

分子聚集理论 及其应用

童景山 著

科学出版社

分子聚集理论及其应用

童景山 著

科学出版社

· 1999

内 容 简 介

分子聚集是自然界中普遍存在的现象,本书是在对该现象长期进行理论和实验研究的基础上撰写而成的具有崭新理论的专著。

全书分为两篇,共五章。第Ⅰ篇是基本理论,主要阐述分子聚集行为的本质规律,引出分子聚集运动方程,并在此基础上导出分子聚集函数和聚集型状态方程。另外,还基于分子聚集机制建立了非电介质溶液、电介质溶液和气体在液体中溶解等各种分子物理学模型,以及相应的模型方程。对量子气体的聚集性也作了专门研究,并建立了物质的聚集性与量子性之间的普遍关系。第Ⅱ篇是应用,首先给出了应用分子聚集理论和聚集型状态方程对纯气体和液体,其中包括一些强极性与氢键缔合物质以及金属熔体等热物理性质的各种计算方法;其次是提供运用分子聚集溶液理论对一些复杂体系的流体相平衡,如气液平衡、汽液平衡和液液平衡等的计算方法。同时还从分子聚集理论出发,对一些高新技术,如超临界流体技术、磁化流体技术等作了详细论述。

本书可作为高等院校理工科(如物理、化学、化工、能源、材料和生物等)有关专业的本科生和研究生的辅助教材,也可作为科技工作者的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

分子聚集理论及其应用/童景山著.-北京:科学出版社,1999.2

ISBN 7-03-006956-0

I. 分… II. 童… III. 分子-聚集-理论 IV. O552.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 28571 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999 年 2 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1999 年 2 月第一次印刷 印张:17 1/2

印数:1—1 700

字数:405 000

定价:36.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换<科印>)

前 言

早在上世纪 80 年代纳坦森(Natanson)等人就指出,在实际气体中存在分子缔合现象。后来,玻尔兹曼(Boltzmann)和麦克(Mache)根据上述观点首次提出考虑分子缔合的状态方程,继而范德瓦尔斯(van der Waals)与斯沃特(Swart)一道(1891)建立了考虑分子缔合的气体状态方程。1920 年卡伦达(Callendar)曾指出,在实际气体中普遍存在复合分子,并认为这是实际气体偏离理想气体规律的主要原因。凯斯(Keyes)和泰勒(Taylor)(1927)在他们提出的状态方程中引入了分子缔合修正项,并对氮气进行了检验计算,而比迪(Beattie)与布里奇曼(Bridgeman)(1928)对原范德瓦尔斯方程作了一些改进,并引入分子缔合修正项,这就是大家熟知的 B-B 方程,而且该方程在 50 年代之前在工程上就获得了广泛应用。赫尔曼(Hermann)(1937)探究了 N_2 和 O_2 在高压和 0°C 下的行为以后,发现这些气体的温度虽然大大超过其临界温度,但气体中还是存在分子缔合。根据他提供的数据,氧气在 $1.37 \times 10^4 \text{kPa}$ 压力下,其双聚体分子的数目与单体分子的数目之比为 $N_2/N_1 = 0.29(0^\circ\text{C})$,而当在同样温度下压力达到 $1.67 \times 10^5 \text{kPa}$ 时,其比值则为 0.38。另外,如 NO_2 、 CO_2 等气体,根据赫尔曼的意见,甚至在常压下也存在分子缔合。玻恩(Born)还指出,在汞蒸气中存在两分子结合的缔合体;通过光谱法发现,在 K、Cd、Zn 等蒸气中也同样有这样的缔合体。这些缔合体称为范德瓦尔斯分子。在 40 年代有很多学者,如雅各布(Jakob)、卡伦达等还对水蒸气做了很多研究工作,并认为在水蒸气中,特别是在低温下存在大量的缔合分子。前苏联吴卡洛维奇(Вуклович)和诺维科夫(Новиков)对过热度较高的水蒸气 p 、 V 、 T 性质做了许多研究工作,而且对分子缔合现象在理论上也进行了深入研究,并在原范德瓦尔斯方程的基础上,考虑了双聚体、三聚体和四聚体的分子,对此进行修正,从而提出著名的过热水蒸气状态方程,同时还编制了水蒸气图表,供工程计算使用。据报道,莱肯比(Leckenby)和罗宾斯(Robbins)(1965)对氩气中存在分子聚集进行实验研究,并测出氩气中存在双聚体分子,后来又测出高达 40 个分子的聚集体。1984—1986 年德国巴克(Buck)等人对 Ar 、 CO_2 和 C_2H_4 等气体进行实验研究,并对其所测试的数据进行分析后得出结论,认为实际气体中存在各种大小不同的分子聚集体,而含大的聚集体分子的浓度与对气体施加的压力成比例。总之,100 多年来,世界各国许多学者先后都对这一现象做了大量的研究工作,并提供了不少有参考价值的数据资料。本人在前人工作的基础上,从 80 年代初开始对此现象进行了广泛的理论研究和实验研究,并取得了重要进展。十几年来共发表了 40 余篇论文,本书就是把以上所做的工作进行整理、编纂而成的。

下面谈谈本研究工作的一些基本论点,归纳如下:

(1) 分子聚集是流体中存在的一种普遍现象,因此,一般流体均可看作为一种由各种聚集体分子所组成的混合物。

(2) 引起分子聚集的主要原因是分子间的相互作用力,即范德瓦尔斯力(包括定向力、诱导力和色散力)及弱化学力(如氢键等)。因氢键的能量与分子间作用的范德瓦尔斯

力的能量差不多,故这里把氢键也归入分子间的作用力。氢键与范德瓦尔斯力所引起的分子聚集,其区别在于前者有饱和性和方向性,而后者却无此特点。

(3) 分子聚集度不仅与物质本身的化学结构特性有关,而且随物质所处的物态(气态、液态和超临界流体态)而异。

(4) 当分子形成聚集体时,此行为在一定程度上会直接影响聚集体内各分子的内部运动,如振动、内转动等。

(5) 分子聚集度不仅与系统的压力、温度、组成有关,而且也受外力场(如重力场、电场和磁场等)的影响。

(6) 物质内存在各种形式的聚集体,该分子群体的分布在恒定条件下是稳定的。

(7) 物质中存在着分子聚集与解聚“反应”过程,该过程是可逆的,即简单聚集体分子可形成更复杂的聚集体分子;相反,复杂的聚集体分子也可分解为简单的分子聚集体和单体分子。各种聚集体分子之间在一定条件下处于动平衡状态。

(8) 在流体相变过程中常伴随着分子聚集或解聚过程。

(9) 各种不同物质分子之间的聚集有其一定的选择性,其聚集度各异。

(10) 实际流体(包括混合物)的所谓“非理想性”,是指其偏离理想流体规律的程度。可以认为,其非理想程度主要和分子聚集度有关。

(11) 流体中出现的某些奇异现象,例如近临界区的乳白光和密度涨落等,是分子聚集与解聚行为的一种反映。

(12) 气体(溶质)在液体(溶剂)中的溶解过程,是溶质分子与溶剂分子形成分子聚集体的过程。

本书基本上是以论文集的形式出版,其主线是论述分子聚集基本理论及其应用,而各个专题又是相对独立的,它们中有些内容虽略有重复,但各个专题内容都保留其完整性,以便于阅读。

随着当今科学技术的迅速发展,本书内容也将要不断补充和完善。由于作者水平所限,错误和不当之处在所难免,恳切希望各方面专家和读者提出批评和改进意见。

本课题得到国家自然科学基金会和清华大学的资助,在此谨向他们表示衷心的感谢。

童景山

1998年8月于清华园

目 录

I 基本理论

一、分子运动论的基本知识	3
1-1 分子运动与运动自由度及能量均分定理	4
1-2 分子间作用力与位能函数	7
1-3 真实气体自由能方程的推导	11
二、分子聚集理论	13
2-1 分子聚集(缔合)的状态方程(聚集硬球分子模型)	14
2-2 分子聚集型维里状态方程(聚集硬球分子模型)	20
2-3 分子的“双阱模型”位能函数及其在第二维里系数计算中之应用	23
2-4 加压条件下流体分子聚集体形成的探究	28
2-5 硬球引力场模型分子聚集理论及超临界流体行为特性的研究	32
2-6 气体在液体中溶解的分子热力学模型	37
2-7 极性气体的第二维里系数及缔合平衡常数和缔合焓方程	41
2-8 应用分子聚集理论计算金属熔体的热力学性质	46
2-9 S-理想溶液理论及其应用	50
2-10 分子聚集溶液理论及其应用	56
2-11 应用分子聚集理论计算含盐水溶液的渗透系数和活度系数	69
2-12 初论“物质的聚集性与波动性”	82

II 应 用

三、热力学性质计算	93
3-1 利用分子聚集型 CSVDW 状态方程对致冷剂热物性的分析与计算	94
3-2 应用分子聚集理论计算纯物质的汽化热(ΔH^v)	98
3-3 应用分子聚集立方型状态方程计算金属熔体的热力学性质	102
3-4 应用分子聚集理论改进的立方型状态方程(聚集硬球分子模型)	107
3-5 应用聚集立方型状态方程预测有机物饱和汽、液相体积	114
3-6 应用分子聚集维里方程推算工质的热物理性质	122
3-7 应用分子聚集理论计算醇-烃体系的混合热	129
3-8 极性气体分子缔合平衡常数、缔合焓和缔合熵方程的研究	137
3-9 纯物质亚稳态机理的研究及液体过热亚稳态极限的预测	141
3-10 应用分子聚集型状态方程计算液体的内压和表面张力	146

3-11	应用分子聚集溶液理论推算液体混合物的表面张力	153
3-12	应用胞腔理论计算纯物质的汽化热	158
四、流体相平衡计算		165
4-1	甲醇-四氢呋喃二元体系汽液平衡的测定和计算	166
4-2	应用分子聚集理论计算伯醇-正构烷体系的汽液平衡	171
4-3	应用分子聚集理论计算含醇体系的汽液平衡	180
4-4	应用分子聚集理论计算含羧酸体系的汽液平衡	188
4-5	EOS 法计算混合工质的汽液平衡	196
4-6	环丁砜-芳烃体系汽液平衡的测定与关联	203
4-7	应用分子聚集理论计算有机物水溶液二元体系的液液平衡	209
4-8	CO ₂ 在碳氢化合物中溶解度的测定和状态方程计算	217
4-9	高压流体相平衡的分子热力学模型	222
4-10	分子聚集型状态方程及其在超临界流体相平衡中的应用	227
4-11	基于胞腔模型与无热溶液理论推导超额热力学函数和活度系数方程	234
4-12	统一性溶液理论及其应用	240
五、新技术应用研究		247
5-1	超临界 CO ₂ 萃取甜橙皮油的实验研究	248
5-2	由超临界流体提取 EPA 和 DHA 的工艺实验研究	253
5-3	醇凝胶超临界干燥技术及醇溶剂超临界工艺过程的设计与计算	257
5-4	磁化流体的分子热力学模型及磁化燃油燃烧性能的研究	262
5-5	乳化燃油燃烧值的实验测定与乳化燃油燃烧性能的研究	266
附录 论著目录		270
编后语		272
致谢		273

I 基本理论

一、分子运动论的基本知识

1-1 分子运动与运动自由度及能量均分定理

众所周知,在分子运动论中已证明,分子的平均平动动能 $\frac{m\overline{w^2}}{2}$ 与物质的绝对温度 T 之间具有如下的直接关系:

$$\frac{2}{3} \frac{m\overline{w^2}}{2} = \kappa T \quad (1-1.1)$$

式中, m 为分子质量; $\overline{w}$ 为分子的平均平动速率; κ 为 Boltzmann 常量。

上述是指单个气体分子的平均平动动能,如果已知气体的分子总数,即可进一步求出气体中所有分子的总的平动能。不仅如此,还可根据统计理论求得气体中所有分子的总的运动能。在考虑一个分子的总动能时,显然,此时就不能把分子看作单纯的质点,而应考虑它们具有内部结构。分子是由原子组成的,按其每个分子含有原子的多少,可把气体分为单原子分子气体(如 Ar、Kr、Xe 等),双原子分子气体(如 N_2 、 O_2 、CO 等),及多原子分子气体(如 H_2O 、 NH_3 、 CH_4 等)。这样一个气体分子,除了平动外,还可能有转动,及气体内部原子的振动和内转动。为了对分子总动能进行仔细的计算,则还需利用运动自由度的概念。

确定一个物体在空间的位置时,需引用的独立坐标的数目,此称为该物体的自由度。单原子分子可以作质点看,它有三个自由度,都是平动的自由度,如图 1-1.1(a)所示,而对于双原子的气体来说,一个原子的三个坐标就不能决定分子在空间的位置了。因为一个原子的位置定下后,另一个原子还可以绕它作旋转运动,见图 1-1.1(b)。要确定另一原子在空间的位置,需知两个坐标,而第三个坐标可应用解析几何中的公式,根据两个原子之间的距离 d 确定:

$$d = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} \quad (1-1.2)$$

因 d 为已知数,上述方程中,两个原子的 6 个坐标只要知道 5 个就行了,故双原子气体有 5 个自由度,其中 3 个是平动自由度,2 个是转动自由度,旋转运动可以设想为绕两垂直轴线的旋转运动,而这两轴都与连接两原子的直线相垂直。

非线性分子的三原子气体有 6 个自由度,其中 3 个平动自由度,3 个转动自由度。其中道理是这样的,确定分子在空间的位置,需要知道 6 个坐标,如图 1-1.1(c)所示,即假定给原子 1 以三个坐标,原子 2 要两个坐标,原子 3 要一个坐标,这样三个原子的位置便都定了,因为按前面引用的解析几何中的公式,三个原子之间的距离都是已知的。

下面再谈谈描述分子外部运动的参数 $3C$, Prigogine 学派曾提出用 $3C$ 来表征每个分子外部运动的总自由度, $3C$ 是反映一个分子能够进行外部运动的限度。对于小分子、氩状分子, $C=1$, 因为这种分子只有 3 个平动自由度。当分子尺寸或挠度增大时,则 C 随着增大。

就分子运动能来说,在讨论双原子和多原子分子的能量时,还应考虑分子内部运动,如原子的振动和内转动。分子内原子振动一般都指简谐振动模式,其振动频率可由光谱仪

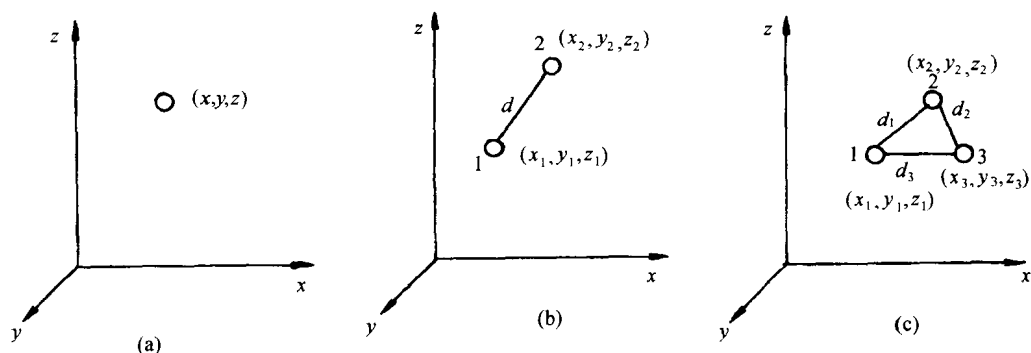


图 1-1.1 几种分子的运动自由度

器测定。另一种内部运动,即所谓内转动,现以乙烯(C_2H_4)为例,乙烯含有 6 个原子,则 $3 \times 6 - 6 = 12$ 个简谐振动,光谱上已经确定了其中 11 个相应的振动频率,还有 1 个光谱上不活动的模式,称作扭绞模式,如图 1-1.2 所示。

在此模式中,两个 CH_2 基团绕 $C=C$ 轴彼此间相对扭绞,扭转一个角度 φ 。若胡克定律适用的话,则由于偏离平衡位置一个角位移引起分子位能的变化为

$$\epsilon_p = \frac{1}{2} c \varphi^2 \quad (1-1.3)$$

其中, c 为力常数。经典力学表明, φ 随时间变化就是简谐运动。

根据分子的两部分围绕键轴作相对扭转时的阻力大小,可将内旋转分为自由内旋转,如丁炔-2;受阻内旋转,如乙烷。对乙烯,因其双键对扭转运动阻力较大,故形成一种简谐运动。

平动动能公式(1-1.1)可以改写成

$$\frac{m \overline{w^2}}{2} = 3 \frac{1}{2} \kappa T$$

由此可以看出,平动自由度为 3,而平动能等于 3 倍的 $\frac{1}{2} \kappa T$,它说明平动的每个自由度的平均能量相等。这是一条统计规律,只适用于大量分子集体。这种能量分配原则,在分子具有转动的情况下,还可以扩展到转动自由度。也就是说,在分子的无规则碰撞过程中,平动和转动之间以及转动与转动之间都可以交换能量,而且就能量交换来说,各个自由度中没有哪一个是占优势的。因而就得出更普遍的结论:各自由度的平均动能是相等的。经典统计物理可以严格证明:气体在温度为 T 的平衡状态下,其分子每个自由度的平均动能相等,且等于 $\frac{1}{2} \kappa T$ 。这一结论称为能量均分定理。在经典物理学中,这一结论也适用于液体和固体的分子。

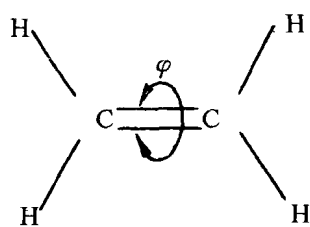


图 1-1.2 乙烯化学结构

参 考 文 献

- [1] 张三慧主编. 大学物理学(第二册):热学. 北京:清华大学出版社,1991
- [2] B. J. 麦克莱兰著. 统计热力学. 龚少明译. 上海:上海科学技术出版社,1980
- [3] 付孝愿. 统计力学基础. 北京:北京师范大学出版社,1981

1-2 分子间作用力与位能函数

(一) van der Waals 力

通常把定向力、诱导力和色散力三种分子作用力统称为 van der Waals 力。

1. 定向力(永久偶极子的相互作用)

当两个旋转偶极子 i 和 j 相互接近,其距离为 r 时,由于偶极间的静电作用,将使分子在偶极子产生的电场中定向,在不太低的温度情况下,各种可能的取向应服从 Boltzmann 的统计分布,从而导得如下的位能公式:

$$\bar{\epsilon}_p = - \frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{r^6 \kappa T} \quad (1-2.1)$$

式中, μ_i, μ_j 分别为分子 i, j 的偶极矩; r 为两分子重心间距离; κ 为 Boltzmann 常量; T 为绝对温度。Keesom 在 1921 年首先论证了此种定向作用,故也称之为 Keesom 力。

2. 诱导力(偶极子与诱导偶极子间的相互作用)

如果两个分子中的一个永久偶极子,由于偶极子形成电场的作用,另一分子被极化而形成诱导偶极子,这两种偶极子之间的相互作用(引力),称之为诱导力。Debye 曾对此进行过研究,故也称之为 Debye 力。而诱导作用的位能公式为

$$\bar{\epsilon}_p = - \frac{\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2}{r^6} \quad (1-2.2)$$

式中,比例常数 α_i, α_j 分别为 i 和 j 分子的极化率,而 μ_i, μ_j 为两种分子的偶极矩。

由上式可以看出,诱导位能与温度无关(这与定向作用不同)而只与 r^6 成反比变化。

3. 色散力(瞬时偶极子的相互作用)

色散作用是分子(极性的,非极性的分子)间普遍存在的一种相互作用,来源于瞬时振荡偶极矩。

1930 年伦敦(London)首先用量子力学导得下列公式:

$$\bar{\epsilon}_p = - \frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6} \left(\frac{h\nu_{0i} h\nu_{0j}}{h\nu_{0i} + h\nu_{0j}} \right) \quad (1-2.3)$$

式中, ν_0 是分子处于基态时的电子特征频率,它与折射 n 有如下的关系:

$$n = 1 + \frac{C}{\nu_0^2 - \nu^2} \quad (1-2.4)$$

式中, ν 为光的频率; C 为常数。上式表示了折射率与光的频率的关系,此即为色散现象,这就是色散作用的由来。色散力也称 London 力。

分子的 $h\nu_0$ 很接近于它的电离势 I ,以 I 代入式(1-2.3),即得

$$\bar{\epsilon}_p = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6} \left(\frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \right) \quad (1-2.5)$$

式(1-2.5)对 α 比较敏感,对 I 却不那么敏感,另外,许多分子的电离势相差不大,故式(1-2.5)可简化为

$$\epsilon_p = -\frac{3}{4} I \frac{\alpha_i \alpha_j}{r^6} \quad (1-2.6)$$

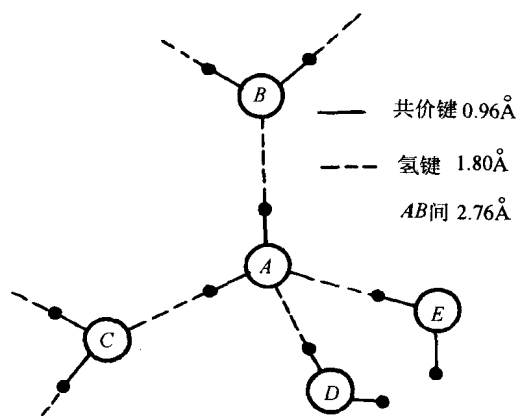


图 1-2.1 冰的晶体中的氢键
(共价键是气体分子的 O, H 间的距离)

(二) 氢 键

化合物分子中凡是与电负性较大的原子相连的氢原子,都有可能再和同一分子,或者另一分子内的另一电负性较大的原子相连接,这样形成的键,称为氢键。能形成氢键的原子,如 N、O、F 等都具有较小的原子半径和未共用的电子对。水、醇、羧酸等的分子缔合现象以及蛋白质和核酸分子的立体结构等都和氢键有关。氢键与一般键不一样,其键长比较长,而键能却较小,容易遭破坏。其键能不超过 20~40kJ/mol,普通的共价键的能量为 150~500kJ/mol。图 1-2.1 中

表示了冰的晶体中共价键和氢键的差异,一个水分子中的 O 原子 A,和别的水分子中的 O 原子 B、C、D 之间插入了 H 原子,使各 O 原子间的距离为 2.76 Å。但是 H 原子不是存在于两个 O 原子之间的正中间,而是明显地偏于一边,所以冰的晶体主要是由氢键而形成的。

(三) 位能函数

分子对的位能 ϵ_p 与分子间距 r 的关系称为位能函数。为了获得有实用价值的这种定量关系,目前还借助于一些简化的模型,而对模型的要求,首先必须是合理的,应该能够在一定程度上反映客观实际中最本质的东西,因此,上述的有关分子间力的基本概念和一些理论公式,应该成为建立模型的基础。另一方面,也必须作出一些简化假设,以便于数学处理,而且对模型参数也易于根据实验进行确定。下面对若干有实用价值的模型进行介绍:

1. 硬球位能函数

它把分子看作无吸引力的硬球,其位能曲线如图 1-2.2 所示。其中 σ 是硬球直径,位能函数为

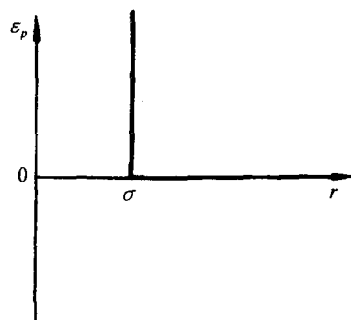


图 1-2.2 硬球模型

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_p &= \infty, r \leq \sigma \\ \epsilon_p &= 0, r > \sigma \end{aligned} \right\} \quad (1-2.7)$$

硬球模型是一个极度简单的模型,它只粗略地反映了分子间极强的排斥力。

2. 方阱位能函数

它把分子看作其直径为 σ 且具有引力的硬球,但引力只在分子间距为 $\sigma \rightarrow R\sigma$ 内起作用,在此区间内其位能为 $-\epsilon_0$ 。当分子间距 $> R\sigma$ 时,则分子间吸引力为零,其位能曲线如图 1-2.3 所示。位能函数为

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_p &= \infty, r \leq \sigma \\ \epsilon_p &= -\epsilon_0, \sigma < r \leq R\sigma \\ \epsilon_p &= 0, r > R\sigma \end{aligned} \right\} \quad (1-2.8)$$

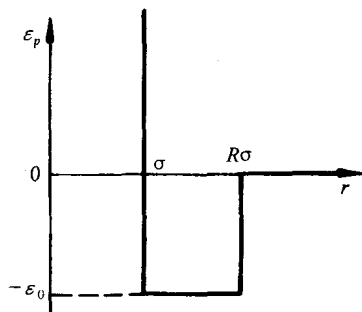


图 1-2.3 方阱模型

可以看出,方阱模型很粗略地考虑了吸引力和排斥力,虽它离实际情况较远,但由于数学处理简单,而且含有三个可调参数 ϵ_0, σ 和 R ,可以进行灵活调整,故该模型获得广泛使用。

3. Sutherland 位能函数

它同样把分子看作其直径为 σ 的有吸引力的硬球,但其吸引力与分子间距的 6 次幂成反比变化,位能曲线如图 1-2.4 所示。位能函数为

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_p &= \infty, r \leq \sigma \\ \epsilon_p &= -\epsilon_0 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6, r > \sigma \end{aligned} \right\} \quad (1-2.9)$$

4. Lennard-Jones 位能函数

完整的位能函数应由引力和斥力两部分所组成。对于非极性分子,其位能函数可表示为

$$\epsilon_p = Br^{-m} - Ar^{-n} \quad (1-2.10)$$

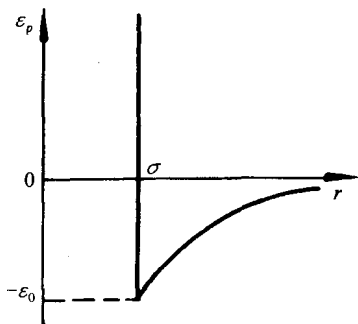


图 1-2.4 Sutherland 模型

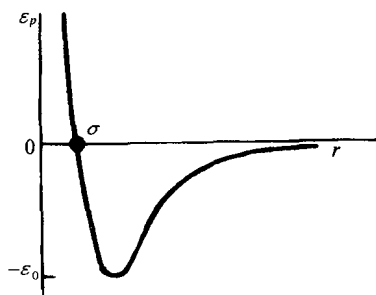


图 1-2.5 Lennard-Jones 模型

式中, A, B, m, n 为常数。该函数最早由 Mie 提出,故称之为 Mie 位能函数。后来, J. E.

Lennard-Jones 曾作广泛研究。根据分子间色散作用机制,其吸引力位能贡献与分子间距的 6 次幂成反比例,因此式(1-2.10)中 n 为 6,而斥力项的 m ,一般取 12。对式(1-2.10)进行数学推导和整理可得

$$\epsilon_p = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1-2.11)$$

这就是 Lennard-Jones 位能函数,其曲线图如图 1-2.5 所示。

参 考 文 献

- [1] 中村周,平田正,松原显著. 理科物理化学基础,李国珍等译. 北京:人民教育出版社,1981
- [2] 细矢治夫,丸山有成著. 结构与物性. 方小钰译,上海:上海科学技术出版社,1979
- [3] 斋藤正三郎著,傅良译. 统计热力学在推算平衡物性中的应用. 北京:化学工业出版社,1986