

和污染指数测定,对749种常见的微型生物种类进行分类描述,附有详图,并建立了检索软件。此书获1992年全国优秀科技图书奖二等奖,1994年中国科学院科技进步奖二等奖。

本项目系国家自然科学基金资助的面上项目“微型生物监测方法的标准化”(No.38670594)。项目完成成果转化全过程。

PFU法作为生物监测的一种新方法在国内外都是首次。对此人们自然会提出一些疑问,主要有:(1)在目前,PFU法是否是比较好的生物监测方法?(2)PFU法是否适用于监测所有的工业废水?(3)PFU法监测参数与化学监测参数能否在统计学上证明有相关性?(4)PFU法室内毒性试验能否正确预报毒物安全浓度?(5)PFU群落内的原生动物种类组成是随意的,还是有规律的?对于这5个问题的答复是肯定的,我们在国内外发表的30余篇论文和两本专著中可以获得满意的答复。

MICROBIAL MONITORING OF WATER POLLUTION

Shen Yunfen Gu Manru Feng Weisong Zhang Zongshe
Shi Zhixin Wei Yinxin

(*Institute of Hydrobiology, CAS, Wuhan 430072*)

Key words biomonitoring of water pollution, microbial community monitoring, PFU method, water quality, national standard

物质的蒸汽压

项红卫

(清华大学热能工程系,北京100084)

[关键词] 临界重整化群理论, 临界参数, 临界幂定律, 汽液相平衡, 蒸汽压

热物理学一直是物理学的非常重要的分支。随着1869年临界点的发现,显示出了理想气体模型的局限。为解释这一重要物理现象,理论物理学家van der Waals于1873年提出了van der Waals模型,这标志了平均场理论的首次引入。然而,随着实验技术的提高,发现了平均场理论给出的临界指数与实验结果相矛盾。随后引入了与实验一致的普适性与标度假定这两个突破了平均场理论框架的物理概念。这导致了理论物理学家Wilson于1972年提出了临界重整化群理论。目前,基于临界重整化群理论用简单普适的物理数学方法跨接描述流体的经典热力规律与奇异性物理规律,已为国际热物理界所关注。作者在读博士学位期间,于国内

本文于1996年10月3日收到。

率先开展了此学术方向的较为系统的研究,在对蒸汽压的研究上已取得了突破性进展。本文将介绍所取得的结果。

蒸汽压是物质非常重要的物理化学性质之一,它描述了压力与温度在汽液共存曲线上的物理规律。蒸汽压方程对状态方程的确定,一阶和二阶汽液相变物理规律的研究,物质的热力学性质表的获得,汽液两相的焓熵的计算,两组分或多组分体系的汽液相平衡的评价,等都是必需的。工程上,它在热物理、热化学及热力学、石油化工、提纯萃取、冶金材料科学等领域都有广泛的应用。一个多世纪以来,已经积累了常用物质的可靠蒸汽压数据,这需要用简单方程予以关联以便连续计算。对于新物质,则更需要用尽量少的实验信息进行较为准确的预测。因此,该学术方向也就自然成为国际上的重要研究课题。

自从1834年Clapeyron始至今,每年都有数百篇论文涉及到蒸汽压。1888年,Antoine提出的、之后被命名的Antoine方程,只能适用于三相点至正常沸点的这一有限的低压区,不能适用于正常沸点至临界点的高压区。自Antoine方程提出至今,虽有许多蒸汽压方程发表,然而这些方程不能准确描述蒸汽压曲线,或者需要较多的系数。作为博士学位论文的一部分,作者建立的新蒸汽压方程,符合临界重整化群理论并跨接了临界点与三相点之间的高压和低压区;虽仅有3个系数但其性能远远超出了具有相同系数个数的Antoine方程,否定了Waring于1954年指出的描述整个区域蒸汽压需要4个系数的结论,提出了具有如下物理数学特点和优越性的新蒸汽压方程:

- (1) 符合临界重整化群理论和具有简单合理的物理形式;
- (2) 在整个蒸汽压曲线上高精度重现蒸汽压数据并且仅有3个系数和两个指数;
- (3) 具有明显的物理特点。两个指数是普适的,其中一个指数是符合临界重整化群理论的1.89;另一个指数是5.67,为前一指数的3倍。三个系数中的一个系数是Riedel常数,其余两个系数也具有规律性;
- (4) 克服了以前蒸汽压方程的经验性的缺陷,具有良好的预测能力,能准确地从正常沸点附近的中温区的实验数据确定得到的系数,分别预测远至临界点及三相点的蒸汽压以及预测未知的临界参数;
- (5) 具有很好的普适性,能够适用于简单流体、量子流体、非极性流体、极性流体、氢键流体和缔合流体等各类流体。

新蒸汽压方程如下:

$$\ln p_r = (a_0 + a_1 \tau^{1.89} + a_2 \tau^{5.67}) \ln T_r$$

上式中,对比压力 $p_r = p/p_c$, p 是压力 (MPa), p_c 临界压力 (MPa), $\tau = 1 - T_r$, 对比温度 $T_r = T/T_c$, T 是温度 (K), T_c 临界温度。第二项 τ 的指数 1.89 是根据临界重整化群理论确定的普适临界指数,第三项 τ 的指数 5.67 是 1.89 的 3 倍,对各类物质也是普适的。方程中的系数 a_0 是 Riedel 常数,另两个系数也表现出良好的规律性。

通常,物质蒸汽压在正常沸点附近测量较多,由于测试手段的相对困难,低温区和高温区则很少测量,因之,希望能利用方程可靠外推以获得低温区和高温区的蒸汽压。这就要求方程具有良好的外推和预测能力。在这方面,新方程的能力也非常优异。无论在物理意义还是在简单和高精度等应用上,该方程都显著优于目前国际上普遍使用的 Antoine 方程和具有 4 个系数的 Wagner 方程,文献 1 和 2 对其性能进行了较为详细的计算和检验。

下面以水的蒸汽压为例,说明新蒸汽压方程计算的高精度和外推能力的优异。水的应用非常广泛并且已有公认的标准数据。水是极性氢键缔合物,对于这种复杂流体,新方程也能优异地计算其整个区域的蒸汽压。对水从三相点温度 273.16K 至临界点温度 647.1K 的整个区域,新方程的计算值与国际水蒸汽协会最新公布的 1985 国际水蒸汽性质骨架表的标准数据的总体平均均方根偏差仅为 0.028%,这在实验数据的允差范围之内。新方程外推计算水的正常沸点以下蒸汽压的结果,即正常沸点以下数据没有参加系数的确定,总体平均均方根偏差仅为 0.057%,这表明了新方程能优异外推计算正常沸点以下的蒸汽压。同样地,外推计算正常沸点以上的蒸汽压的平均均方根偏差也仅为 0.063%。所有这些都表明了新蒸汽压方程在计算和预测水的蒸汽压规律上是高精度的和优异的。文献 1 和 2 曾对各种不同类物质进行了计算和检验,取得了和水同样优越的结果。

广泛应用的近千种物质大多仅有有限范围的实验数据,鉴于新方程的特点,从有限范围实验数据确定得到的新蒸汽压方程系数可用于计算和预测整个区域的蒸汽压。作者进一步将出版近千种常用物质的新蒸汽压方程的专著,以便科学界和工程界应用。

新方程在《Int. J. Thermophys.》(国际热物理学杂志)(1994, 15, 711—727)上发表后,得到了国际和国内的公认。被科学引文索引 SCI 和工程索引 EI 等检索工具收录,已逐渐被国内外引用。在与作者的信件来往中,国际著名热物理学家美国 NIST 的 Levelt Sengers 博士, California 大学伯克利分校物理化学 Pitzer 教授和 Prausnitz 教授, Delaware 大学 Sandler 教授,英国 IUPAC (国际纯粹和应用化学联合会) Wakeham 教授等都对该成果给予了肯定,认为在理论和应用上新方程都优于 Antoine 方程和 Wagner 型方程,赞誉作者在该方面取得了很好的成就。国内著名热物理学专家清华大学热能系王补宣院士,清华大学化学工程系童景山教授和高光华教授,北京化工大学机械系李斯特教授,哈尔滨工业大学能源学院严家禄教授,天津大学热能系吕灿仁教授、马一太教授和王怀信教授都认为该成果已达到国际先进水平,该新方程将以其简单、精确以及很好的外推性和通用性而被广泛采用。

参 考 文 献

- [1] 项红卫. 流体的新蒸汽压方程和新跨越状态方程. 西安交通大学博士学位论文, 1995.
[2] Xiang H W, Tan L C. A new vapor-pressure equation. *International Journal of Thermophysics*, 1994, 15 (4): 711—727.

THE VAPOUR PRESSURES OF SUBSTANCES

Xiang Hongwei

(Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Key words renormalization-group theory of critical phenomena, critical parameters, critical power law, vapor-liquid equilibrium, vapour pressure