

流体分子理论及性质

哈尔滨理工大学编

序

过去由于基础科学的发展还不太成熟,计算机技术也还不够完善,长时期以来对许多无机和有机物质的物理和化学性质,主要是依赖实验测定。这不仅要花费巨大的人力和物力,而且还要花费很多时间才能得到实验数据。但是,工程上用的各种物质和材料,多数不是纯组分而是混合物。例如:各类固体火箭推进剂和液体火箭推进剂及其燃烧产物;各类无机和有机粘结剂等。要测量混合物的理化性质,设备上和技术上就更加复杂和困难了。然而,取得满足实验要求精度的测试仪器和设备是来之不易的,这取决于社会的技术进步和投入大量的物力和人力。即使如此,仍然不可避免地要带来种种测试误差。目前,由于量子力学,统计力学和分子运动理论的发展渐趋成熟,计算机的广泛应用,计算技术发展迅速,使得很多无机和有机物质及其混合物的物理、化学性质,诸如流体的比热容,自由焓、生成自由焓、生成热、燃烧热、气化焓、蒸气压、表面张力、粘度、导热系数和扩散系数等等理化性能数据,可以期望用理论计算方法取得,而不再完全依赖实验手段了。哈尔滨工程大学组织编写这本《流体分子理论及性质》是很好的举措。该书既有严密的理论依据,又有工程上实用的计算方法,应该说本书在国内是一本不可多得的学术著作。我希望本书的出版对动力工程、化学工程、工程热物理等专业的工程技术人员和研究工作者能起到“良师益友”的作用。

中国科学院 院士
国际宇航科学院 院士

任新民

1994年10月28日

前 言

在液体或固体火箭发动机, 航空喷气发动机燃烧室和喷管的设计中, 必须知道燃烧产物(多组分混合气体)的输运性质和热物理性质, 才能进行比较准确的传热冷却计算和烧蚀计算; 在化工装置的设计中, 工质的平衡物性也是必不可少的。近年来, 随着测试技术的进步, 已经能够测量许多种物质的物性数据。但是, 许多工业部门要处理的物质多数是混合物而不是纯物质, 并且各种混合物的组合数有无限之多。为了获取混合物精确的物性数据, 不仅测量设备要花费大量的费用, 而且需要相当熟练的技术; 对有些参数在某些领域内目前还无法测量, 例如: 火箭发动机燃烧室内、温度在 3 000 K 以上的几十种成分的高温燃气; 反回式卫星头部、航天飞机鼻锥体附面层内的气体的物性数据, 现在都很难测量。因此, 就有必要利用尽量少的数据来推算工程设计上所需要的, 范围很广的各种混合物的物性数据, 如有可能, 最好的办法就是仅仅根据混合物各组分(纯物质)的物性数据来进行推算。所以, 物性数据的关联及计算方法, 在工程的物性关系研究中占有很重要的地位。

弄清物质性质最基本的方法是从构成大千世界的分子或原子的特性着手, 因为, 任何物质的性质都是由构成该物质的原子或分子的性质所决定的。

本书从分子水平的微观观点出发, 用统计热力学的方法详细阐述了平衡物性和输运物性计算中的基础理论及各种计算方法。本书附录列出了 618 种化合物的理化性质, 约有 14 000 个宝贵的实验数据。书中还结合工程实际列举了许多有实用价值的例题。因为量子力学是统计热力学的基础, 所以本书内也做了简明的介绍。统计热力学和分子运动论通过配分函数把构成物质的分子排列以及分子间的相互作用力与物质的宏观性质联系起来。所以, 要从分子的性质来弄清物质的性质, 必须以统计热力学为基础。

本书以工程计算方法为目的, 将尽可能地介绍严格的工程计算方法的理论基础, 显然, 计算方法的基础是统计热力学。关于统计热力学的基础知识, 过去已有许多著作, 故本书只作扼要的最低限度的介绍。现在还不能用严格解配分函数来求出具有相互作用力的分子所组成的物质的热力学性质, 因而不得不采用一些经验的(或近似的)方法。随着理论的发展, 将会逐步消除经验的因素, 人们就可能从有关分子间作用力的共同信息来计算平衡物性和输运物性, 这将是科学技术工作者所期待的。

全书共十四章可概括为三大部分: 第一部分(前三章)是介绍理论知识; 第二部分(四至十章)是平衡物性的理论及计算方法; 第三部分(十一至十四章)是讨论输运物性的理论及计算方法。

本书的第一至第三章由刘顺隆撰写, 第四章、五章和第七章由杨曜根撰写, 第六章、第八章和第十三章由夏允庆撰写, 第十一、十二和第十四章由万俊华撰写, 第九章、第十章由林惠兰撰写, 全书最后由万俊华统一审核定稿。

作者参考了国际和国内许多名著, 也结合了我们三十多年的研究成果和教学经验, 本

书既有严密的理论基础，又有结合工程实际的计算方法，并有大量的工程应用实例。

本书引用了国内外许多作者的著作和论文，在此仅致谢忱。

限于我们的水平，流漏不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

作者

1994 年 6 月

主要符号表

拉丁文字母

A	自由能; 面积
a	热扩散系数; 活度
B	第二维里系数
C	第三维里系数; 浓度; 常数
C_1	光速
C_p	定压比热容
C_v	定容比热容
C_p°	理想气体定压比热容
D	扩散系数; 第四维里系数; 直径
D_{11}	自扩散系数
D_{12}	互扩散系数
E	能量; 黑体辐射力
E_e	电子能量
E_λ	单色辐射力
e	能量; 电子电荷
F	力; 分子间作用力; 自由度
f	逸度; 分布函数
$\hat{f}_i$	混合物中组分 i 的逸度; 溶液中组分 i 的逸度
G	自由焓
$\Delta G^\circ(T)$	在温度 T 时标准自由焓变化
ΔG_f°	在温度 T 和 101325Pa 时, 标准生成自由焓变化
g	重力加速度; 简并度; 径向分布函数
H	焓; 哈密顿函数
ΔH°	标准生成热
$\Delta H^\circ(T)$	在温度 T 时标准焓
ΔH_c°	在 298K 时标准燃烧热
h	普朗克常数
$\hbar = h/2\pi$	普朗克常数
J	分子扩散通量;
J	贝塞耳函数
K	化学平衡常数; 波数

K_i	分布系数, 相平衡的 $K_i = y_i/x_i$
k	玻尔兹曼常数
k_{ij} 、 k_{ij}'	二元相互作用参数
k_{ij}^* 、 $\bar{k}_{ij}$	二元相互作用参数
l	分子平均自由程
M	分子量; 摩尔数; 马赫数
m	质量; 分子质量; 分子量
m_0	静止质量
N	分子总数; 粒子数
N_A	阿佛伽德罗 (Avogadro) 常数
N_i	物质 i 的分子数
n	分子浓度 (分子数密度); 分子数
n_i	组分 i 的摩尔数
P	压力
P_c	临界压力
P_r	对比压力, $P_r = P/P_c$
P_v	蒸气压
P_i	组分 i 的分压
$P^{(N)}$	几率密度
$\mathcal{D}^{(N)}$	几率密度矩阵
Q	热量; 四极矩; 总散射截面
q	微元散射截面
R	通用气体常数
R_m	单位质量的气体常数
S°	在 T 和 101325Pa 时的绝对熵
$\Delta S^\circ(T)$	在温度 T 时标准熵变化
ΔS_i°	在 T 和 101325Pa 时的标准生成熵
T	绝对温度
T_c	临界温度
T_r	对比温度, $T_r = T/T_c$
T_b	在 101325Pa 时的标准沸点温度
T_0	环境温度
t	温度 ($^\circ\text{C}$); 时间
U	内能
u	速度; x 方向分速度
u_λ	能谱密度
V	体积

V_c	临界体积
V_r	对比体积, $V_r = V/V_c$
v	速度; y 方向分速度
W	功
w	Z 方向分速度
X	摩尔分数
x_i	组分 i 的液相摩尔分数
Y	质量分数; 浓度百分数
y_i	气相或蒸气相中组分 i 的摩尔分数
Z	压缩因子; 碰撞次数
Z_c	临界压缩因子, $Z_c = P_c V_c / RT_c$
Z^{Gr}	巨配分函数

希腊文字母

α	极化率; 系数
β	体积膨胀系数; 系数
γ	比热比, $\gamma = C_p / C_v$
γ_i	活度系数
Δ	表示某一差值; 终始差值
δ	初相位; δ 函数; 常数
δ_{ij}	克罗纳克符号
ϵ	最小能量
$\bar{\epsilon}$	平均能量
κ	等温压缩系数; 系数
λ	导热系数; 波长
μ	动力粘度 (粘性系数); 化学势
μ_p	偶极矩
μ_{pr}	约化偶极矩
ν	运动粘度; 振子频率
ρ	密度; 量子数
ρ_c	临界密度
ρ_r	对比密度, $\rho_r = \rho / \rho_c$
σ	分子直径; 表面张力
τ	剪切力; 切应力
φ	势能函数
φ_i	组分 i 的逸度系数
Φ	体积分数
χ	散射角

Ψ	波函数
ψ	波函数；系数
Ω	碰撞积分
ω	偏心因子
上角标	
$^{\circ}$	表示标准状态；理想气体状态
R	表示参考（或基准）流体
SL	表示饱和液体
SV	表示饱和气体
下角标	
b	表示标准沸点
C	表示临界状态
L（或l）	表示液体
SL	表示饱和液体
SV	表示饱和气体
m	表示混合物
VP	表示蒸气压
V（或v）	表示蒸气或蒸气相

目 录

第一章 量子力学	1
§ 1.1 量子理论基础	1
1.1.1 普朗克假设与光的波粒二象性	1
1.1.2 微粒的波粒二象性	5
§ 1.2 波动力学描述	7
1.2.1 波函数	7
1.2.2 态迭加原理	7
1.2.3 薛定谔方程	8
1.2.4 定态薛定谔方程	10
1.2.5 几率流密度和粒子守恒定律	11
§ 1.3 波动力学算符	13
1.3.1 表示力学量的算符	13
1.3.2 算符的本征函数和本征值	14
1.3.3 算符本征函数的正交性	16
1.3.4 算符本征函数的完全性	18
1.3.5 算符的对易关系	19
1.3.6 测不准关系	20
1.3.7 力学量随时间的变化	21
§ 1.4 全同粒子的不可区分性	23
1.4.1 反对称波函数	24
1.4.2 对称波函数	25
§ 1.5 求解薛定谔方程的近似方法	25
1.5.1 变分法	25
1.5.2 微扰理论	27
1.5.3 WKB 近似法	29
§ 1.6 量子力学维里定理	32
§ 1.7 弹性散射	33
1.7.1 碰撞过程	33
1.7.2 势场中的弹性散射	35
1.7.3 散射截面及偏转角分布	37
第二章 分子运动论	40
§ 2.1 稀薄气体的动力学描述	40
2.1.1 相空间和分布函数	40

2.1.2	理想气体状态方程	42
2.1.3	麦克斯韦分布	43
2.1.4	分子流量	45
§ 2.2	维里系数	46
2.2.1	稀薄气体的简化理论	47
2.2.2	稠密气体的简化理论	49
2.2.3	状态方程的统计理论简介	49
§ 2.3	输运现象	50
2.3.1	气体分子碰撞率	50
2.3.2	分子性质的通量	52
§ 2.4	分子间相互作用和势能函数	53
2.4.1	分子间相互作用的性质和实验测定	54
2.4.2	静电能	56
2.4.3	诱导能	60
2.4.4	色散能	61
2.4.5	短程排斥能	65
2.4.6	势能函数	66
§ 2.5	经典力学	71
2.5.1	运动方程	71
2.5.2	刘维方程	73
2.5.3	维里理论	74
§ 2.6	经典力学分子碰撞	75
2.6.1	碰撞的总不变量	75
2.6.2	碰撞过程中单个粒子的轨迹	76
2.6.3	碰撞偏转角	79
第三章	统计热力学	81
§ 3.1	经典力学的统计系综	81
3.1.1	多维空间	81
3.1.2	系综和分布函数	82
3.1.3	几率密度随时间的变化	84
3.1.4	封闭体系平衡态的系综	85
3.1.5	开口体系平衡态的系综	86
§ 3.2	量子力学的统计系综	86
3.2.1	单一体系的量子力学描述	87
3.2.2	几率密度矩阵	88
3.2.3	密度矩阵的物理意义	89
3.2.4	其它几率密度	89
3.2.5	时间相关的密度矩阵	90

3.2.6 巨正则系综	91
§ 3.3 统计力学基础	91
3.3.1 宏观子体系中的能量分布	91
3.3.2 系综平均和涨落	93
3.3.3 气体分子中的能量分布	95
3.3.4 正则系综的应用	95
3.3.5 系综平均的计算	96
§ 3.4 统计热力学原理	97
3.4.1 配分函数	99
3.4.2 内能和热力学第一定律	99
3.4.3 熵和热力学第二定律	100
3.4.4 绝对零度的熵和热力学第三定律	102
3.4.5 热力学性质与配分函数的关系	103
§ 3.5 理想气体热力学性质计算	104
3.5.1 理想气体的配分函数	104
3.5.2 理想气体分子中的能量分布	105
3.5.3 分子运动对热力学性质的贡献	106
3.5.4 理想气体混合物	111
§ 3.6 涨落理论	111
3.6.1 密度涨落与热力学性质的关系	112
3.6.2 密度涨落与径向分布函数的关系	115
第四章 纯气体和液体的 $P-V-T$ 关系	117
§ 4.1 纯物质的临界性质及特性参数	117
4.1.1 临界性质	117
4.1.2 偏心因子	126
4.1.3 沸点和凝固点	127
§ 4.2 对比态原理	128
4.2.1 对比态原理的提出	128
4.2.2 改进的对比态原理	128
4.2.3 普遍化的真实气体状态方程式	129
§ 4.3 二参数关系式	129
§ 4.4 三参数关系式	132
§ 4.5 维里方程	133
§ 4.6 立方型状态方程	139
§ 4.7 普遍化的 Benedict-Webb-Rubin 方程	142
§ 4.8 标准沸点下的液体摩尔容积计算	144
4.8.1 加和法	144
4.8.2 Tyn-Calus 法	145

§ 4.9 液体密度计算	147
4.9.1 Hankinson - Brobst - Thomson (HBT) 法	147
4.9.2 修正的 Rackett 法	148
4.9.3 Bhirud 法	158
第五章 混合物的体积特性	160
§ 5.1 混合规则	160
§ 5.2 混合物的对比态法	161
§ 5.3 混合物的第二维里系数	164
§ 5.4 Redlich - Kwong 型状态方程的混合规则	165
§ 5.5 Lee - Kesler 方程的混合规则	168
§ 5.6 对相互作用参数的讨论	171
§ 5.7 混合规则的新发展	171
§ 5.8 液体混合物的密度	172
第六章 流体的热力学性质	174
§ 6.1 热力学原理	174
§ 6.2 偏差函数	176
§ 6.3 偏差函数的计算	179
6.3.1 用状态方程计算偏差函数	179
6.3.2 嫡	181
6.3.3 逸度系数	181
§ 6.4 实际气体的热容	196
§ 6.5 混合物的实际临界性质	196
6.5.1 混合物的临界温度	201
6.5.2 混合物的临界体积	203
6.5.3 混合物的临界压力	204
§ 6.6 液体的热容	206
6.6.1 基团贡献法	207
6.6.2 对比状态法	209
§ 6.7 混合物中组分的气相逸度	211
第七章 理想气体的热力学性质	214
§ 7.1 概述	214
§ 7.2 Joback 法	216
§ 7.3 Yoneda 法	219
§ 7.4 Thinh 法	222
§ 7.5 Benson 法	222
§ 7.6 Cardozo 法	225
§ 7.7 几种计算方法的比较	256
7.7.1 生成焓	256

7.7.2 理想气体热容	256
7.7.3 焓	256
7.7.4 吉布斯生成自由焓	256
第八章 纯流体的蒸气压和汽化焓	264
§ 8.1 原理及对比态关联式	264
§ 8.2 Antoine 蒸气压方程	266
§ 8.3 Gomez - Thodos 蒸气压方程	266
§ 8.4 用双基准流体法估算蒸气压	267
§ 8.5 蒸气压数据的关联和外插	268
§ 8.6 蒸气压计算方法的讨论与建议	270
§ 8.7 纯化合物的汽化焓	272
§ 8.8 用对比态原理计算 ΔH_v	272
8.8.1 Pitzer 偏心因子关联式	273
8.8.2 双基准流体法	274
§ 8.9 用蒸气压方程计算 ΔH_v	274
§ 8.10 标准沸点下的 ΔH_v	277
8.10.1 由蒸气压方程求 ΔH_v	277
8.10.2 Riedel 法	277
8.10.3 Chen 法	277
8.10.4 Vetere 法	277
§ 8.11 汽化焓随温度的变化	279
§ 8.12 三种汽化焓计算方法的比较	280
第九章 多组分系统的相平衡	282
§ 9.1 气-液平衡的热力学	282
§ 9.2 纯液体的逸度	284
§ 9.3 气-液平衡关系的简化	285
§ 9.4 活度系数, Gibbs - Duhem 方程和超额自由焓	285
§ 9.5 双元气-液平衡的计算	291
§ 9.6 温度对气-液平衡的影响	293
§ 9.7 双组分气-液平衡计算实例	294
§ 9.8 多组分气-液平衡	397
§ 9.9 活度系数的计算	300
9.9.1 正规溶液理论	300
9.9.2 无限稀释活度系数	303
9.9.3 共沸数据法	312
9.9.4 基团贡献法	313
第十章 液体的表面张力	317
§ 10.1 概述	317

§ 10.2 纯液体表面张力的计算	318
10.2.1 Macleod - Sugden 关联式	318
10.2.2 对比态关联式	322
10.2.3 计算方法小结	324
§ 10.3 表面张力随温度的变化	324
§ 10.4 非水溶液表面张力计算	324
10.4.1 Macleod - Sugden 关联式	325
10.4.2 对比态关联式	326
10.4.3 其他经验方法	326
10.4.4 热力学关联式	327
§ 10.5 水溶液的表面张力	328
10.5.1 Szyszkowski 方程	328
10.5.2 Tamura 方程	329
第十一章 输运过程的动力理论	331
§ 11.1 分子输运的基本定律	331
11.1.1 牛顿 (Newton) 粘性定律	331
11.1.2 傅立叶 (Fourier) 导热定律	332
11.1.3 费克 (Fick) 扩散定律	332
§ 11.2 平均自由程	333
11.2.1 基本假设	333
11.2.2 分子碰撞频率和平均自由程	334
§ 11.3 分子自由程的分布	337
11.3.1 自由程的分布	337
11.3.2 泰特平均自由程	339
§ 11.4 气体的粘滞性	340
11.4.1 粘度的初级公式	340
11.4.2 初级公式的改进	343
11.4.3 琴斯和查普曼的修正	345
11.4.4 气体粘度与物理性质的关系	346
§ 11.5 气体的热传导	347
11.5.1 导热系数的初级公式	347
11.5.2 普朗特数和埃根公式	348
§ 11.6 气体的扩散	350
11.6.1 单组分的自扩散	350
11.6.2 两种气体的互扩散	352
11.6.3 互扩散系数的近似公式	353
§ 11.7 常用输运方程的综述	355
11.7.1 几个常用的方程	355

11.7.2 输运系数的无量纲比值	357
第十二章 气体和液体的粘度	359
§ 12.1 低压气体的粘度计算	359
12.1.1 理论计算法	359
12.1.2 极性气体 (Churg 法)	360
12.1.3 对比态法	365
12.1.4 拟合函数法	369
§ 12.2 低压混合气体的粘度	370
12.2.1 Reichenberg 法	370
12.2.2 Wilke 法	373
12.2.3 对比态法	376
§ 12.3 压力对纯气体粘度的影响	378
12.3.1 Reichenberg 法	379
12.3.2 Lucas 法	380
12.3.3 剩余粘度关联式 (Jossi 法)	381
12.3.4 Chung 法	382
12.3.5 Brul - Starling 法	384
§ 12.4 高压混合气体的粘度	387
12.4.1 Lucas 近似法	387
12.4.2 Chung 近似法	387
§ 12.5 液体的粘度	388
12.5.1 概述	388
12.5.2 高压对液体粘度的影响	389
12.5.3 温度对液体粘度的影响	391
§ 12.6 低温液体的粘度	392
12.6.1 Velzen - Cardoro - Langenkamp 法	392
12.6.2 Przedzicki - Sridhar 法	414
12.6.3 Orrick - Erbar 法	415
12.6.4 Morris 法	416
§ 12.7 高温下液体粘度的计算	417
§ 12.8 混合液体的粘度	421
12.8.1 Grunberg - Nissan 法	421
12.8.2 Teja - Rice 法	424
第十三章 气体和液体的导热系数	425
§ 13.1 多原子气体的导热系数	425
13.1.1 导热系数理论	425
13.1.2 Eucken 法和修正的 Eucken 法	426
13.1.3 Mason - Monchick 法	428

13.1.4	Roy-Thodos 法	430
13.1.5	Chung 法	436
13.1.6	Ely-Hanlen 法	436
13.1.7	拟合函数法	441
§ 13.2	温度对低压气体导热系数的影响	442
§ 13.3	压力对气体导热系数的影响	446
13.3.1	对比密度法	446
13.3.2	Chung 法	446
§ 13.4	低压气体混合物的导热系数	448
13.4.1	Wassiljewa 方程	448
13.4.2	Brokaw 经验式	449
13.4.3	Ribblett 公式	449
13.4.4	新预计法	449
13.4.5	简化计算法	450
§ 13.5	高压气体混合物的导热系数	451
13.5.1	Stiel-Thodos 修正法	451
13.5.2	Chung 法	453
§ 13.6	液体的导热系数	455
§ 13.7	纯液体导热系数的计算	456
13.7.1	Latini 法	456
13.7.2	Sato-Riedel 法	458
13.7.3	Missenard 法	458
13.7.4	Teja-Rice 法	462
§ 13.8	温度对液体导热系数的影响	463
§ 13.9	压力对液体导热系数的影响	463
13.9.1	导热因子法	463
13.9.2	Missenard 法	463
§ 13.10	混合液体的导热系数	465
13.10.1	NEL 方程	465
13.10.2	Filippov 方程	465
13.10.3	Jamieson 关联式	466
13.10.4	Li 方程	466
13.10.5	指数关联式	466
第十四章	扩散系数	467
§ 14.1	低压双组分气体扩散系数的计算	467
14.1.1	Chapmann 和 Enskog 方程	467
14.1.2	Brokaw 修正式	468
§ 14.2	低压双组分混合气体扩散系数的经验关联式	468

14.2.1	Wilke - Lee 法	468
14.2.2	Fuller 法	469
§ 14.3	压力对双组分气体扩散系数的影响	471
14.3.1	Dawson - Khoury - Kobayashi 关联式	471
14.3.2	Mathur - Thodos 方程	472
§ 14.4	温度对气体扩散的影响	475
§ 14.5	液体中的扩散	477
14.5.1	双组分稀溶液的基本理论公式	477
14.5.2	Wilke - Chang 法	478
14.5.3	Scheibel 法	478
14.5.4	Reddy - Doraiswamy 法	479
14.5.5	Tyn - Calus 法	479
14.5.6	Hayduk - Minhas 关联式	481
14.5.7	溶剂粘度的影响	486
§ 14.6	影响液体扩散的因素	487
14.6.1	浓度的影响	487
14.6.2	温度和压力的影响	487
§ 14.7	多组分液体混合物中的扩散	489
主要参考文献		491