物理化学参考

胡英　　主编

高等教育出版社

内 容 提 要

《物理化学参考》是在大学物理化学课程的基础上编写的一本参考书。本书是为学生和青年教师设计的,也服务于对物理化学有兴趣的青年研究人员和工程技术人员。

全书共53个专题。例如:超临界流体、热声致冷、量热学、吉布斯-杜亥姆方程、稳定性原理、高压流体相图、热力学第二定律分析与有效能、复杂反应的动力学方程、处理复杂反应动力学的集总方法、过渡状态理论、单分子反应的理论、化学动态学、飞秒化学、波包、化学振荡与混沌、变分法与微扰法、自洽场方法、哈特里-福克方法与密度泛函理论、原子光谱项、群论与分子对称性、原子簇化学、分子间力、憎水效应、超分子化学、磁共振、原子晶体的热容、系综原理、积分方程理论、非平衡态统计力学、稀薄流体的传递性质、时间相关函数、布朗运动、连续介质力学概要、不可逆过程热力学、对应状态原理的统计力学基础、统计力学的密度泛函理论、化学电源、膜传递、生物膜传递、双电层和静电稳定胶体、高分子稳定胶体、瑞利散射、动态光散射、微乳液等。在这些专题中,有的是理论的进一步深化,有的是新的应用,有的则是为了扩大知识面。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学参考/ 胡英主编. —北京:高等教育出版社,
2003.6
ISBN 7-04-011902-1

Ⅰ.物... Ⅱ.胡... Ⅲ.物理化学-高等学校-教
学参考资料 Ⅳ.064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 043470 号

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总 机 010-82028899

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网 址 http://www.hep.edu.cn
http://www.hep.com.cn

经 销 新华书店北京发行所
印 刷

开 本 787×960 1/16
印 张 39.75
字 数 750 000

版 次 年 月第 版
印 次 年 月第 次印刷
定 价 40.90 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

策划编辑　刘啸天
责任编辑　应丽贞
封面设计　张　楠
责任绘图　叶汝强
版式设计　陆瑞红
责任校对　杨雪莲
责任印制

序

《物理化学参考》是在大学物理化学课程的基础上编写的一本参考书。本书是为学生和青年教师设计的,也服务于对物理化学有兴趣的青年研究人员和青年工程技术人员。全书共 53 个专题,大致按平衡篇、速率篇、结构篇、统计篇和扩展篇排序。

物理化学是化学科学的理论基础,它运用数学、物理学等基础科学的理论和实验方法,研究化学变化包括相变化和 pVT 变化中的平衡规律和速率规律,以及这些规律与物质微观结构的关系。它可分为三个层次。按《物理化学》教材的分章,宏观的层次有:物质的 pVT 关系和热性质、热力学定律和热力学基本方程、多组分系统的热力学,逸度和活度、相平衡、化学平衡、传递现象、化学动力学、各类反应的动力学等;从微观到宏观的层次有:独立子系统的统计热力学、相倚子系统的统计热力学、速率理论等;微观的层次有:量子力学基础、化学键和分子间力的理论、波谱原理等;还有扩展篇的界面现象、电解质溶液、电化学、胶体系统等。它们的内容十分丰富,每一章都可写出一些深浅不一的参考书。为什么现在以专题的形式来编写这本参考书呢?

回忆 20 世纪 50 年代刚做助教时,第一本阅读的参考书是 Glasstone S 的 Textbook of Physical Chemistry,它的内容广泛而深入,但相当篇幅与一般教材重复。以后就针对每一章来看参考书,读了数十本,理论基础和现象积累上有了提高,可以对付教学了。再进一步就是深入到某一领域进行科学研究,那个年代科研一般起步较晚。现在情况有了很大变化,从高年级学生开始就进行科研,这对于提高解决实际问题的能力,培养探索和创新精神,有很大好处。但是现在的年轻人很少能像过去那样看很多书来打基础了,他们虽在某一方面钻研较深,可也常有知识面较窄、基础不够宽广的弱点。这是一个时间分配上的矛盾。

为了解决这一矛盾,我们设计了这一通过专题来写参考书的办法。这些专题大致覆盖了物理化学各个重要部分,比起一般教材,每一专题或在理论的深度、或在事实的积累上都提高了一步,并力图与物理化学的当前学科发展接轨。通过学习,可以使学生的物理化学水平有一个较全面的提高。另一方面,每一专题后面都列有参考材料,为进一步钻研提供了条件。

全书安排大体如下:平衡篇首先介绍两个与新技术开发有关的内容,超临界流体和热声致冷;然后是热力学第二定律分析与有效能,有序能与无序能,量热学等基本原理;相平衡方面,进一步介绍多组分系统的相图和高压流体相图,理论方面相应讨论吉布斯 - 杜亥姆方程和稳定性原理。速率篇首先是一些与应用关系密切的专题,复杂反应动力学方程求解,处理复杂反应动力学的集总方法,酶催化反应,多相催化过程前沿;接着是动力学理论中的一些内容,氢 - 碘反应机理,化学振荡与混沌,过渡状态理论,单分子反应的理论;然后用三个专题介绍了化学动态学的新进展,包括分子内振动能的重新分配,态态反应的速率,过渡状态;再就是传递现象的一些问题,膜传递和生物膜传递;最后是不可逆过程热力学。结构篇从量子化学理论开始,讨论变分法与微扰法,哈特里 - 福克方法与密度泛函理论,自洽场方法,群论与分子对称性,光谱项,对于量子动力学则介绍波包作为入门;然后是与化学关系密切的一些专题,原子簇化学,分子间力,憎水效应,超分子化学;最后是波谱技术,核磁共振与电子顺磁共振。统计篇中的独立子系统方面,有原子晶体的热容;相倚子系统方面,进一步介绍系综原理,分布函数概论,维里方程的严格推导,统计力学的密度泛函理论;非平衡态统计力学方面,介绍稀薄流体的传递性质,布朗运动,时间相关函数,在对应状态原理的统计力学基础中,则既用平衡态统计力学方法,也用非平衡态统计力学方法;最后的连续介质力学概要,则是化学和化学工程共同关心的内容。扩展篇涉及电化学、界面和胶体,有化学电源,双电层和静电保护胶体,高分子保护胶体,瑞利散射,动态光散射,微乳液,敏感性水凝胶等。

在以上这些专题中,有的是理论的进一步深化,有的是新的应用,有的则是为了扩大知识面。在阐述理论时,将接触到一些数学方法,考虑到读者不同的背景,相应加一些注解。本书中提到的《物理化学》,则专指胡英主编,吕瑞东、刘国杰、叶汝强等编,高等教育出版社于 1999 年出版的《物理化学》第四版。

本书由华东理工大学胡英主编;叶汝强负责各项工作的具体落实,以及全书版面布局和图表设计;吕瑞东对整个书稿进行字斟句酌,提出修改润色意见。全书由天津大学、华南理工大学、石油大学、浙江大学、上海交通大学、青岛化工学院、陕西师范大学、西北轻工学院和华东理工大学等许多高校的教师分工执笔完成。有些重要专题由于种种原因未能选入,待今后增补。

编者

2003 年 4 月

目　　录

1	超临界流体	胡　英	1
2	热声致冷	胡　英	10
3	热力学第二定律分析与有效能	宋世谟,刘俊吉	20
4	有序能与无序能	宋世谟,刘俊吉	34
5	量热学	方文军	45
6	三组分系统的液固平衡相图	叶汝强	59
7	高压流体相图	胡　英	71
8	吉布斯 - 杜亥姆方程	胡　英	83
9	稳定性	胡　英	97
10	复杂反应的动力学方程	胡　英	109
11	处理复杂反应动力学的集总方法	胡　英	120
12	酶催化反应	张革新	134
13	多相催化过程前沿	郭士岭	147
14	氢 - 碘反应机理	高丕英,吕瑞东	153
15	化学振荡与混	胡　英	162
16	过渡状态理论	胡　英	173
17	单分子反应的理论	胡　英	185
18	化学动态学 I. 分子内振动能的重新分配	胡　英	198
19	化学动态学 II. 态态反应的速率	胡　英	212
20	化学动态学III. 过渡状态	胡　英	225
21	膜传递	胡　英	241
22	生物膜传递	胡　英	253

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

23	不可逆过程热力学	胡 英	262
24	变分法与微扰法	胡 英	276
25	哈特里 - 福克方法和密度泛函理论	胡 英	287
26	自洽场方法	张德聪	296
27	群论与分子对称性	张德聪	311
28	光谱项	张德聪	334
29	波包	胡 英	349
30	原子簇化学	胡 英	355
31	分子间力	胡 英	366
32	憎水效应	胡 英	379
33	超分子化学	胡 英	388
34	核磁共振	张 震	398
35	顺磁共振	张 震	414
36	核磁共振与电子顺磁共振波谱法	王国平	425
37	原子晶体的热容	史济斌	438
38	系综原理	蔡 钧	445
39	分布函数概论	蔡 钧	456
40	维里方程	蔡 钧	466
41	统计力学的密度泛函理论	胡 英	475
42	非平衡态统计力学,稀薄流体的传递性质	胡 英	483
43	布朗运动	胡 英	494
44	非平衡态统计力学,时间相关函数	胡 英	504
45	对应状态原理的统计力学基础	胡 英	513
46	连续介质力学概要	胡 英	523
47	化学电源	张亚利	538
48	双电层和静电稳定胶体	胡 英	559
49	高分子稳定胶体	胡 英	574
50	瑞利散射	杨百勤,吴肇亮	589

51　动态光散射　胡　英　601
52　微乳液　吴肇亮　611
53　敏感性水凝胶　房　喻,王　姗　617

1

超临界流体

华东理工大学化学系　胡　英

1.1　引言

气体和液体统称为流体,它们之间并无严格分界,一些约定俗成的术语,可参阅图 1-1。通常将低于临界温度 T_c 的分别称为蒸气和液体,前者可通过压缩变为液体。当温度高于 T_c,则将压力比临界压力 p_c 低的称为气体,它不能仅通过增压变为液体。对于温度高于 T_c、压力大于 p_c 的那部分,难以区分为气体或液体,只能称为流体;其中接近临界点 c 的称为超临界流体(supercritical fluid, SCF);也可以将所有 $T > T_c$, $p > p_c$ 的都称为超临界流体。

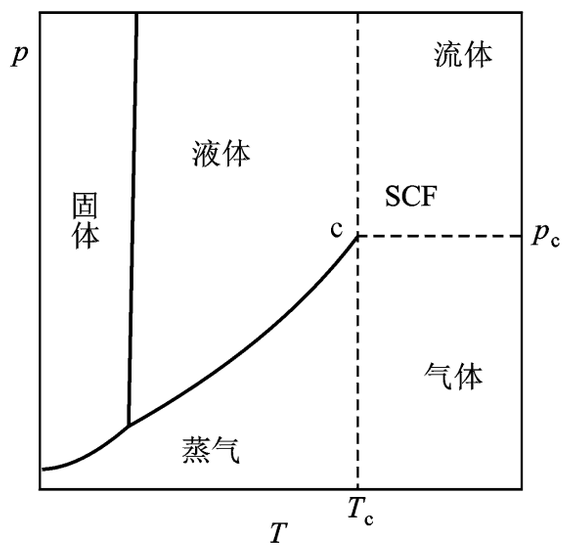

图 1-1　超临界流体(SCF)

第一次报道 SCF 有特殊性质是在 1879 年, Hanny J B 和 Hogarth J 发现

SCF 乙醇有溶解固体无机盐类的能力，当 $T > T_c$(516.3 K)时，增压能使氯化钴、碘化钾、溴化钾等溶解，减压后又能像雪花一样析出。那时，虽然安德鲁斯(1869)已进行了 CO_2 液化和临界点的研究，但由于临界现象并未被完全理解和接受，这一重要发现还在学术界引起了很大争议，例如 Ramsay W 认为，它只是普通的固体在热的液体中溶解而已。此后，由于 Villard P(1896)，Büchner E G(1906)和 Prins A(1915)等的工作，特别是发现萘能够在 SCF CO_2 和 SCF 乙烷中溶解，SCF 的特性逐渐得到公认。20 世纪 40 年代后期开始，Delft 大学的 Scheffer F E C 和他的同事们对萘在 SCF 中溶解的相行为进行了系统的测定。从那时起，这方面的学术研究一直非常活跃，大量的二元、三元高压相图和溶解度数据出现在文献上，SCF 的传递性质也有相当数量的报道。

在工业应用方面，虽然常常提到 30 年代的丙烷脱沥青和 70 年代的丁烷或戊烷脱沥青，后者称为 ROSE 过程(residuum oil supercritical extraction)，以及 50 年代的 SOLEXOL 过程，它利用丙烷进行食物油精制和从鱼油中提取维生素 A。但严格地说，它们都是利用液体烃类的溶解特性，并非 SCF 技术。80 年代以后，德国建立了用 SCF CO_2 从咖啡豆中脱除咖啡因的工厂，在法国和英国相继建立了用 SCF CO_2 萃取啤酒花的工厂，可以说是超临界流体萃取(简称超临界萃取，SCF extraction，SCFE)技术取得成功的开始。SCFE 在高附加值、热敏的和难分离的物质的回收，以及微量杂质的脱除方面已经显示了它的优越性。应该指出，超临界流体技术并不限于萃取，在材料制造、生物工程以及超临化学反应等方面，又开拓出许多新的应用领域。

1.2　超临界流体的特性

SCF 特殊的溶解能力可以粗略地归因于它具有类似于液体的密度，而它的传递性质如粘度和扩散系数等却类似于气体，此外，零表面张力使它有利于渗入多孔性物质之中。

图 1-2 是流体的对比密度 ρ_r(ρ/ρ_c)随对比压力 p_r 的变化，图中画出的是等对比温度(T_r)线。由图可见，当 $T_r > 1$ 时，在临界点 c 附近密度随压力升高急剧增大，近于液体的数值。图 1-3 是萘在 SCF 乙

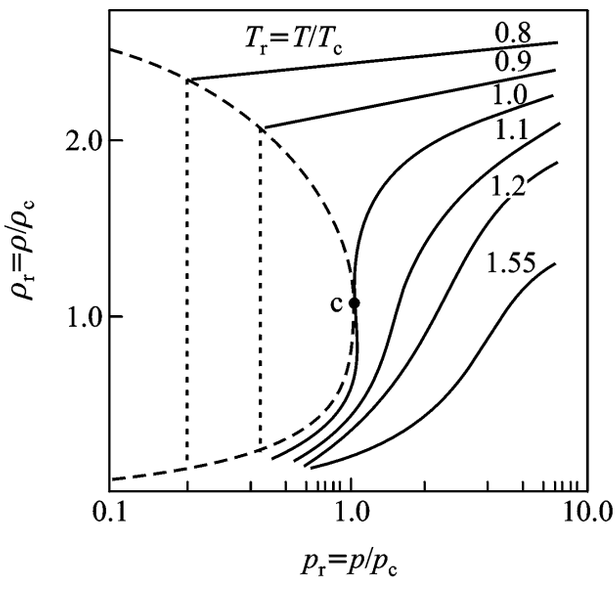

图 1-2　流体的对比密度图

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

烯中的溶解度,乙烯的 $T_c = 283.1\ K$, $p_c = 5.12\ MPa$,两条等温线分别是 12 ℃($T_r = 1.01$)和 35 ℃($T_r = 1.09$),由图可见,在 $p_r > 1$ 时,萘在 SCF 乙烯中的摩尔分数 y_2 随压力升高快速增加,至 $p_r > 3$ 时可增加好几个数量级。

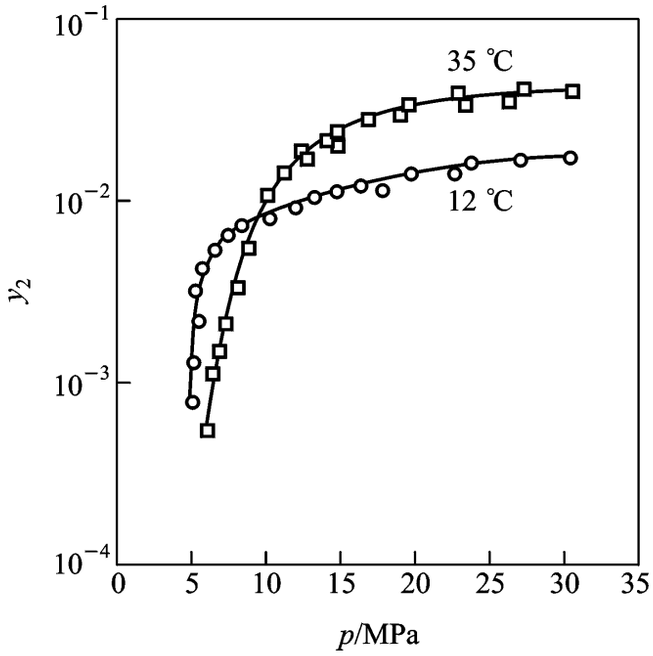

图 1-3 萘(2)在 SCF 乙烯(1)中的溶解度

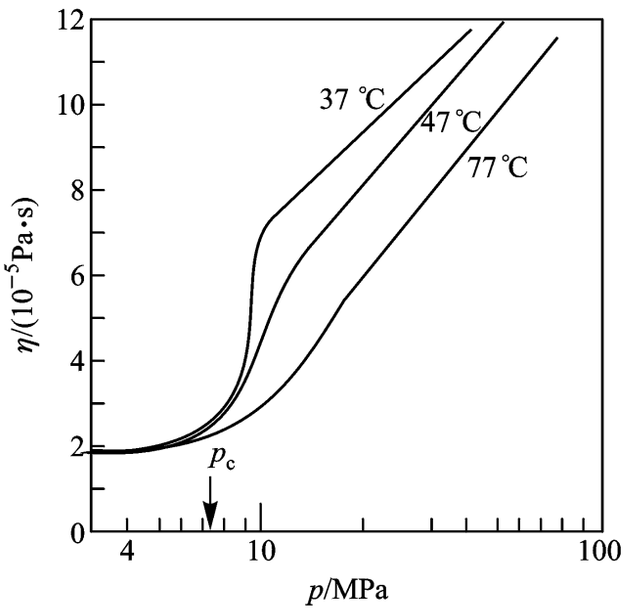

图 1-4 CO_2 的粘度

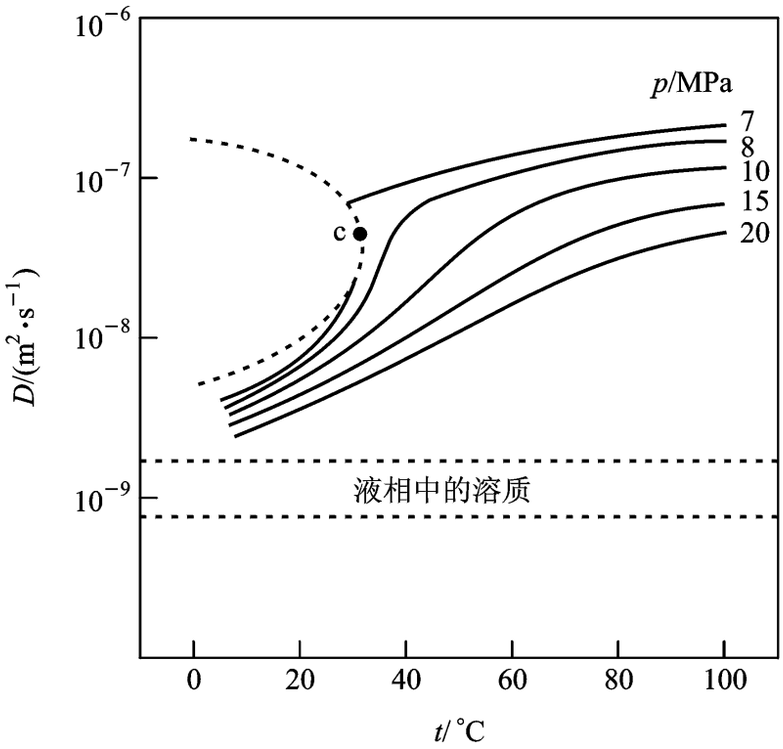

图 1-5 CO_2 的自扩散系数

图 1-4 是 CO_2 的粘度。CO_2 的 $T_c = 304.2\ K$, $p_c = 7.39\ MPa$,由图中 37 ℃($T_r = 1.02$),47 ℃($T_r = 1.05$) 和 77 ℃($T_r = 1.15$)三条等温线可见,当 p

> p_c 时,虽然粘度随压力升高而增加,但仍为 10^{-5} Pa·s 的数量级,而液体的粘度通常为 10^{-3} Pa·s 的数量级。流体的普遍化粘度图见《物理化学》1.6.3 对应状态原理的图 1-16。图 1-5 是 CO_2 的自扩散系数,在超临界区域,它的数值比液相中溶质的扩散系数(~10^{-9} $m^2 \cdot s^{-1}$)大得多,溶质在 SCF 中扩散系数与 SCF 的自扩散系数有大致相同的数量级。

1.3　超临界萃取

SCF 的上述特性,首先被用来开发一种新技术,称为超临界萃取(SCFE)。图 1-6 是 SCFE 的流程简图。设在萃取塔中充以 50∶50 的萘和炭粉的混合物,现利用 SCF CO_2 将萘萃取出来。图 1-7 画的是萘(2)在 SCF CO_2(1)中的溶解度,以质量分数 w_2 表示,可作为参照。图中点①为 30 MPa 和 55 ℃,即为萃取塔中的状态,此时 w_2 = 0.15,大量萘溶解于 SCF CO_2 中。离开萃取塔后,经由减压阀节流膨胀(参见《物理化学》2.9 焦耳-汤姆逊效应)至点②,变为 9 MPa 和 36 ℃, w_2 降至 0.025,为分离塔中的状态,此时由于溶解度减小萘大量析出。

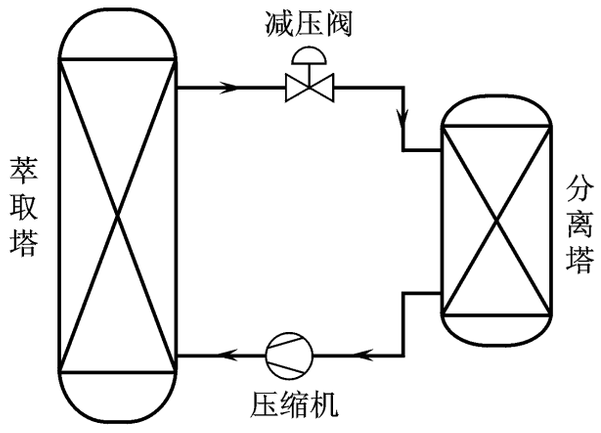

图 1-6　超临界萃取流程简图

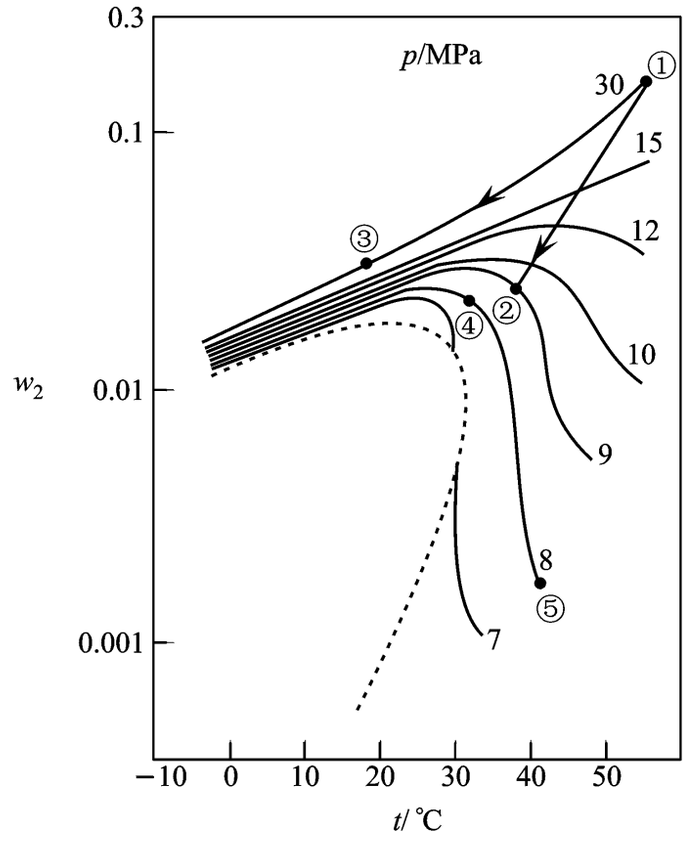

图 1-7　萘在 SCF CO_2 中的溶解度
(虚线是 CO_2 的饱和蒸气与饱和液体)

剩下的 CO_2 又经压缩机增压至 30 MPa 和 55 ℃重新进入萃取塔。图 1-7 中还画出其他操作流程,例如由点①经由恒压降温至点③,此时温度为 20 ℃, w_2 = 0.036,也能使萘析出;又如在低压下操作,在 8 MPa 下,由点④的 32 ℃升温至点⑤的 40 ℃,溶解度也降低了。但后述两个过程的换热器中由于萘的析出,将使传热效率显著下降。如果不用 SCFE,用加热的方法使萘升华而分离,计算表明,能耗将增加一倍。

SCFE 的实例有:从咖啡豆中脱除咖啡因;茶叶中脱除茶碱;烟草中脱除尼古丁;蛋黄中提取胆固醇;啤酒花中提取蛇麻酮;辣椒中提取辣椒色素;鱼油中提取 DHA 和 EPA;发酵液中提取 β-胡萝卜素;植物籽中萃取植物油和分离蛋白质等。萃取剂多用 CO_2、乙烯、丙烯、丙烷等。许多时候还添加少量携带剂(entrainer),也称夹带剂或共溶剂(cosolvent),能明显提高溶解度或选择性。例如 SCF CO_2 中添加 1%～5%甲醇,吖啶的溶解度增加好几倍,吖啶与蒽分离的选择性也成倍增加。又如添加 1%乙醇,SCF CO_2 中 β-胡萝卜素的溶解度增加 2～5 倍。

1.4 超临界萃取的热力学

1. 增强因子

当固体物质(2)与 SCF(1)接触达到相平衡时,如果 SCF 在固相中的溶解度可忽略,按相平衡条件,《物理化学》的式(3-61),有

$$\mu_2^S(T,p)=\mu_2^F(T,p,y_2) \tag{1-1}$$

式中上标 S 和 F 分别代表固相和流体相,y_2 是 SCF 中组分 2 的摩尔分数。如化学势用逸度表示,按《物理化学》的式(3-75),$\mu_i=\mu_i^{\ominus}(g)+RT\ln(f_i/p^{\ominus})$,可以写出

$$f_2^{*S}(T,p)=f_2^F(T,p,y_2) \tag{1-2}$$

对于纯固体 2,饱和蒸气压为 p_2^{*S},系统压力则为 p。按《物理化学》的式(3-68),$(\partial\mu_i/\partial p)_{T,x}=V_i$,$V_i$ 为偏摩尔体积,可得

$$\left(\frac{\mu_2^S}{p}\right)_T=RT\left(\frac{\ln f_2^{*S}/p^{\ominus}}{p}\right)_T=V_2^{*S} \tag{1-3}$$

式中 V_2^{*S} 为纯固体 2 的摩尔体积,它随压力变化很小,可看作常数。积分上式,得

$$f_2^{*S}(T,p)=f_2^{*S}(T,p_2^{*S})\exp\int_{p_2^{*S}}^{p}V_2^{*S}/RT\,dp$$

$$=p_2^{*S}\,{}_2^{*}\exp\int_{p_2^{*S}}^{p}V_2^{*S}/RT\,dp \qquad (1-4)$$

式中 ${}_2^{*}$ 是压力为 p_2^{*S} 时饱和蒸气的逸度因子。

对于 SCF,可直接写出

$$f_2^{F}(T,p,y_2)=py_2\,{}_2^{F} \qquad (1-5)$$

式中 ${}_2^{F}$ 是流体相中组分 2 的逸度因子。

将式 (1-4) 和式(1-5) 代入式 (1-2),可得

$$y_2=\frac{p_2^{*S}}{p}\,\frac{{}_2^{*}}{{}_2^{F}}\exp\int_{p_2^{*S}}^{p}\frac{V_2^{*S}}{RT}dp=\frac{p_2^{*S}}{p}E \qquad (1-6)$$

式中 E 称为增强因子(enhancement factor),按下式定义,并按式右进行理论估算,

$$E\overset{\text{def}}{=}\frac{py_2}{p_2^{*S}}=\frac{{}_2^{*}}{{}_2^{F}}\exp\int_{p_2^{*S}}^{p}\frac{V_2^{*S}}{RT}dp \qquad (1-7)$$

由 E 的定义可见,由于 p_2^{*S}/p 可看作组分 2 在压力为 p 的理想气体中的溶解度,即摩尔分数 y_2^{id},因此, $E=y_2/y_2^{id}$, E 直接度量由于 SCF 的非理想性而使溶解能力增强的程度。由式(1-7)右侧可看出各种因素对 E 的影响。一般来说, p_2^{*S} 很小, ${}_2^{*}$ 很接近于 1;exp 项也不大,当 p 为 10 MPa 时,还不到 2;因此,对 E 影响最大的是 ${}_2^{F}$。由于 SCF 中溶质与溶剂强烈地相互作用,使溶质 2 在 SCF 中的逸度因子 ${}_2^{F}$ 很小, E 可高达 $10^4\sim10^9$。

2　压力对溶解度的影响

前已提及 $(\mu_i/p)_{T,y}=V_i$,按 $\mu_i=\mu_i^{\text{砚}}(g)+RT\ln(f_i/p^{\text{砚}})$,可得

$$\ln(f_i/p^{\text{砚}})/p\,{}_{T,y}=V_i/RT \qquad (1-8)$$

以式 (1-5) 代入,得

$$\frac{\ln f_2^{F}/p^{\text{砚}}}{p}_{T,y}=\frac{\ln\,{}_2^{F}}{p}_{T,y}+\frac{1}{p}=\frac{V_2}{RT} \qquad (1-9)$$

为了讨论压力对溶解度的影响,将式(1-6)的 y_2 取对数后对 p 求偏导数,式中 ${}_2^{*}$ 是压力为 p_2^{*S} 的饱和蒸气的逸度因子,与压力 p 无关,得

$$\left(\frac{\partial \ln y_2}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{p} - \left(\frac{\partial \ln \varphi_2^F}{\partial p}\right)_T + \frac{V_2^{*S}}{RT} \tag{1-10}$$

注意式中 $\left(\partial \ln \varphi_2^F/\partial p\right)_T$ 的下标是 T,与式(1-9)中的下标 T,y 不同,它们间有下列关系:

$$\left(\frac{\partial \ln \varphi_2^F}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \varphi_2^F}{\partial p}\right)_{T,y} + \left(\frac{\partial \ln \varphi_2^F}{\partial \ln y_2}\right)_T \left(\frac{\partial \ln y_2}{\partial p}\right)_T \tag{1-11}$$

以式(1-9)和式(1-11)代入式(1-10),得

$$\left(\frac{\partial \ln y_2}{\partial p}\right)_T = \frac{V_2^{*S} - V_2}{RT}\left[1 + \left(\frac{\partial \ln \varphi_2^F}{\partial \ln y_2}\right)_T\right]^{-1} \tag{1-12}$$

由此式可以讨论压力对溶解度的影响。通常 $\left(\partial \ln \varphi_2^F/\partial \ln y_2\right)_T$ 是一个绝对值比 1 小得多的负值,因而讨论时可主要考虑 V_2^{*S} 和 V_2 的作用。

图 1-8 是实测的萘在 SCF 乙烯中的无限稀释偏摩尔体积 V_2^{∞},它虽然不是偏摩尔体积 V_2,由于溶质浓度较小,可以认为 V_2 有大体类似的规律。由图可见,V_2^{∞} 随密度增大(压力增大),在临界点附近为一个很大的负值,说明此时溶质与溶剂有极强的相互作用,溶剂分子聚集在溶质分子周围,形成有较紧密结构的集团或缔合体(cluster)。当压力继续升高时,V_2^{∞} 增大,趋于高压流体的正值(比高压液体的相应数值稍大)。图 1-9 画出萘在 SCF 乙烯中在较大压力范围内溶解度的变化,图 1-3 相当于其中的一部分。下面即按式(1-12)进行讨论。

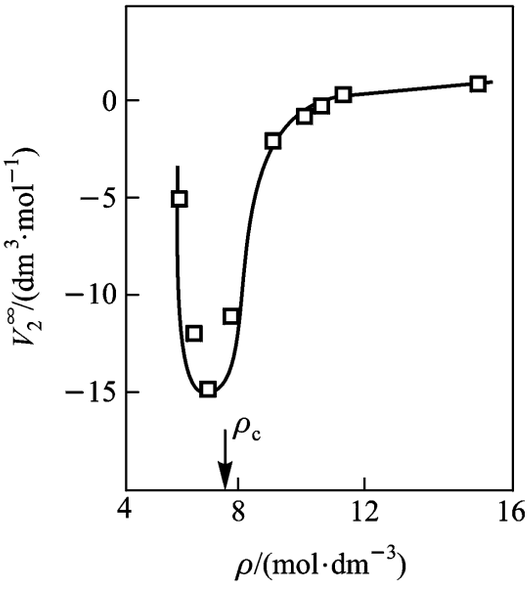

图 1-8 萘在 SCF 乙烯中的无限稀释偏摩尔体积

(1) 当压力很低时,流体接近理想气体,$V_2 \approx RT/p$,$V_2 \approx V_2^{*S}$,因此随 p 增大,y_2 很快下降。当温度降低,p_2^{*S} 减小,按式(1-6),y_2 也减小,这就是 12 ℃线低于 35 ℃线的原因。

(2) 随着压力升高,V_2 减小,当 $V_2 = V_2^{*S}$,y_2 达极小值。

(3) 当压力升高至临界点附近,V_2 为很大的负值,y_2 随 p 升高而急剧上升。

(4) 随着压力进一步升高,V_2 重新增大,当 V_2 重新等于 V_2^{*S},y_2 达极大值。

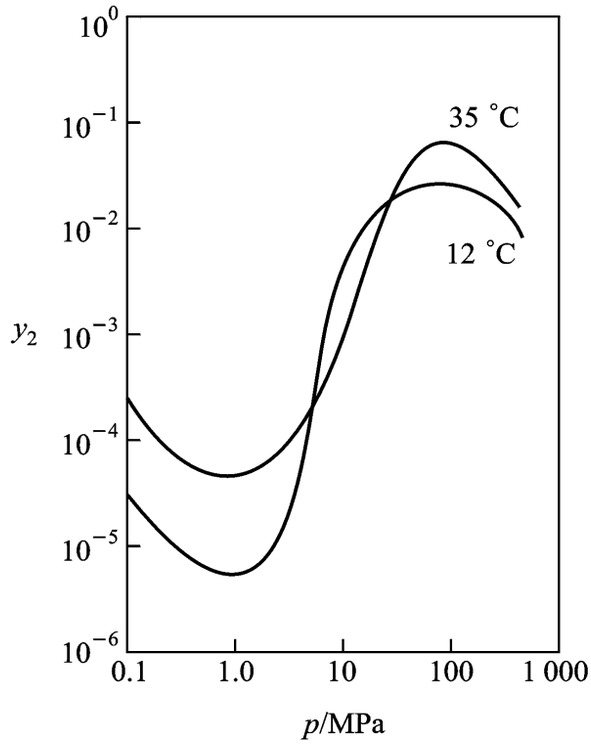

图 1-9 萘在 SCF 乙烯中溶解度随温度压力的变化

(5) 越过极大值后,由于 $V_2 > V_2^{*S}$, y_2 随 p 升高又重新下降。并且由于和(1)同样的原因,12 ℃线又重新低于 35 ℃线。在极小极大之间,12 ℃线和 35 ℃线的位置有所交叠。

应该指出,上述讨论都是针对用 SCF 萃取固体物质而言。如果是萃取液体物质中的组分,由于 SCF 也可能溶解于液相中,应该按《物理化学》4.8.2 液液平衡的原则进行研究。

1.5 其他超临界流体技术

除了 SCFE 外,还有其他应用,简要列举于下:

1. 超细颗粒的制备

将溶有颗粒材料的 SCF 迅速降低压力,可产生很高的过饱和度,因而使粒径很小的超细微粒大量析出。已经形成了两种技术:一是超临界溶液快速膨胀 RESS(rapid expansion of supercritical solution),SCF 有 CO_2、乙烯、丙烯、戊烷、CHF_3、乙醇和水等,物料广泛涉及聚合物、无机材料、生物物质、药物、染料和催化剂等;二是气体反溶剂结晶 GAS(gas anti_solvent crystallization),它使高压气体溶入含有溶质的溶液相中,气体起到反溶剂作用,使溶剂发生膨胀,溶解能力急剧下降,导致超细颗粒析出。GAS 法首先应用于炸药微粒的制备,以后又扩展至有机物、聚合物、生化药物、酶和天然产物以至食品。

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com