(3)
38	Strontium	Sr	87.62(1)
39	Yttrium	Y	88.90585(2)
40	Zirconium	Zr	91.224(2)
41	Niobium	Nb	92.90638(2)
42	Molybdenum	Mo	95.94(1)
43	Technetium	Tc	
44	Ruthenium	Ru	101.07(2)
45	Rhodium	Rh	102.90550(2)
46	Palladium	Pd	106.42(1)
47	Silver(Argentum)	Ag	107.8682(2)
48	Cadmium	Cd	112.411(8)
49	Indium	In	114.818(3)
50	Tin(Stannum)	Sn	118.710(7)
51	Antimony(Stibium)	Sb	121.760(1)
52	Tellurium	Te	127.60(3)
53	Iodine	I	126.90447(3)
54	Xenon	Xe	131.293(6)
55	Caesium(Cesium)	Cs	132.90545(2)

续表

原 子 序 数	元 素 名 称	元 素 符 号	原 子 量
56	Barium	Ba	137.327(7)
57	Lanthanum	La	138.9055(2)
58	Cerium	Ce	140.116(1)
59	Praseodymium	Pr	140.90765(2)
60	Neodymium	Nd	144.24(3)
61	Promethium	Pm	
62	Samarium	Sm	150.36(3)
63	Europium	Eu	151.964(1)
64	Gadolinium	Gd	157.25(3)
65	Terbium	Tb	158.92534(2)
66	Dysprosium	Dy	162.50(3)
67	Holmium	Ho	164.93032(2)
68	Erbium	Er	167.259(3)
69	Thulium	Tm	168.93421(2)
70	Ytterbium	Yb	173.04(3)
71	Lutetium	Lu	174.967(1)
72	Hafnium	Hf	178.49(2)
73	Tantalum	Ta	180.9479(1)
74	Tungsten(Wolfram)	W	183.84(1)
75	Rhenium	Re	186.207(1)
76	Osmium	Os	190.23(3)
77	Iridium	Ir	192.217(3)
78	Platinum	Pt	195.078(2)
79	Gold(Aurum)	Au	196.96655(2)
80	Mercury(Hydrargyrum)	Hg	200.59(2)
81	Thallium	Tl	204.3833(2)
82	Lead(Plumbum)	Pb	207.2(1)
83	Bismuth	Bi	208.98038(2)
84	Polonium	Po	
85	Astatine	At	
86	Radon	Rn	
87	Francium	Fr	
88	Radium	Ra	
89	Actinium	Ac	
90	Thorium	Th	232.0381(1)
91	Protactinium	Pa	231.03588(2)
92	Uranium	U	238.02891(3)
93	Neptunium	Np	
94	Plutonium	Pu	
95	Americium	Am	
96	Curium	Cm	
97	Berkelium	Bk	
98	Californium	Cf	
99	Einsteinium	Es	
100	Fermium	Fm	
101	Mendelevium	Md	
102	Nobelium	No	
103	Lawrencium	Lr	
104	Rutherfordium	Rf	

续表

原 子 序 数	元 素 名 称	元 素 符 号	原 子 量
105	Dubnium	Db	
106	Seaborgium	Sg	
107	Bohrium	Bh	
108	Hassium	Hs	
109	Meitnerium	Mt	
110	Ununnilium	Uun	
111	Unununium	Uuu	
112	Ununbium	Uub	
114	Ununquadium	Uuq	
116	Ununhexium	Unh	
118	Ununoctium	Uuo	

附表 3.4 放射性核素的相对原子质量和半寿期

(a—年, d—天; h—小时; min—分; s—秒。110~118 序数的元素名称为暂定的)

原子序数	元素名称	元素符号	质量数	原子量	半寿期	单位
43	Technetium	Tc	97	96.9064	$4.0(3) \times 10^6$	a
			98	97.9072	$6.6(10) \times 10^6$	a
			99	98.9063	$2.1(3) \times 10^5$	a
61	Promethium	Pm	145	144.9127	17.7(4)	a
			147	146.9151	2.623(3)	a
84	Polonium	Po	209	208.9824	102(5)	a
			210	209.9829	138.4(1)	d
85	Astatine	At	210	209.9871	8.1(4)	h
			211	210.9875	7.21(1)	h
86	Radon	Rn	211	210.9906	14.6(2)	h
			220	220.0114	55.6(1)	s
			222	222.0176	3.823(4)	d
87	Francium	Fr	223	223.0197	22.0(1)	min
88	Radium	Ra	223	223.0185	11.43(1)	d
			224	224.0202	3.66(2)	d
			226	226.0254	1599(4)	a
			228	228.0311	5.75(3)	a
89	Actinium	Ac	227	227.0277	21.77(2)	a
90	Thorium	Th	230	230.0331	$7.54(3) \times 10^4$	a
			232	232.0381	$1.40(1) \times 10^{10}$	a
91	Protactinium	Pa	231	231.0359	$3.25(1) \times 10^4$	a
92	Uranium	U	233	233.0396	$1.592(2) \times 10^5$	a
			234	234.0409	$2.455(6) \times 10^5$	a
			235	235.0439	$7.04(1) \times 10^8$	a
			236	236.0456	$2.342(4) \times 10^7$	a
			238	238.0508	$4.468(3) \times 10^9$	a
93	Neptunium	Np	237	237.0482	$2.14(1) \times 10^6$	a
			239	239.0529	2.355(6)	d
94	Plutonium	Pu	238	238.0496	87.7(1)	a
			239	239.0522	$2.410(3) \times 10^4$	a
			240	240.0538	$6.56(1) \times 10^3$	a
			241	241.0568	14.4(1)	a
			242	242.0587	$3.75(2) \times 10^5$	a
			244	244.0642	$8.00(9) \times 10^7$	a

续表

原子序数	元素名称	元素符号	质量号	原子量	半寿期	单位
95	Americium	Am	241	241.0568	432.7(6)	a
			243	243.0614	$7.37(2) \times 10^3$	a
96	Curium	Cm	243	243.0614	29.1(1)	a
			244	244.0627	18.1(1)	a
			245	245.0655	$8.48(6) \times 10^3$	a
			246	246.0672	$4.76(4) \times 10^3$	a
			247	247.0704	$1.56(5) \times 10^7$	a
			248	248.0723	$3.48(6) \times 10^5$	a
97	Berkelium	Bk	247	247.0703	$1.4(3) \times 10^3$	a
			249	249.0750	$3.26(3) \times 10^2$	d
98	Californium	Cf	249	249.0749	351(2)	a
			250	250.0764	13.1(1)	a
			251	251.0796	$9.0(5) \times 10^2$	a
			252	252.0816	2.64(1)	a
99	Einsteinium	Es	252	252.0830	472(2)	d
100	Fermium	Fm	257	257.0951	100.5(2)	d
101	Mendelevium	Md	258	258.0984	51.5(3)	d
			260	260.1037	27.8(3)	d
102	Nobelium	No	259	259.1010	58(5)	min
103	Lawrencium	Lr	262	262.1097	3.6(3)	h
104	Rutherfordium	Rf	261	261.1088	1.3 ^a	min
105	Dubnium	Db	262	262.1141	34(5)	s
106	Seaborgium	Sg	266	266.1219	约 21 ^a	s
107	Bohrium	Bh	264	264.12	0.44 ^a	s
108	Hassium	Hs	277		16.5 ^{a,b}	min
109	Meitnerium	Mt	268	268.1388	0.070 ^{a,b}	s
110	Ununnilium	Uun	281		1.6 ^{a,b}	min
111	Unununium	Uuu	272	272.1535	$1.5^{a,b} \times 10^{-3}$	s
112	Ununbium	Uub	285		15.4 ^{a,b}	min
114	Ununquadium	Uuq	289		30.4 ^{a,b}	s
116	Ununhexium	Uuh	289		$0.60^{a,b} \times 10^{-3}$	s
118	Ununoctium	Uuo	293		$0.12^{a,b} \times 10^{-3}$	s

注：上述三表摘自 Coplen T B, Pure and Applied Chemistry, 2001, 73:667—683。

附表 3.5 化学元素中外文名称对照表

原子序数	符号	中文名称	拉丁文名	英文名	俄文名	德文名	日文名
1	H	氢	Hydrogenium	Hydrogen	Водород	Wasserstoff	水素
2	He	氦	Helium	Helium	Гелий	Helium	ヘリウム
3	Li	锂	Lithium	Lithium	Литий	Lithium	リチウム
4	Be	铍	Beryllium	Beryllium	Бериллий	Beryllium	ベリウム
5	B	硼	Borium	Boron	Бор	Bor	ホウ素
6	C	碳	Carbonium	Carbon	Углерод	Kohlenstoff	炭素
7	N	氮	Nitrogenium	Nitrogen	Азот	Stickstoff	窒素
8	O	氧	Oxygenium	Oxygen	Кислород	Sauerstoff	酸素
9	F	氟	Fluorum	Fluorine	Фтор	Fluor	フッ素
10	Ne	氖	Neonum	Neon	Неон	Neon	ネオン
11	Na	钠	Natrium	Sodium	Натрий	Natrium	ナトリウム
12	Mg	镁	Magnesium	Magnesium	Магний	Magnesium	マグネシウム
13	Al	铝	Aluminium	Aluminum	Алюминий	Aluminium	アルミニウム

续表

原子序数	符号	中文名称	拉丁文名	英文名	俄文名	德文名	日文名
14	Si	硅	Silicium	Silicon	Кремний	Silicium	ケイ素
15	P	磷	Phosphorum	Phosphorus	Фосфор	Phosphor	リン
16	S	硫	Sulphur	Sulfur	Сера	Schwefel	イオウ
17	Cl	氯	Chlorum	Chlorine	Хлор	Chlor	塩素
18	Ar	氩	Argonium	Argon	Аргон	Argon	アルゴン
19	K	钾	Kalium	Potassium	Калий	Kalium	カリウム
20	Ca	钙	Calcium	Calcium	Кальций	Calcium	カルシウム
21	Sc	钪	Scandium	Scandium	Скандий	Scandium	スカンジウム
22	Ti	钛	Titanium	Titanium	Титан	Titan	チタン
23	V	钒	Vanadium	Vanadium	Ванадий	Vanadium	バナジウム
24	Cr	铬	Chromium	Chromium	Хром	Chrom	クロム
25	Mn	锰	Manganum	Manganese	Марганец	Mangan	マンガン
26	Fe	铁	Ferrum	Iron	Железо	Eisen	鉄
27	Co	钴	Cobaltum	Cobalt	Кобальт	Kobalt	コバルト
28	Ni	镍	Niccolum	Nickel	Никель	Nickel	ニッケル
29	Cu	铜	Cuprum	Copper	Медь	Kupfer	銅
30	Zn	锌	Zincum	Zinc	Цинк	Zink	亜鉛
31	Ga	镓	Gallium	Gallium	Галлий	Gallium	ガリウム
32	Ge	锗	Germanium	Germanium	Германий	Germanium	ゲルマニウム
33	As	砷	Arsenium	Arsenic	Мышьяк	Arsen	ヒ素
34	Se	硒	Selenium	Selenium	Селен	Selen	セレン
35	Br	溴	Bromium	Bromine	Бром	Brom	臭素
36	Kr	氪	Kryptonum	Krypton	Криптон	Krypton	クリプトン
37	Rb	铷	Rubidium	Rubidium	Рубидий	Rubidium	ルビジウム
38	Sr	锶	Strontium	Strontium	Стронций	Strontium	ストロンチウム
39	Y	钇	Yttrium	Yttrium	Иттрий	Yttrium	イットリウム
40	Zr	锆	Zirconium	Zirconium	Цирконий	Zirkonium	ジルコニウム
41	Nb	铌	Niobium	Niobium	Ниобий	Niob	ニオブ
42	Mo	钼	Molybdanium	Molybdenum	Молибден	Molybdan	モリブデン
43	Tc	锝	Technetium	Technetium	Технеций	Technetium	テクネチウム
44	Ru	钌	Ruthenium	Ruthenium	Рутений	Ruthenium	ルテニウム
45	Rh	铑	Rhodium	Rhodium	Родий	Rhodium	ロジウム
46	Pd	钯	Palladium	Palladium	Палладий	Palladium	パラジウム
47	Ag	银	Argentum	Silver	Серебро	Silber	銀
48	Cd	镉	Cadmium	Cadmium	Кадмий	Cadmium	カドミウム
49	In	铟	Indium	Indium	Индий	Indium	インジウム
50	Sn	锡	Stannum	Tin	Олово	Zinn	スズ
51	Sb	锑	Stibium	Antimony	Сурьма	Antimon	アンチモン
52	Te	碲	Tellurium	Tellurium	Теллур	Tellur	テルル
53	I	碘	Iodium	Iodine	Иод	Jod	ヨウ素
54	Xe	氙	Xenonum	Xenon	Ксенон	Xenon	キセノン
55	Cs	铯	Caesium	Caesium	Цезий	Casium	セシウム
56	Ba	钡	Baryum	Barium	Барий	Barium	バリウム
57	La	镧	Lanthanum	Lanthanum	Лантан	Lanthan	ランタン
58	Ce	铈	Cerium	Cerium	Церий	Cerium	セリウム
59	Pr	镨	Praseodymium	Praseodymium	Празелдний	Praseodym	プラセオジウム
60	Nd	钕	Neodymium	Neodymium	Неодим	Neodym	ネオジウム
61	Pm	钷	Promethium	Promethium	Прометий	Promethium	プロメチウム
62	Sm	钐	Samarium	Samarium	Самарий	Samarium	サマリウム

续表

原子序数	符号	中文名称	拉丁文名	英文名	俄文名	德文名	日文名
63	Eu	铕	Europium	Europium	Европий	Europium	ユーロピウム
64	Gd	钆	Gadolinium	Gadolinium	Гадолиний	Gadolinium	ガドリニウム
65	Tb	铽	Terbium	Terbium	Тербий	Terbium	テルビウム
66	Dy	镝	Dysprosium	Dysprosium	Диспрозий	Dysprosium	ジスプロシウム
67	Ho	铈	Holmium	Holmium	Гольмий	Holmium	ホルシウム
68	Er	铒	Erbium	Erbium	Эрбий	Erbium	エルビウム
69	Tm	铥	Thulium	Thulium	Тулий	Thulium	ツリウム
70	Yb	镱	Ytterbium	Ytterbium	Иттербий	Ytterbium	イッテルビウム
71	Lu	镥	Lutetium	Lutetium	Лютеций	Lutetium	ルテシウム
72	Hf	铪	Hafnium	Hafnium	Гафний	Hafnium	ハフニウム
73	Ta	钽	Tantalum	Tantalum	Тантал	Tantal	タンタル
74	W	钨	Wolfram	Tungsten	Вольфрам	Wolfram	タングステン
75	Re	铼	Rhenium	Rhenium	Рений	Rhenium	レニウム
76	Os	锇	Osmium	Osmium	Осмий	Osmium	オスシウム
77	Ir	铱	Iridium	Iridium	Иридий	Iridium	イリジウム
78	Pt	铂	Platinum	Platinum	Платина	Platin	白金
79	Au	金	Aurum	Gold	Золот	Gold	金
80	Hg	汞	Hydrargyrum	Mercury	Ртуть	Quecksiber	水銀
81	Tl	铊	Thallium	Thallium	Таллий	Thallium	タリウム
82	Pb	铅	Plumbum	Lead	Свинец	Blei	鉛
83	Bi	铋	Bismuthum	Bismuth	Висмут	Wismut	ビスマス
84	Po	钋	Polonium	Polonium	Полоний	Polonium	ポロニウム
85	At	砹	Astatium	Astatine	Астатин	Astatin	アスタチン
86	Rn	氡	Radon	Radon	Радон	Radon	テドン
87	Fr	钫	Francium	Francium	Франций	Francium	フランシウム
88	Ra	镭	Radium	Radium	Радий	Radium	ラジウム
89	Ac	锕	Actinium	Actinium	Актиний	Aktinium	アタチニウム
90	Th	钍	Thorium	Thorium	Торий	Thorium	トリウム
91	Pa	镤	Protactinium	Protactinium	Протактиний	Protaktinium	プロトアクチニウム
92	U	铀	Uranium	Uranium	Уран	Uran	ウラン
93	Np	镎	Neptunium	Neptunium	Нептуний	Neptunium	ネプツニウム
94	Pu	钚	Plutonium	Plutonium	Плутоний	Plutonium	プルトニウム
95	Am	镅	Americium	Americium	Америций	Americium	アメリシウム
96	Cm	锔	Curium	Curium	Кюрий	Curium	キュリウム
97	Bk	锫	Berkelium	Berkelium	Беркедий	Berkelium	バークリウム
98	Cf	锿	Californium	Californium	Калифорний	Californium	カリホルニウム
99	Es	镱	Einsteinium	Einsteinium	Эйнштейний	Einsteinium	アインシュタインニウム
100	Fm	镭	Fermium	Fermium	Фермий	Fermium	フエルミウム
101	Md	钿	Mendelevium	Mendelevium	Менделевий	Mendelevium	メンデレビウム
102	No	镎	Nobelium	Nobelium	Нобелий	Nobelium	ノーベリウム
103	Lr	铹	Lawrencium	Lawrencium	Лаурендий	Lawrencium	ローレンシウム
104	Rf (Ku)		Rutherfordium	Курчатовий			
105	Ha		Hahnium				

参 考 文 献

1. 国际计量局, 国际单位制 (SI), 第四版, 李慎安, 房玉升译, 北京: 科学出版社, 1982
2. 国家出版事业管理局和中国国际单位制推行委员会, 关于贯彻“中华人民共和国计量单位名称与符号方案试行的通知”, 1982
3. 中华人民共和国国家标准 GB 3100—82, 国际单位制及其应用, 北京: 中国标准出版社, 1983
4. 杭州大学分析化学教研室, 分析化学手册 (第一分册), 北京: 化学工业出版社, 1979

新世纪我国将实现由化工大国
转变为化工强国的宏伟目标

何鸣元

二〇〇二年十二月一日

廿一世紀是中國化工
騰飛和輝煌的時代

潘祖仁

序

化学是一门能解决人类面临问题和满足社会需要的重要学科，它与人类生存的环境、健康、食物、能源、材料等密切相关，与其他学科分担着发展生命、材料、能源和环境科学等一系列高新技术任务。诺贝尔化学奖获得者 R.B.Woodward 说：化学家在老的自然界旁边又建立起了一个新的自然界。化学科学的原理如何结合生产实践所累积的技术，应用到工业生产中而服务于人类社会，则归属到化学工程技术科学，它在先进社会的生产中占有极大的份额，给人类带来巨大效益。化学工程师就是能够独立完成化学工程专门技术的设计、施工、生产的专门人员。本书是根据有关原始文献和二次文献的资料、数据，经挑选、加工、整理后，提供给化学工程师用的大型参考书。该书具有分类清楚、内容集中、信息翔实、叙述系统、便于查阅等优点。

自 1901 年英国 G. 戴维斯撰写的第一部化学工程教科书问世，近百年来化学工程技术科学在以化学原理为基础、以工业规模发生物理或化学状态变化的工业过程中，推出了单元操作、化学反应工程学、自动控制、动态控制等，创造了许多新产品而进入每一个家庭。虽强调了化合物的性能和化学反应效率，但较少考虑其威胁人类的有害作用。为了尽可能地减少它的负面影响，值此世纪之交人们对化工提出了更高的要求：在满足当代人需求的同时，不损坏后代满足其自身需要的环境；于发展的同时，保护好生态环境等自然资源，实现资源的可持续利用；推出绿色化学、清洁生产、持续发展新思路，甚至要求“零排放”或“原子经济”，从认识物质世界、改造物质世界到保护物质世界。本书也是努力按照这一新思路编写的，为其创新之处。迎接知识经济的新时代，本书的出版能给化学工程师提供一本有新意的、有用的参考书，使他们更好地开展专业工作，对我国化学工程的发展产生积极的作用。

屈松生

2001 年 10 月

前 言

对于中国化学工业, 21 世纪是充满希望和机遇的世纪, 也是更加激烈竞争和严峻挑战的世纪。新世纪化工发展格局将在科技加速发展和经济全球化、教育全球化、研究开发全球化两大背景下展开。21 世纪初科技发展重大趋势是: 生命科学与生物技术发挥带头学科的作用; 信息网络技术继续成为经济增长的主导; 环境科学与绿色技术将大放异彩, 清洁生产将成为主导生产方式, 绿色技术、绿色产品、绿色消费受到更广泛重视; 空间科学与技术将是发展最快的尖端技术之一, 外层空间微重力和超真空环境将使人类生产许多重要的材料与产品; 能源技术将取得重大突破, 新能源开发与节能技术将使国内生产总值提高的同时, 减少对生态环境的冲击, 燃料电池被认为是 21 世纪首选的洁净高效的发电技术; 纳米材料、智能材料、超导材料、隐身材料等将在构建人类新文明大厦和增强国家综合实力上发挥关键作用。此外, 全球经济一体化进程的完成标志着化工高竞争时代的来临; 技术创新将成为世界化工国际竞争力的一个决定性因素; 企业兼并和专业化工分工不断加剧, 直接改变了国际竞争的环境; 可持续发展战略对化工提出更严格的要求。

面对上述新世纪的机遇与挑战, 对化工人才的知识结构、能力结构和素质结构提出了更高的要求。为适应新形势, 我们组织了武汉化工学院、中国五环化学工程公司、复旦大学、华中科技大学、湖北省科学院化学研究所、湖北大学、江汉石油学院、华南理工大学、中国地质大学、广东中山学院和安徽省药物研究所、湖南省卫生工程研究所的专家, 根据我国化工发展的需要, 在收集大量资料的基础上, 并结合自己多年化工实践, 经加工、筛选、提炼而续纂此书, 为化工技术人员及管理工作者提供较全面的论述有关化工学科理论、工程实践、化工高新技术以及现代管理等方面的知识与技术。本书有以下特点: ①综合性, 内容全面, 涉及众多学科, 覆盖了化工各个领域; ②先进性, 内容新颖, 反映现代化工科技成果与前沿; ③实用性, 理论联系实际, 实用性强; ④手册性, 收集了大量的化工物性数据, 可供化学工程师查询。

全书共 19 章, 分上、下册, 由卞生鲁主编, 陈芬儿等为副主编。其内容包括化工单元过程、生物化工、化工工艺设计、常用化工设备的选择、化工装置布置与管道设计、化工计算机辅助设计、化工产品的工艺流程、化学工业清洁生产、自动控制与仪表、化工环境保护、化工腐蚀与防护、化工安全、化工技术经济、化工项目管理、化工标准化、化工情报信息检索、化学前沿、化工前沿、化工物性数据等。参加编写的人员有: 第 1 章张广平; 第 2 章刘安昌; 第 3 章宫德德; 第 4 章徐建民、徐文; 第 5 章王发坤、劳纪纲、白宝明、郑明方; 第 6 章关志超; 第 7 章吴强、张光旭; 第 8 章卞生鲁; 第 9 章彭晶、孙建文; 第 10 章孙家寿; 第 11 章董超; 第 12 章解孝林、李喻生; 第 13 章张春华; 第 14 章肖穗发、张宏武; 第 15 章朱洵、朱成诚; 第 16 章周文荣、张曼征、蒋旭东; 第 17 章卞生鲁; 第 18 章陈芬儿、陈艳玲、卞生鲁; 第 19 章卞生鲁、陈芬儿、梁启勇、陈艳玲、章莉娟、吴强、刘常坤、肖穗发、郑早萍、杨诗兰、毛静萍、韩卫平、宋力; 附录陈亚琴、罗文嫒。全书由卞生鲁统稿。

中国科学院院士、中国石油化工科学研究院何鸣元教授和浙江大学博导潘祖仁教授欣然为本书题词, 武汉大学博导廖松生教授为本书热情作序, 检编者以极大的鼓舞。在编写过程中, 李萍、董克文、王卫红、丁亚玲、徐鹏、蔡军华、陈剑瑜、缪小红、程根兰、廖桂茵、梁冰、高玉等参与校阅, 能建宏为本书编 17 章、第 18 章、第 2 章、第 11 章绘制插图, 在此表示衷心谢意。对本书引用的参考文献部分内容与图表以及从迪安编(尚久方译)《兰氏化学手册》、印永嘉编《物理化学简明手册》、张向宇编《实用化学手册》、时钧等编《化学工程手册》、杭州大学分析教研室编《分析化学手册》和上海医药设计院编《化工工艺设计手册》等上引用的数据, 在此一并表示衷心的感谢。

由于水平所限, 错漏之处难免, 全望读者不吝指正, 不胜感教。

编著者

2001 年 10 月

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

化学工程师技术全书(上下册)/邝生鲁主编.
北京:化学工业出版社,2002.1
ISBN 7-5025-3489-X

I. 化… I. 邝… III. 化学工业-工程技术人
员-手册 IV. TQ-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 077590 号

化学工程师技术全书

(上下册)

邝生鲁 主编

责任编辑:刘 哲 周国庆

责任校对:洪雅妹

封面设计:田彦文

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 88½ 字数 3186 千字

2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3489-X/TQ·1446

定 价:188.00 元(上、下册)

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换