

科学版词典系列
DICTIONARY
OF
MODERN CHEMICAL
TECHNOLOGY

现代化工词典

黄仲涛 主编



科学出版社
www.sciencep.com

A
TQ-61
4423
2

科学版词典系列

DICTIONARY OF MODERN
CHEMICAL TECHNOLOGY

现代化工

词典

黄仲涛 主编

科学出版社
SAH 26/66
北京

内 容 简 介

本书包括两方面的内容：一是传统化工，即一般化学工业、无机化工、有机化工、高分子化工、精细化工、食品与轻化工、石油化工等，约占全书30%~40%的篇幅；二是面向21世纪的新化工，包括新能源化工、新材料化工、生物化工、环境化工、绿色化工、纳米化学化工技术及化学工程学自身的新发展，约占60%~70%的篇幅。

书中对词目给出相应的英文术语，同时用中文对词目进行解释和说明。

本词典主要面向大学生，对专业科技人员、政府科技公务员、大专院校的研究生、教师都有重要的实用和参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

现代化工词典 = DICTIONARY OF MODERN CHEMICAL TECHNOLOGY/黄仲涛主编. —北京：科学出版社, 2004.6

(科学版词典系列)

ISBN 7-03-012589-4

I . 现… II . 黄… III . 化学工业-词典 IV . TQ-61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 125208 号

责任编辑：张 析 / 责任校对：柏连海

责任印制：安春生 / 封面设计：王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

雨 源 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年6月第 一 版 开本：A5(890×1240)

2004年6月第一次印刷 印张：28 3/4

印数：1—3 000 字数：1 308 000

定价：75.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换(新欣))

前　　言

人类社会已进入 21 世纪。高新科技快速发展,传统的科技正经历着更新换代。21 世纪的化工也在经历着“化工生产的绿色化,化工过程的微型化和集约化,过程参数的极限化,化学工程学的多尺度化”的变化。化工与能源科学、材料科学、信息科学、生命科学以及航天、海洋科学等高科技关系密切。为了帮助 21 世纪的大学生了解化工发展及其与高科技的关系,我们编写了这本《现代化工词典》,它简明扼要地介绍了传统化工的更新换代,21 世纪化工发展的新领域,化工与高科技的关联。内容以词条的形式进行解释和说明,突出知识性、新颖性、前瞻性,也兼顾到传统化工的更新。全书分成化学工程学、化学工艺学、能源工程与能源化工、环境科学与环境化工、生物工程与轻化工、精细化学品、冶金化工与表面化工、无机非金属材料和高分子材料等九个部分。

化学工程学部分由叶振华、伍钦等编写,化学工艺学由黄用楩、彭峰等编写,能源工程与能源化工由陈砾等编写,环境科学与环境化工由叶代启等编写,生物工程与轻化工由宗敏华等编写,精细化学品由英柏宁等编写,冶金化工与表面化工由曾昭槐等编写,无机非金属材料由卢迪芬等编写,高分子材料由夏成林等编写。全书由黄仲涛、李再资、陈砾等主审,李国信对全书的编排组织等进行了多方面的工作。

词条的说明论述是分学科进行的。有的词条可能在不同学科中出现,但涵盖的内容不尽相同,读者可以参照了解。词条的叙述一般用文字定义,有的也采用图表、公式明示。绝大多数词条仅作定义性的说明,很少数词条带有学科性的论述介绍。

本词典主要面向大学生,对专业科技人员、政府科技公务员、大专院校的研究生、教师都有重要的实用价值和学术参考价值。

本词典编写的取材参考了国内外的相关资料,在此谨致谢忱!由于我们编写人员水平所限,必然会产生诸多不足乃至错误,敬请读者指正和谅解。

编者

2003 年 12 月

目 录

前言	i
使用说明	iii
词目分类索引	1
正文	1
英文索引	743
中文索引	798

1 化学工程学

1.1 化工热力学

化工热力学 *chemical thermodynamics* 在化学工业的生产实践和科学研究中,运用热力学的基本原理预言物质状态变化的趋势,研究伴有热效应体系的平衡,处理化工过程中物理和化学过程有关能量问题的学科。它的主要研究内容为:化工过程能量的转换及其有效利用;各种物理和化学过程的平衡极限、条件和状态,预测新的平衡状态;化工过程能量分析。近年来,计算机的高速发展和新的计算工具的应用已使繁杂的计算成为可能,新的观点、方法与理论的出现,特别是新热力学数学模型的建立和完善,不断深化和拓宽化工热力学的研究范围,促进化工热力学学科的不断发展。

统计热力学 *statistical thermodynamics* 由物质的微观结构出发,用统计的方法确立物质的微观粒子的性质与物质宏观性质之间的联系,称为统计热力学。统计热力学的研究对象和热力学一样,是大量分子的集合体即宏观物体。宏观物体的任何性质总是微观粒子运动的宏观反映,从物质的微观结构来了解物质宏观性质的本质,是统计热力学的任务。统计热力学和热力学是互相补充、相辅相成的关系。

超临界热力学 *super-critical thermodynamics* 超临界热力学是研究处在高于临界压力和临界温度条件下存在的物质的热力学性质的一门科学。这种特殊状态下的物质既不同于液体也不同于气体,而是气体和液体之间进行无相变转换的,被称为超临界流体的流体。超临界热力学主要研究利用超临界流体的特殊热力学性质,来设计分离过程,化学反应器的相平衡以及估算

化学反应在超临界状态下的热力学参数。其中超临界萃取方法已经得到广泛应用。

体系与环境 *system and surroundings* 在热力学研究中,常把决定对其研究的那部分范围(可以是一定体积的空间,也可以是一定量的物质)称为体系(或热力学体系,也称热力学系统)。热力学研究的体系是宏观体系,即由大量质点组成的体系。因此,一个或几个分子的集合不能作为热力学体系。体系以外的其余宇宙部分称为环境。

体系与环境之间可以有实际存在的界面将其分开,也可以是实际不存在界面而用假想的界面隔开。若体系与环境无能量和物质交换,则此种体系称为孤立体系(或称隔离体系)。若体系与环境间有能量交换而无物质交换,则称封闭体系。若与环境既有能量也有物质交换的体系则称敞开体系。

平衡状态 *equilibrium state* 也称平衡态,是指在没有外界影响的条件下,体系的各部分在长时间内不发生任何宏观变化的状态。注意,这里强调的是宏观上的静止,但在微观上每个分子都在不停地运动着,只是运动的某些统计平均量不随时间而变,所以热力学的平衡状态是一种动态平衡。

热力学过程 *thermodynamic process* 体系由一个平衡状态开始,经历了一系列的中间状态到达另一个平衡状态,这种变化称为过程(或热力学过程)。对一个过程的描述不仅要指明过程的初平衡态和终平衡态,而且也要说明过程的中间状态变化所遵循的条件。这些条件常被作为过程分类的依据,如中间状态变化是在等温、等压、等容、等焓或体系与环境间没有热量传递等条件的变化时,则过程分别称为等温过

程、等压过程、等容过程、等焓过程、绝热过程。过程还可以按可逆和不可逆情况分为可逆过程与不可逆过程。

可逆过程 reversible process 是体系经过一系列平衡状态所完成的,当可逆过程完成以后,不论用什么办法使体系恢复到原来的状态都不在环境中留下变化,这意味着体系能够在无论什么地方都不留下痕迹的情况下回到原来的状态。因此可逆过程必然既是内部可逆的,又是外部可逆的,可逆过程是一种实际上并不存在的理想过程。

不可逆过程 irreversible process 体系发生了某一过程之后,在使体系恢复原状的同时,环境中必定会留下某种永久性的变化,即环境没有完全复原。此过程称为热力学不可逆过程。

热力学性质 thermodynamic property 体系的状态是由温度、压力、体积、焓、熵以及组成等热力学量来描述的,这些热力学量称为体系的热力学性质,也称体系的平衡性质或状态函数。一定状态下体系的各种性质均有定值。体系处于某一状态时,只要其中有一个性质的值发生变化,则体系的状态也就发生变化,所以体系的状态是由它的热力学性质的总和来决定。反之,热力学性质的值也决定于体系的状态。

广度性质 extensive property 也称容量性质,如体积、质量、熵、内能、焓和自由焓等,这种性质的数值与体系中物质的数量有关,或者说其在一定条件下具有加和性,既体系整体性质的值为组成体系的各部分的性质之和。

强度性质 intensive property 也称内含性质。强度性质的数值与体系中物质的数量无关。如温度、压力、密度等。这种性质在体系中无加和性,整个体系的强度性质的数值与各个部分的强度性质的数值相同。任何两个广度性质的商是一个强度性质。例如比容(体积除以质量)、摩尔体积(体积除以摩尔数)、摩尔熵(熵除以摩尔数)等。

状态函数 state function 与体系状态变化的途径无关,仅取决于体系的

初态和终态的热力学量称为状态函数。体系的热力学性质都是状态函数。如内能、焓、熵等。状态函数与体系的变化途径无关的特性对体系性质变化的计算很有意义。

内能 internal energy 体系的内部能量叫做“内能”,用符号 U 来表示,单位是焦耳(J)或千焦耳(kJ)。内能 U 包括了体系中一切形式的能量,如分子的运动能、转动能、振动能,电子运动能及原子核内的能等,但体系整体的动能和位能不包括在内。内能是状态函数,其绝对值现在还无法测定,然而对热力学来说,重要的不是内能的绝对值而是内能的变化值。

焓 enthalpy 是一个与体系的能量相关联的热力学函数,通常用符号 H 表示,单位是焦耳(J)或千焦耳(kJ),其定义是:

$$H = U + pV$$

焓是体系的一个状态函数,其绝对值是无法测定的,手册及图表列出的物质的焓值是相对于某种参考状态的相对值,实际上是一种差值,或为某种指定过程体系焓的增加值(或增量,符号为 ΔH)。

熵 entropy 是一个与体系混乱度有关的热力学函数,用符号 S 表示,单位是每开焦耳(J/K)。在热力学过程中,体系混乱度 W 的增减与体系熵 S 的增减是同步的,即混乱度越大,熵越大,反之亦然。统计力学可以证明,二者的关系是:

$$S = k \ln W$$

式中 k 是玻尔兹曼常数。根据这一关系,熵是体系混乱度的量度。

亥姆霍兹自由能 Helmholtz free energy 也称自由能,用符号 F 表示,单位是焦耳(J)或千焦耳(kJ),其定义为:

$$F = U - TS$$

由于 U 和 TS 均为状态函数,所以亥姆霍兹自由能亦是热力学体系的状态函数。

吉布斯自由能 Gibbs free energy 也称吉布斯自由焓或自由焓,用符号

G 表示, 单位是焦耳(J)或千焦耳(kJ), 其定义为:

$$G = H - TS$$

由于 H 和 TS 均为状态函数, 所以吉布斯自由焓亦是热力学体系的状态函数。

熵 exergy 也称有效能或可用能(available energy)。由凯南(J H Keenan)首先提出。其定义为: 任何一种形式的能量, 当其条件变化到与周围环境处于热力学平衡时, 能量中能够转变成最大功的那部分能量, 称为可用能。用符号 Ex 表示, 单位是焦耳(J)或千焦耳(kJ)。稳流体系可用能的数学表达式为:

$$Ex = H - H_0 - T_0(S - S_0)$$

式中, H 和 S 分别是稳流体系流体的焓和熵; T_0 是环境温度; H_0 和 S_0 分别是与环境态成平衡的流体的焓和熵。

物理熵 physical exergy 物系由于其温度和压力不同于环境的温度和压力而具有的可用能。用符号 Ex_{ph} 表示, 单位是焦耳(J)或千焦耳(kJ), 化工生产中与热量传递有关的加热、冷却、冷凝过程, 以及与压力变化有关的压缩、膨胀等过程, 只考虑物理熵。

化学熵 chemical exergy 处于环境温度、压力(T_0, P_0)条件下的体系, 与环境进行物质交换(化学反应或扩散), 变化到与环境成完全的平衡状态时, 能够转变为最大功的那部分能量, 称为化学熵, 也称化学有效能或化学可用能。用符号 Ex_{ch} 表示, 单位是焦耳(J)或千焦耳(kJ)。在定量地计算物系的化学可用能时, 要求对每一元素均确定其基准态, 包括温度、压力、物态和组成。由各元素基准态的全体集合, 便构成所谓的环境模型。

焓 anergy 任何一种形式的能量, 当其条件变化到与周围环境处于热力学平衡时, 能量中不能够转变成功的那部分能量, 称为焓, 也称无效能。用符号 An 表示, 单位是焦耳(J)或千焦耳(kJ)。

热力学第一定律 first law of thermodynamics 能量的形式不同, 但

可以相互转化或传递, 在转化或传递的过程中, 能量既不会无中生有, 也不会自行消灭, 只会从一种形式转化为另一种形式, 能量在数量上是守恒的, 这就是热力学第一定律, 也称能量的转化和守恒定律。

封闭体系热力学第一定律的数学表达式为:

$$\Delta U = Q - W$$

稳流体系热力学第一定律的数学表达式为:

$$\Delta H + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g \Delta z = Q - W_s$$

式中, g 为重力加速度, Q 、 W 和 W_s 分别是单位质量流体由环境吸收的热量、对环境所做的功和轴功。

热力学第二定律 second law of thermodynamics 常见的热力学第二定律的表述有:(1)克劳修斯(Clausius)说法: 热不可能自动从低温物体传给高温物体;(2)开尔文(Kelvin)说法: 不可能从单一热源吸热使之完全变为有用的功而不引起其他变化。或第二种永动机的制造是不可能的。这两种表述的实质是“自发过程都是不可逆的”。克劳修斯的说法说明了热传导过程的不可逆性, 而开尔文法则描述了功转化为热过程的不可逆性。

热力学第三定律 third law of thermodynamics 有多种不同的表述方式。对化学工作者来说, 以普朗克(M Planck)表述最为适用, 即在热力学零度($T = 0$)时, 一切完美晶体的熵值等于零。这里所谓“完美晶体”是指没有任何缺陷的规则晶体。热力学第三定律还可表述为“不可能利用有限的操作使一物体冷却到热力学温度的零度”。或“绝对零度不可能达到”。

能量守恒定律 law of conservation of energy 见热力学第一定律。

热力学平衡 thermodynamic equilibrium 如果体系中各个状态性质均不随时间而变化, 则称体系处于热力学平衡状态。真正的热力学平衡状态应当时同时包括四个平衡:(1)热平衡。在

体系中没有绝热壁存在的情况下,体系的各个部分之间没有温度差;(2)机械平衡。在体系中没有刚壁存在的条件下,体系的各部分之间没有不平衡的压力存在,即压力相同;(3)化学平衡。在体系中没有化学变化的阻力因素存在时,体系的组成不随时间而变化;(4)相平衡。体系中各个相的数量和组成不随时间而变化。

热力学温度 thermodynamic temperature

也称绝对温度 (absolute temperature), 是描述体系特征的一个状态函数, 国际单位制的 7 个基本量之一, 用符号 T 表示, 单位为开尔文 (K)。工程上常用的有绝对温度 (单位是 K)、摄氏温度 (单位是 °C) 和华氏温度 (单位是 °F)。表示温度差和温度间隔时, 用 K 和用 °C 的数值相同。热力学温度 T 与摄氏温度 t 之间的关系如下:

$$T = t + 273.15$$

华氏温度与摄氏温度之间的关系如下:

$$t(\text{°C}) = \frac{5}{9} [t(\text{°F}) - 32]$$

卡诺循环 Carnot cycle 1824 年, 法国工程师卡诺 (Carnot) 为了研究热转化功的限度问题而设计了一种在两个热源间工作的理想热机, 这种热机工作时由恒温可逆膨胀过程、绝热可逆膨胀过程、恒温可逆压缩过程和绝热可逆压缩过程组成一个循环, 这种循环过程称为卡诺循环。按卡诺循环工作的热机叫作卡诺热机。

卡诺定律 Carnot law 卡诺 (Carnot) 早在热力学第一和第二定律建立之前, 于 1824 年提出了著名的卡诺定律, 即所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机, 以卡诺热机 (可逆热机) 的效率最大。

制冷过程 refrigeration process

使物系的温度降到低于周围环境物质 (如大气) 的温度的过程称为制冷过程。按照热力学第二定律, 热不能自动地从低温物体传至高温物体, 要实现此过程必须消耗外功。因此, 制冷过程的实现实际上是利用外功将热从低温物体传

给高温环境的过程。制冷广泛地应用于工业、农业生产和人们的日常生活中。

制冷循环 refrigeration cycle 连续的制冷过程是在低温下吸热, 在高温下排热 (至环境), 因此制冷循环是逆方向的热机循环。理想制冷循环 (可逆制冷) 为逆卡诺循环, 其由四个可逆过程构成:(1) 绝热可逆压缩; (2) 等温可逆放热; (3) 绝热可逆膨胀; (4) 等温可逆吸热。

多变过程 polytropic process 体系在进行各种物理或化学过程时, 体系与环境之间能量交换情况介于等温过程与绝热过程之间的过程。如气体实际进行的压缩过程, 通常都是介于等温和绝热之间的多变过程。在多变过程中, 理想气体的 P, V, T 关系遵循 $PV^m = \text{常数}$ 的关系。式中 m 称为多变指数。 $m = 1$ 时是等温过程, $m = k$ 时是绝热过程。

绝热过程 adiabatic process 体系在状态发生变化的过程中, 其既没有从环境吸热, 亦没有放热到环境中, 这种过程叫做绝热过程。绝热过程可以可逆地进行, 亦可以不可逆地进行。由于体系与环境之间没有热交换, 所以绝热过程进行时体系温度会有变化。气体作绝热膨胀时, 体系的温度会降低; 反之, 气体作绝热压缩时, 体系的温度会升高。

等温过程 isothermal process 也称恒温过程或定温过程。严格而论, 等温过程不同于恒(定)温过程 (thermostatic process)。等温过程是指体系初终态的温度相同, 且除绝热体系外, 它们还与环境的温度相同。体系的温度在过程中始终维持恒定的过程称为恒(定)温过程。但一般情况下, 等温过程与恒(定)温过程可以混用。

等压过程 isobaric process 是指体系初终态的压力相同, 且除孤立体系及由刚性材料包裹的体系外, 它们还与环境的压力 (即外压) 相同。一般情况下的化学反应, 其过程中体系的压力始终维持恒定的过程, 称为恒(定)压过

程,有时也称等压过程。

节流过程 **throttling process**

1852年,为了观察实际气体在膨胀时所发生的温度变化,汤姆逊(W Thomson)和焦耳用一多孔塞来节制气体由高压一侧向低压一侧流动。由于多孔塞的节流作用,可保持高压侧和低压侧的压力恒定不变。整个体系是绝热的,这种维持一定压力差的绝热膨胀过程称为节流膨胀过程。在通常情况下,实际气体经节流膨胀后温度均将发生变化,大多数气体温度将降低,少数气体(如氢气、氦气)温度反而升高,理想气体经节流膨胀后温度不变。

轴功 shaft work 流动体系经透平机、压缩机、泵、鼓风机等设备的运动机构时通过轴与环境所交换的功。单位是焦耳(J)或千焦耳(kJ)。如果忽略流体进出运转设备的宏观动能和位能的变化,则稳流过程的可逆轴功可通过下式计算:

$$\delta W_s = -VdP$$

流动功 flow work 流动体系的边界面反抗阻力而运动,因此流动体系与上游和下游的流体有功的交换。由于该功的数量 PV 仅与工作流体的流动有关,故称为流动功。单位是焦耳(J)或千焦耳(kJ)。

体积功 volume work 因体系体积变化而引起的体系与环境间交换的功。单位是焦耳(J)或千焦耳(kJ)。体积功在热力学中有着特殊的意义。可逆体积功可通过下式计算:

$$\delta W = pdV$$

体积功不是状态函数,其大小与具体的过程有关。

理想功 ideal work 当体系的状态变化完全以可逆方式完成时,理论上产生的最大功或者消耗的最小功。单位是焦耳(J)或千焦耳(kJ)。这里所说的完全可逆,指的是不仅体系内的所有变化是完全可逆的,而且体系和环境之间的能量交换,如传热过程也是可逆的。理想功是一个理想的极限值,可用作实际功的比较标准。

损失功 lost work 体系在相同的状态变化过程中,实际过程所作的功(产生或消耗)与完全可逆过程所作的理想功之差。利用高乌-斯托多拉(Gouy-Stodola)公式,可将不可逆熵增与损失功关联起来。

$$W_L = T_0 \Delta S_i$$

式中, W_L 为损失功; T_0 为环境温度; ΔS_i 为过程的总熵变。根据热力学第二定律, $\Delta S_i > 0$, 因此实际过程总是有损失功, 过程的不可逆程度越大, 总熵增越大, 损失功也越大。

热效应 heat effect 体系进行不同过程所伴随的热,如反应热、相变热、溶解热、稀释热、等容热效应、等压热效应等。化学反应、相变过程等一般是在等压的条件下进行的,故手册中列出的有关数据,一般是等压热效应。

汽化热 heat of vaporization 在一定温度下,液态纯物质汽化时所吸收的热量。汽化热等于物质汽化前后焓的增量,故又称为汽化焓。它仅是温度的函数。汽化热是重要的物性数据,随着温度的升高而下降,当达到临界温度时,汽化热为零。

溶解热 heat of solution 在等温等压下,气体、液体或固体溶解于液体时的热效应。溶解热包括微分溶解热、积分溶解热及稀释热。微分溶解热和积分溶解热的数值可能有很大的差别,在浓溶液中两者的差别更大,不仅数值上彼此不同,而且符号也可相异。在热力学计算中常常应用微分溶解热,而在手册中的溶解热数值则多是积分溶解热。

微分溶解热 differential heat of solution 在等温等压下,溶解1摩尔溶质于极大量的溶液中以致溶液的浓度只有无限小的变化,或是在某一浓度的溶液中加入无限小量的溶质,而将其热效应换算为1摩尔的值,这样的热效应称为微分溶解热。

积分溶解热 integral heat of solution 在等温等压下,溶解1摩尔溶质于某一数量溶剂中,得到一定组成的溶液时所产生的热效应。

稀释热 heat of dilution 在等温等压下, 将溶剂加入溶液中, 使溶质的浓度降低时所产生的热效应。稀释热和温度、压力、稀释前和稀释后的浓度以及溶液的量有关。一般所指的稀释热是指原始溶液含 1 摩尔溶质的溶液而言。

混合热 mixing heat 在等温等压下, 多种纯物质混合形成溶液的过程所产生的热效应, 也称混合焓变化。混合热等于混合前后的焓变化, 若以 ΔH_m 表示形成 1 摩尔溶液的混合热, 则:

$$\Delta H_m = H - \sum x_i H_i$$

式中, H 是溶液的摩尔焓; H_i 是与溶液同温同压下纯 i 物质的摩尔焓, x_i 为 i 组分的摩尔分数。混合热的大小与温度、压力以及所产生的溶液有关, 其值通常由实验测定。

生成热 heat of formation 在一定温度和压力下, 由最稳定的单质生成 1mol 某物质时焓的变化。用符号 ΔH_f^0 表示。利用化合物的生成热可以计算成千上万种反应的恒压反应热, 即任意反应的恒压反应热等于产物生成热之和减去反应物生成热之和。

标准生成热 standard heat of formation 在标准状态下, 由最稳定的单质生成 1mol 处于标准状态下的纯物质的热效应, 也称标准生成焓。

标准燃烧热 standard heat of combustion 在标准状态下, 1mol 某纯物质被氧完全氧化, 生成标准状态下最稳定的氧化物时体系焓的变化。用符号 ΔH_c^0 表示。所谓完全氧化是指该化合物中的 C 变为 CO_2 , H 变为 H_2O (液), N 变为 N_2 (气), S 变为 SO_2 (气), Cl 变为 HCl (水溶液)。利用化合物的燃烧热可以计算反应的反应热, 即任意反应的反应热等于反应物的燃烧热之和减去产物的燃烧热之和。

标准态 standard state 在热力学中, 为了便于计算各种体系的热力学函数而规定的某些特定的状态。纯物质的标准状态规定如下, 固态、液态物质:

压力 $P = 101.325\text{kPa}$, 任意温度 T , 现一般选定为 298.15K; 气态物质: 压力 $P = 101.325\text{kPa}$, 任意温度 T , 具有理想气体行为。手册中列出的各种物质的热力学数据多为标准状态下的数据。

热机 heat engine 就是通过循环工质从高温热源吸热作功, 然后向低温热源放热复原, 如此循环操作, 不断将热转化为功的机械。按卡诺循环工作的热机叫作卡诺热机。

熵增原理 principle of entropy increase 自发进行的不可逆过程只能向着熵增加的方向进行, 最终趋向平衡态。此时总熵变达到最大值。利用熵增原理, 人们可以判断过程进行的方向和限度。需要注意的是, 判断的依据是总熵变而不是系统的熵变。

烟损失 exergy loss 是指体系在实际过程所产生的各种烟损失的总和。它包括内部烟损失和外部烟损失。内部烟损失是指体系内因存在各种不可逆因素而造成的烟损失。外部烟损失包括因向环境排弃物而未加利用的烟排放和因向环境散热而未加利用的烟损失。

热效率 thermal efficiency 一种建立在热力学第一定律基础上的评价指标。其值等于过程或装置在能量转换和传递过程中获得的能量与消耗的能量之比。根据过程或装置的不同, 热效率的表达式也有所不同。热效率仅从能量的数量上反映过程或装置在实现能量的转换和传递过程的完善程度。

状态方程 equation of state 描述均匀物质温度、压力和体积之间关系的数学表达式。如当物质的量 n 确定后, 其 P 、 V 、 T 性质之间存在着下式所表示的函数关系:

$$f(P, V, T) = 0$$

这种函数关系称为状态方程。状态方程也可以表示为包含 n 的四变量函数式, 即

$$f(P, V, T, n) = 0$$

由于物质的各宏观性质之间有一定的联系, P 、 V 、 T 性质的研究常成为研究

其他性质的基础。

R-K 方程 R-K equation 1949 年由 Redlich 与 Kwong 提出的具有一定精度的两常数状态方程。在化学工业的实践中, 已获得广泛的应用。其表达式为:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{0.5} V(V + b)}$$

其中 a, b 为因物质而异的常数。R-K 方程是立方型方程, 当 $T \geq T_c$ 时, 对于任何正值 P 仅有一个正值实根; 当 $T < T_c$ 时, 在高压区仅有一个正值实根, 在较低压力下, 存在三个正值实根, 中间的根无物理意义, 最小根为液相(或似液相)的摩尔体积, 最大根为蒸汽(或似蒸汽)的摩尔体积。

压缩因子 compressibility factor

为了方便描述实际气体的 P, V, T 关系偏离理想行为的情况, 定义压缩因子:

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

压缩因子 Z 是个无量纲纯数, 且任何温度、任何压力下理想气体的压缩因子恒为 1。真实气体的压缩因子可由实测的 P, V, T, n 按上式计算而得。压缩因子的数值还说明了真实气体偏离理想气体程度的大小。

临界常数 critical constant 临界温度、临界压力和临界体积的总称。

临界点 critical point 表示纯物质气液两相可以共存的最高温度和压力。在临界点, 两相难于分辨, 气相和液相间没有清晰的界限。在纯物质的压力-体积($P-V$)图上, 临界点表现为临界等温线的拐点。即:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0, \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

临界状态 critical state 物质的气态或液态平衡共存时的一个边缘状态。在这种状态下, 液体的密度和饱和蒸气的密度相同, 因而它们的界面消失。这种状态只有在临界温度和临界压力下实现。可用临界点表示。

临界温度 critical temperature

物质处于临界状态时的温度。是加压使气体液化时所允许的最高温度。在这个温度以上, 物质只能处于气体状态, 单用压缩方法不能使之液化。各种物质的临界温度不同。

临界压力 critical pressure 物质处于临界状态时的压力。是在临界温度时使气体液化所需要的最小压力。是液体在临界温度时的饱和蒸气压。各种物质的临界压力不同。

临界体积 critical volume 物质处于临界状态时的体积。它是一定质量的液体所能占有的最大体积。单位质量所占有的临界体积称为临界比容(critical specific volume)。各种物质的临界体积不同。

真实气体 real gas 真实气体的分子间有相互作用力, 分子本身也具有体积, 它们不符合理想气体模型。所以, 实际气体的 P, V, T 性质会偏离理想气体状态方程, 且在适当的温度、压力下可以液化。

理想气体 ideal gas 凡在任何温度、压力下均服从理想气体状态方程($PV = nRT$)的气体。按照上述定义, 理想气体必须具有如下两个特征:(1)分子本身必定不占有体积;(2)分子间无相互作用力。这实际构成了理想气体的微观模型, 即理想气体是一种分子本身没有体积, 分子之间无相互作用力的气体。显而易见, 理想气体在客观上是不存在的, 它只是真实气体的一种极限。

理想溶液 ideal solution 在定温定压下, 溶液中所有物质在全部浓度范围内均遵守路易斯(Lewis)——兰德尔(Randell)规则的溶液。理想溶液中各种分子之间的相互作用力是相同的, 即溶剂分子之间、溶质分子之间、溶剂与溶质分子之间的作用力均相同。理想溶液和理想气体一样, 也是一个极限的概念, 它能以极为简单的形式总结溶液的一般规律。

逸度 fugacity 逸度这个概念是

由路易斯(N G Lewis)引入的, 对纯物质*i*而言, 逸度的定义式为:

$$(dG_i)_T = RT d \ln f_i$$

式中, f_i 称为组分*i*的逸度, 其单位与压力的单位相同。逸度的物理意义是它代表了体系在所处的状态下, 分子逃逸的趋势, 也就是一般物质迁移的推动力或逸散能力。

由上述定义式得到的 f_i 没有肯定的数值。因此, 为了使 f_i 能够有肯定的绝对值, 就需要作补充规定。即所谓逸度的辅助定义:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{P} \right) = 1.0$$

其物理意义是: 任何真实气体在压力趋近于零时, 由于气体的性质已趋近于理想气体, 故逸度和压力的数值相等。当然对于理想气体来说, 任何压力下逸度与压力恒相等。

逸度系数 fugacity coefficient 是物质的逸度与其压力之比, 纯*i*物质的逸度系数的定义为:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P}$$

根据上式, 理想气体 $\phi_i = 1$, 非理想气体 $\phi_i \neq 1$ 。

拉乌尔定律 Raoult's law 由拉乌尔(Raoult)于1887年总结。内容为: 定温下溶剂的饱和蒸气压 P_1 与溶剂在溶液中的摩尔分数 x_1 成正比。其比例系数是纯溶剂在相同温度下的饱和蒸气压 P_1^0 , 即

$$P_1 = P_1^0 x_1$$

此式不仅适用于两种物质构成的溶液, 也可适用于多种物质构成的溶液。但应注意的是, 实际上一般的溶液只有在很稀时其溶剂才能准确地遵守拉乌尔定律。

亨利定律 Henry's law 由亨利(Henry)于1807年发现。亨利定律可描述为: 定温下稀溶液中挥发性溶质的平衡分压与溶质在溶液中的摩尔分数成正比。其数学表达式为:

$$P_2 = H x_2$$

式中, P_2 为与溶液平衡的溶质蒸气的分压; x_2 是溶质在溶液中的摩尔分数; H 是亨利常数, 其值与温度、压力、溶质与溶剂的性质等有关。一般来说, 只有在稀溶液中的溶质方能比较准确地遵守亨利定律。应当强调的是, 亨利定律只能适用于溶质在气相和溶液相中分子状态相同的情况。

化学势 chemical potential 又名化学位。是物质的偏摩尔吉布斯自由能(partial molar Gibbs energy)。以符号 μ_i 表示。其定义式为:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

式中, G 为吉布斯自由能, n_i 为物质*i*的摩尔数。单位是焦/摩尔(J/mol)。物质的化学位是决定物质传递方向和限度的强度因素。

对比压力 reduced pressure 是流体无因次的重要对比参数之一, 其值等于流体所处实际状态下的绝对压力与其临界压力的比值, 即: $P_r = P/P_c$, 式中, P 是绝对压力, P_c 是临界压力。

对比温度 reduced temperature 是流体无因次的重要对比参数之一, 其值等于流体所处实际状态下的绝对温度与其临界温度的比值, 即: $T_r = T/T_c$, 式中, T 是体系的温度, T_c 是临界温度。

对比态原理 principle of corresponding state 对于均相纯物质, 尽管其所处的温度、压力可以不同, 但只要它们处在相同的对比状态下, 则所有物质都表现出相同的对比性质, 此即称为对比态原理。对比态原理是一种特别的状态方程, 也是预测流体性质最有效的方法之一。其主要思路是, 从已知的参考流体的性质(或状态方程)来获得我们感兴趣的研究流体的性质(或状态方程)。在多参数对比态原理中, 最实用的是三参数对比态原理。

偏摩尔量 partial molar quantity 是在温度 T 、压力 P 和组分的摩尔数 $\{n_{j \neq i}\}$ 不变的条件下, 混合物某总容

量性质 M_i 对 i 组分摩尔数 n_i 的偏导数。也称偏摩尔性质，即：

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M_i}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

($M = V, U, H, S, G \dots$)

偏摩尔性质的含义是指，在保持 T, P 和 $\{n_j \neq i\}$ 不变的条件下，在体系中加入极少量的 i 组分 dn_i ，所引起体系的某一容量性质的变化。其对分析一定温度和压力下的混合物摩尔性质与组成的关系十分有用，同时偏摩尔性质的概念也是推导许多热力学关系式的基础。

偏摩尔体积 partial molar volume

在温度 T 、压力 P 和组分的摩尔数 $\{n_j \neq i\}$ 不变的条件下，混合物的体积对混合物中 i 组分摩尔数 n_i 的偏导数，即：

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

偏摩尔体积的单位与摩尔体积的单位相同。混合物的体积等于形成混合物各组分的偏摩尔体积与各组分的量的乘积之和，即

$$V = \sum n_i \bar{V}_i$$

偏摩尔焓 partial molar enthalpy

在温度 T 、压力 P 和组分的摩尔数 $\{n_j \neq i\}$ 不变的条件下，混合物的焓对混合物中 i 组分摩尔数 n_i 的偏导数，即：

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

偏摩尔焓的单位与摩尔焓的单位相同。混合物的焓等于形成混合物各组分的偏摩尔焓与各组分的量的乘积之和，即

$$H = \sum n_i \bar{H}_i$$

相 phase 是体系中性质完全相同的均匀部分。如一密闭容器中有 T, P 状态的水和水蒸气，虽然它们的化学组成相同，但密度等性质不同，所以水和水蒸气各自为性质完全相同的均匀部分。水是一个相，即液相，水蒸气是另一相，即气相。

相律 phase rule

中，联系体系内相数、组分数、自由度数及影响物质性质的外界因素（如温度、压力、重力场、磁场、表面能等）之间关系的规律。在不考虑重力场、磁场、电场等因素，只考虑温度和压力因素的影响下，平衡体系中相数、组分数和自由度之间的关系如下：

$$f = K - \Phi + 2$$

式中， f 表示体系的自由度， K 表示组分数， Φ 表示相数。

相变 phase change 体系中的物质在不同相之间的转变即相变，也称相变化。如液体的蒸发、气体的冷凝、固体的升华、固体的熔化、固体的晶型转变等。

自由度 degree of freedom 在不引起旧相消失和新相形成的前提下，可以在一定范围内独立变动的强度性质的数目。用符号 f 表示。例如，当水以单一液相存在时，要使液相不消失，同时不形成冰和水蒸气，温度及压力可在一定范围内独立变动，此时 $f = 2$ 。当水与其蒸气平衡存在时， $f = 1$ 。自由度也是为能充分描述平衡体系所处的状态所需的最少强度变量的数目。

相图 phase diagram 在研究多相体系的相平衡时，方法之一是用图形来表示相平衡体系的组成与温度、压力之间的关系，这种图形称为相图，又称平衡状态图。通过相图，可以得知在某一温度、压力条件下体系处于相平衡时存在哪几个相，每个相的组成如何，各个相的量之间有什么关系，以及条件发生变化，体系内原来的平衡破坏而趋向一新平衡时，相变化的方向和限度。

活度 activity 真实溶液中某一分组的活度就是溶液中该组分的逸度与其标准态时的逸度之比，即

$$\alpha_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$

活度的观念是由 Lewis 提出的，引进活度和活度系数就是将路易斯-兰德尔规则公式再乘上一个校正系数，以便适用于真实溶液，所以活度 α_i 可理解为 i 组分的有效浓度。

活度系数 activity coefficient 活度系数的定义为:

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^0 x_i} = \frac{\alpha_i}{x_i}$$

活度系数实际上就是真实溶液与同温、同压、同组成的理想溶液的组分逸度之比。活度系数是溶液非理想性的度量,由此可对溶液进行分类。当 $\gamma_i > 1$, 为正偏差溶液; 当 $\gamma_i < 1$, 为负偏差溶液。对理想溶液, $\gamma_i = 1$ 。

残余性质 residual property 也称剩余性质, 用符号 M^R 来表示。其定义式是:

$$M^R = M - M^*$$

式中, M 为真实气体的摩尔性质, 如 V, U, H, S, G 等, M^* 是相同温度和压力下理想气体的摩尔性质。

残余焓 residual enthalpy 也称剩余焓, 用符号 H^R 来表示。其定义式是:

$$H^R = H - H^*$$

式中 H 为真实气体的摩尔焓, H^* 是相同温度和压力下理想气体的摩尔焓。

残余体积 residual volume 也称剩余体积, 用符号 V^R 来表示。其定义式是:

$$V^R = V - V^*$$

式中, V 为真实气体的摩尔体积, V^* 是相同温度和压力下理想气体的摩尔体积。

残余熵 residual entropy 也称剩余熵, 用符号 S^R 来表示。其定义式是:

$$S^R = S - S^*$$

式中, S 为真实气体的摩尔熵, S^* 是相同温度和压力下理想气体的摩尔熵。

混合规则 mixing rule 在关联混合物的 $P-V-T$ 关系时, 通常采用的方法是将混合物看作一种虚拟的纯物质, 因而也具有纯物质所具有的特性参数, 将这些虚拟的特征参数代入到那些原来用于纯物质的 $P-V-T$ 关系中时, 就能客观地表达混合物的行为, 而这些虚拟的特征参数, 则是由组成混合物的各种纯物质的特征参数及混合物的组成

按一定关系得到的, 这些关系通常称为混合规则。混合规则种类繁多, 配合各异, 它们表达的是流体混合物的各种虚拟参数的求算方法, 但并不具有任何实际意义。

反应热 heat of reaction 也称反应焓 (reaction enthalpy)。是指在等温化学反应过程中, 体系所吸收或放出的热。一般物理化学手册上可以查到各种纯物质的标准生成热及有机物的标准燃烧热。据此可以计算化学反应的标准反应热。

气液平衡 vapor-liquid equilibrium 在一定的温度、压力下, 挥发性的液体与它的蒸气所构成的气液体系达到的热力学平衡状态。达到气液平衡时, 体系的温度、压力、体系中液相和气相各组分的浓度恒定不变。改变体系的温度、压力或组成条件, 体系就会达到新的气液平衡。

液液平衡 liquid-liquid equilibrium 有些液体在特定的温度、压力下按一定比例混合时, 不能形成均相液体, 既出现两个不同组成的液相分层现象, 当体系达到热力学平衡时, 即就是液液平衡。当体系达到液液平衡时, 体系的温度、压力和各相的组成数据称为液液平衡数据。液液平衡数据是液液萃取分离的基础。

均相系统 homogeneous system 又称单相体系。即仅由一个相组成的体系。

非均相体系 heterogeneous system 也称多相体系。是由两个或两个以上相组成的体系。

表面张力 surface tension 是沿着液体表面, 垂直作用于单位长度上的紧缩力。用符号 σ 表示。表面张力的方向对于平液面应沿着液面而与液面平行, 对于弯曲液面应与液面相切。表面张力等于增加液体的单位面积所须加入的可逆非体积功(比表面功); 在恒温恒压下, 表面张力亦等于增加液体的单位面积时, 系统所增加的吉布斯函数(比表面吉布斯函数)。表面张力、比表

面功、吉布斯函数三者虽为不同的物理量,但它们的数值和单位却是相同的,三者的单位皆为 $N \cdot m^{-1}$ 。

表面和界面热力学 thermodynamics of surface & interface 在表面科学、催化、薄膜技术、甚至纳米科技中,表面与界面热力学扮演着极为重要的作用。

固体缺陷热力学 Thermodynamics of defect in solid 固体中的点缺陷,如空缺、间缺、空位取代等在许多金属、半导体、陶瓷科技中扮演着极为重要的角色。

电解质溶液热力学 thermodynamics of electrolytes solutions 在化学工业、湿法冶金、环境生化、盐湖开发及地球化学中存在大量的电解质溶液,它们的热力学性质(如密度和活度等)是产品开发和过程设计所必须的。由于存在长程静电力和溶剂效应,电解质溶液的热力学处理较非电解质溶液复杂得多。目前,电解质溶液的热力学研究已逐渐从经典的溶液理论和半经验模型转向由统计力学理论来进行研究,以期能从分子、离子的微观参数来建立分子水平的热力学模型,以预测体系的各种宏观热力学性质。

1.2 流体力学

流体动力学 fluid dynamics 流体动力学是宏观地研究流体受力和运动的科学,它研究流体流动时的各项规律,如流体的流动速度与流量、流体流动的类型、流动过程中能量的变化以及流动阻力等。

流动 flow 在切向力的作用下可以无限的变形,这种变形称为流动,这类物质称为流体,其变形的速度即流动速度与切向力的大小有关,气体和液体都属于流体。

连续介质 continuum 所谓连续介质是从宏观的角度考察流体质点,每个分子集团称为质点,其大小与容器或管路相比是微不足道的,质点一个紧挨

一个,就宏观的角度而言它们之间没有任何间隙,则称之为连续介质。

平均速度 average flow velocity 系指体积流率 V_s 与流通截面积 A 之比,以 u_b 表示,其表达式为:

$$u_b = \frac{V_s}{A}$$

流体流动问题按其流动方式大致可以分为两类:流体在封闭通道内的流动和围绕浸没物体的流动(绕流)。前者如化工管路中的流动,后者如粒子的沉降、填充床内的流动等等。

体积流量 volumetric flow rate

单位时间内的流量以体积表示者称为体积流量。单位为 m^3/s 或 m^3/h 等。

质量流率 mass flow rate 指单位时间的质量流量,质量流率的单位常表示为 kg/s 、 kg/h 等形式。还有一种表示流率的方法,称为体积流率(也称体积流量)。如令流体的质量流率为 w , kg/s 、密度为 ρ , kg/m^3 , 则体积流率 $V = w/\rho$, m^3/s 。

质量速度 mass velocity 指单位截面积所通过的质量流率。质量速度的单位常表示为 $kg/m^2 \cdot s$ 、 $kg/m^2 \cdot h$ 等形式。如流体的流速为 u ,密度为 ρ 时,则质量速度 $G = \rho u$ 。

质量通量 mass flux 单位时间内通过与浓度梯度相垂直的单位截面积的组分 A 的量称为组分 A 的质量通量。它的单位为 $kg/m^2 \cdot s$ 或 $kmol/m^2 \cdot s$ 。如以 Fick 定律来表示质量通量时,可得下式:

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx}$$

式中, D_{AB} 为扩散系数; dC_A/dx 称为浓度梯度。为了明确规定物质通量,必须指定被观测的基准面的速度。

压力能 pressure energy 不管静止还是流动着的流体内部,任一点都有一定的静压力存在,即流体在任一流通截面上有一定的压力。当后续流体通过某流通截面时,须对该截面处流体做功,以克服该处之压力,与此功相当的

能量为通过该截面的流体所具有，并称之为压力能(静压力)或流动功。

静压能 static energy 亦称压力能。在静止流体内部，任一点都有一定的静压力存在，流动着的流体内部，同样有一定的静压力存在，因此，在流体的流动过程中，必须对流体作一定的功，以克服此静压 P 的作用。对流体所作功为 PV 乘积，称为压力能或静压能。 P 为流体的静压力 N/m^2 ， V 为流体的体积 m^3 。 PV 的单位在 SI 制为 $\text{N}\cdot\text{m}$ ，在工程单位制为 $\text{kgt}\cdot\text{m}$ 。

静压头 static head 亦称为压力压头，为单位重量流体所具有的静压能。静压能为 PV 除以流体的重量 G 。

则得出 $\frac{PV}{G} = \frac{P}{\gamma}$ 。 $\frac{P}{\gamma}$ 在工程单位制中称为静压头或压力压头，单位为 m 。采用 SI 制时，式中的比重 γ 可用 ρg 代替 (ρ 为密度， kg/m^3 ； g 为重力加速度， $9.81\text{m}/\text{s}^2$)，故静压头亦可作 $\frac{P}{\rho g}$ ，单位亦为 m 。

动压头 kinetic head 常称为速度压头，即单位重量流体所具有的动能。如以 G 为流体的重量 (kgt)，则流体的动能为 $Gu^2/2g(\text{kgt}\cdot\text{m})$ ，单位重量流体的动能为 $Gu^2/2gG = u^2/2g(\text{m})$ ，其因次为长度，即在一定基准水平而上，以流体的高度表示其功能。

位压头 potential head 流体的位压头是流体单位重量所具有的能量。流体的位能为 mgz ，如流体的质量为 m ， kg ，则流体的位能可写为： mgz ， $\text{Pa}\cdot\text{m}^3$ ，流体的位压头 $hz = mgz/mg = z$ ， m 。 z 的因次为长度，即用基准水平面上流体的高度表示流体的位能。

不可压缩流体 incompressible fluid 指体积不随压力变化的液体。实际上流体体积多少会随压力的增大而缩小，即都具有某些可压缩性。“不可压缩”只具有相对意义。由于液体的可压缩性很小，一般都将它视为不可压缩流体；气体的可压缩性则大得多，常称之为可压缩流体，且在体积变化时常

伴随有明显的温度变化，即使气体在过程中体积的变化很小，可不考虑其压缩性时，也常称之为“未压缩流体”，不称“不可压缩流体”，意为可压缩而未压缩。

可压缩流体 compressible fluid

为密度随压力而变的一种流体的总称。所有的实际流体均为可压缩流体，它们的密度均随压力而变，仅变化的程度不同而已。密度不随压力而变的流体则称为不可压缩流体。

流管 stream tube 在流场内任取一封闭曲线 C，通过曲线 C 上的每一点连续地作流线，则这些流线构成一个管状表面，该管状表面即为流管 (stream tube)。流管具有如下性质：

(1) 流体不能穿过流管表面，只能在管内或管外流动。这是因为流管是由流线所围成的，而流线又是不能相交的；

(2) 流管表面上的速率方向永远是和表面相切的，流体在流管中的流动，恰似在一个固体管路中流动一样。

在稳态流动时，流管的形状不随时而变，这是由于流线形状不随时间变化的缘故。而在非稳态流动时，流管的形状则随时间变化。

流线 stream line 在一流场中，如有一条曲线(或直线)落在任一点处，若该处流体质点的速度向量与此曲线(或直线)的切线重合，则此曲线(或直线)即称为流线。由此可知：(1)在任一瞬时 θ ，通过流场的任一空间点都有一条流线，所以流场中的流线是一个曲线簇；(2)在不稳态流场中，任一空间点处的速度向量具有瞬时性，流线簇也是如此；(3)在稳态的流场中，通过流场中任一点空间点只能有一条流线，亦即流线不能相交，流体不能穿过流线而流动。

流型 flow pattern 是流体在装置内流动的模样。它表示出流体质点运动的轨迹及速度分布。通常可在透明装置内用照相法描述出来。反应工程中常用的两种理想流型是活塞流流型和全混流流型。气液两相流中有波流、环流、层状流、冲击流、雾流等流型。