

● 陈中亮 主编

化工计算机计算

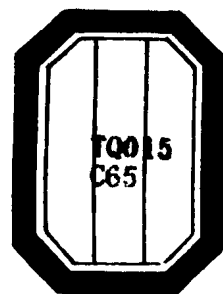
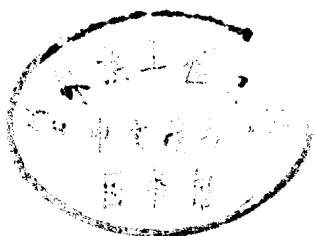
化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心



464103

化工计算机计算

陈中亮 主编



00464103

化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

·北京·

(京)新登字039号

图书在版编目(CIP)数据

化工计算机计算 / 陈中亮主编. —北京: 化学工业出版社, 2000.8

ISBN 7-5025-2883-0

I. 化… II. 陈… III. 化工计算: 计算机辅助计算
IV. TQ015

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第28302号

化工计算机计算

陈中亮 主编

责任编辑: 周国庆

责任校对: 陶燕华

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市密云云浩印制厂印刷
三河市延风装订厂装订

*

开本787×1092毫米1/16 印张18¼ 字数 465千字

2000年8月第1版 2000年8月北京第1次印刷

印数: 1—4000

ISBN 7-5025-2883-0/TP·270

定 价: 30.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

正如计算机在其他工业和工程领域中得到广泛的应用一样，在化学工业和化学工程领域中，计算机的应用已经深入到各个方面。除了办公自动化和生产经营管理信息处理等方面的应用外，还广泛地应用于装置和设备的设计、工艺的计算和校核、工艺流程的集散控制等化工领域。化工计算机计算则是后一种应用的基础。

化工计算机计算需要三个方面的知识作基础。一是化工基本概念，二是数值计算方法，三是计算机编程能力。由于在大学本科教学中一般是把这三个方面分开进行教学的，相应的书籍也往往只侧重于这三者之一。因此希望能编写一本将这三个方面紧密结合起来的书，既可以进行教学，也可以供有关人士自修或在工作中参考。基于这一考虑，五年前我们集体编写了相应的教材。在五年来教学实践的基础上，现把本书整理出版。本书注重启发和引导，书中以实际应用例子为对象，在叙述和分析中将化工概念、数学方法和编写程序三者紧密结合，以期提高读者的化工计算机计算所需的分析、建模和编程能力。并通过给出大量示范程序，使读者可以获得更多的练习机会，从而使读者的化工计算机应用能力在实践中得到培养和提高。

本书共分六章，分别对流体热力学性质的估算、流体输送与换热器计算、单级分离过程、精馏、反应器计算和常用的数值方法等专题给出了基本概念、数学模型和例程序。每章中还给出练习题。为了方便读者理解，书中的例程序都列出清单。由于书中的例程序大多选自实际应用课题，因此本书对有关工程技术人员有较高的参考价值。本书没有也不可能涉及化工计算的全部课题，但是，相信书中给出的课题已经足以使一个具备了前面所说的三个方面知识基础的人员，能很好地获得化工计算机计算的初步经验，并对完成实际任务充满信心。书中的例程序用 FORTRAN 和 C 两种编程语言给出，以适应读者的不同需要。

由于本书的各章内容都是相互独立的，所以在使用本书时，读者可以根据自己的专业方向和时间安排选择使用本书的全部或部分章节，用作教材时也可以由教师结合本校的教学要求另行增加补充教材。本书中各章内容繁简难易程度的不同正好能适应因材施教的需要。编者在教学实践中体会到，只要给学生以足够的示范和自己动手练习的机会，学生就能把化工概念、数值计算方法和编程能力很好地结合起来，并能融会贯通，从而收到良好的教学效果。

参加编写的其他人员有冯国祥、瞿谷仁、秦学询、施玉葵、应卫勇、朱晓蒙、李炽章等，在此一并表示感谢。

主编

2000年3月

内 容 提 要

本书共分六章，分别对流体热力学性质的估算、流体输送与换热器计算、单级分离过程、精馏、反应器计算和常用的数值方法等专题给出了基本概念、数学模型和例程序。书中的例程序都选自实际应用课题，并列清单，对有关工程技术人员有较高的参考价值。所有例程序均用 FORTRAN 和 C 两种编程语言给出，以适应读者的不同需要。

本书可供化工专业有关工程技术人员和编程人员参考使用，也可供化工专业有关师生学习使用。

目 录

第1章 流体热力学性质及汽液相平衡计算	1
1.1 状态方程与热力学性质	1
1.1.1 基本原理和基本定义	1
1.1.2 状态方程和数学模型	7
1.1.3 程序简介	14
1.1.4 练习题	18
1.2 汽液相平衡计算	19
1.2.1 气体混合物的逸度系数	19
1.2.2 纯液体逸度的计算	19
1.2.3 液相混合物的活度系数计算	20
1.2.4 计算机计算的注意点	23
1.2.5 汽液相平衡的计算	24
1.2.6 例程序说明	25
例程序清单	33
第2章 流体输送与换热器的计算	82
2.1 流体输送的计算	82
2.1.1 过程的数学模型	82
2.1.2 变量分析和过程自由度	84
2.1.3 流体输送过程的解	84
2.1.4 流体流动过程计算程序中调用的子程序	86
2.1.5 计算举例	87
2.1.6 习题	89
2.2 换热器的计算	89
2.2.1 列管式换热器的计算	89
2.2.2 套管换热器的模拟计算	98
2.2.3 习题	100
例程序清单	102
第3章 单级分离过程的计算	135
3.1 相平衡常数 K_i 的计算	135
3.2 泡点、露点温度的计算	137
3.3 等温闪蒸计算	138
3.4 等焐闪蒸(绝热闪蒸)过程的计算	140
3.5 等熵膨胀计算	143
3.5.1 真实气体的熵值	144

3.5.2	纯液体的熵值.....	144
3.5.3	气体和液体混合物的熵值.....	145
3.6	习题.....	146
	例程序清单.....	146
第4章	精馏	169
4.1	二元精馏.....	169
4.1.1	操作线方程.....	169
4.1.2	全塔物料衡算.....	170
4.1.3	二元精馏最小回流比.....	171
4.1.4	逐板计算程序.....	172
4.1.5	二元精馏操作的模拟计算.....	175
4.1.6	二元精馏复杂塔操作模拟.....	176
4.2	多元精馏简捷算法(FUG法).....	177
4.2.1	关键组分.....	177
4.2.2	Fenske方程.....	178
4.2.3	Underwood 方程.....	179
4.2.4	实际回流比和实际理论板数.....	179
4.2.5	加料板位置.....	180
4.2.6	FUG法设计程序.....	180
4.2.7	FUG法模拟计算.....	180
4.3	精馏计算严格法求解.....	181
4.3.1	通用数学模型.....	181
4.3.2	常规精馏塔数学模型.....	182
4.3.3	泡点法求解MESH方程.....	184
4.3.4	θ 法加速迭代收敛.....	185
	例程序清单.....	187
第5章	反应器的模拟计算	222
5.1	均相反应器(管式裂解炉)的模拟计算.....	222
5.1.1	数学模型.....	222
5.1.2	计算方法及计算框图.....	224
5.1.3	实际过程.....	225
5.1.4	编程说明.....	226
5.1.5	习题.....	227
5.2	非均相反应器(低温变换反应器)的模拟计算.....	228
5.2.1	数学模型.....	228
5.2.2	求解过程及程序结构.....	229
5.2.3	操作说明.....	230
5.2.4	计算举例.....	231
5.2.5	习题.....	232
5.2.6	催化剂内扩散效率因子的计算.....	232

例程序清单.....	235
第6章 化工计算常用的数值方法	260
6.1 插值方法.....	260
6.1.1 插值方法的数学概念.....	260
6.1.2 线性插值.....	260
6.1.3 拉格朗奇三点插值.....	261
6.1.4 二元插值问题.....	262
6.2 曲线拟合.....	262
6.2.1 数学原理.....	262
6.2.2 例程序介绍.....	264
6.2.3 计算举例.....	265
6.3 数学模型的参数估计.....	265
6.3.1 数学模型.....	265
6.3.2 例程序介绍.....	268
6.3.3 计算举例.....	269
6.4 一元非线性方程求根.....	269
6.4.1 直接迭代法.....	270
6.4.2 牛顿(Newton)切线法.....	271
6.4.3 韦格斯坦(Wegstein)迭代法.....	272
6.5 单纯形法.....	272
6.6 一阶常微分方程的数值解方法.....	273
6.6.1 欧拉 (Euler) 法.....	274
6.6.2 欧拉-柯西法.....	274
6.6.3 龙格-库塔法.....	275
例程序清单.....	276
参考文献	292

第 1 章 流体热力学性质及汽液相平衡计算

为了合理地设计能处理大量气体、液体和固体的设备，需要了解待处理物料的物性的定量数据。化学工程问题中所处理的物料往往是混合物。获得物性数据的经典方法是对问题中所涉及的物性分别作测定。但这实际上是不可能的，因为问题中，特别是工程设计问题中所涉及的物料及其混合物的状态繁多，单纯依靠实验测定获得所有的物性数据是不可能的。而利用有限的已知物性数据来估算混合物的物性，必须建立通用的方法。因而在化工过程的计算中，估算气体和液体的热力学性质具有很重要的地位。分子热力学的最新进展为利用有限的实验数据获取通用化的估算方法提供了重要工具。

分离过程例如蒸馏、吸收和萃取的计算中需要各种系统平衡的知识。相平衡的预示和关联，要求人们去估算纯流体和流体混合物的容量性质。对气体进行处理的容器和管路的设计中都涉及流体的 p - V - T 性质。涉及热效应的过程中，必须知道相应的焓、焓变，以及物料的热容等热力学参数。这些参数也必须通过适当的方式从已知的实验数据出发加以估算。

本章重点介绍流体热力学性质和汽液相平衡的估算，先简单介绍基本概念，然后介绍用以估算相应性质的通用程序。

1.1 状态方程与热力学性质

1.1.1 基本原理和基本定义

(1) 状态方程

工程上遇到的气态物质在许多情况下不能作为理想气体处理。实际气体的热力学性质，如压力、体积、逸度以及剩余性质等，需要利用反映实际气体 p - V - T 关系的状态方程来推算。真实流体的热力学性质是指流体的压力 p 、体积 V 、温度 T 、比热容 c_p 或 c_v 、焓 H 、熵 S 、内能 U 、逸度 f 等，其中 p 、 V 、 T 可以直接测定，也可以通过状态方程相互推算，并推算出其他不易直接测量的热力学性质。研究流体的 p - V - T 关系是化工热力学的基础工作。

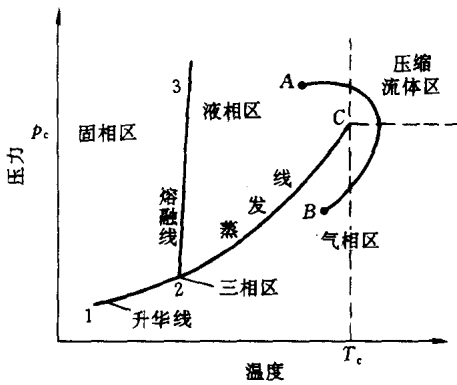
从相律可知，对纯态流体而言， p 、 V 、 T 三者中任定两者，就全部决定了流体性质。其函数表达式为：

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1-1)$$

式(1-1)称为状态方程式，用来关联在平衡状态下纯的均一流体的压力、摩尔体积和温度之间的关系。然而，经典热力学并不能得出式(1-1)的具体函数关系，具体函数关系式是在人们研究了 p 、 V 、 T 实验数据后得到的。这就产生了各种各样的状态方程式，如 Redlich-Kwong(R-K)方程，S-R-K方程，Peng-Robinson(P-R)方程，Virial(维里)方程，Benedict-Webb-Rubin(B-W-R)方程，马丁-侯方程等。方程中所含参数因物质而变，可以从实验数据拟合求得，也可根据临界点的特征和其状态方程求得。各个方程以其较好的准确度适用于多种物质的 p - V - T 的计算，但是本书不打算罗列和介绍各种状态方程，而是希望通过介绍几种常用的状态方程的形式及其应用，使读者掌握状态方程在热力学性质估算中的作用。

(2) 临界常数

临界态是物质的一种特殊状态。在临界态，气相和液相之间不再存在分界面。在表示

图 1-1 纯物质的 p - T 图

状态方程的 p - V - T 图上, 处于临界态的点被称为临界点。临界点的参数叫做临界参数或临界常数, 包括临界温度、临界压力、临界体积等。在临界温度以上, 不管施加多大的压力, 都不能使气体液化。一般认为流体是气体和液体的总称, 但是在图 1-1 所示的压缩流体区, 无论是从液相区到压缩流体区还是从气相区到压缩流体区, 都是一个渐变过程而不存在相变。即使从图中的 A 点经过压缩流体区到达图中的 B 点, 也没有相变发生。因此, 高于临界温度和临界压力条件下存在的物质, 既不同于气体, 也不同于液体, 而能在气体和液体之间进行无相变

转换。现在人们常称之为超临界流体。

临界温度、临界压力、临界体积是三个被广泛应用的纯物质常数。可以在相关的手册中找到常见物质实验测定的临界参数。在没有实验测定的临界参数时, 也可以从手册中找到估算临界参数的常用经验关联式及其使用的各种参数。临界参数常常出现在各种热力学性质的估算关联式中, 因此是很重要的热力学参数。临界参数常常用下标 c 来表示, 例如 T_c 、 p_c 、 V_c 分别表示临界温度、临界压力和临界体积。

(3) 压缩因子

状态方程中, 最简单的是理想气体状态方程:

$$pV=RT \quad (1-2)$$

式中 p 和 T 为压力和温度, V 为摩尔体积, R 为通用气体常数(在 SI 制中, $R=8.314\text{J/mol}$)。

为描述真实气体与理想气体差异, 一个简单的方法是取理想气体状态方程直接乘以一个校正系数 Z :

$$pV=ZRT \quad (1-3)$$

校正系数 Z 被称为压缩因子。

由定义可见, 对于理想气体, $Z=1$ 。而压缩因子 $Z = \frac{pV}{RT}$ 描述真实气体相对于理想气体的偏离程度。用压缩因子 Z 来校正气体的非理想性, 能保留理想气体定律的基本形式, 这是它的一个优点。

(4) 偏心因子

偏心因子是用于关联其他热力学性质的重要参数, 这个参数是由匹差尔(Pitzer)引入的。偏心因子的定义为:

$$\omega = -\lg p_r(T_r=0.7) - 1.000$$

式中 p_r 是指该物质在对比温度 $T_r = 0.7$ 时的对比饱和蒸汽压。

偏心因子 ω 表示分子的偏心程度或分子结构的非球形程度。因此, 单原子气体的偏心因子 $\omega = 0$ 。对于像甲烷这样的气体, 偏心因子非常小。而对高分子量的碳氢化合物, 其偏心因子将增大, 并随着分子极性的增强而增大。因此, 偏心因子被看作是物质分子几何形状和分子极性的度量。

常见物质的偏心因子可以在手册中查到。如果查不到, 可以用下面的方法加以估算。

① Edmister 方程

$$\omega = \frac{3}{7} \left(\frac{T_{br}}{1 - T_{br}} \right) \lg \left(\frac{p_c}{101.3} \right) - 1$$

式中 p_c 为临界压力, kPa; $T_{br} = \frac{T_b}{T_c}$, 为对比正常沸点; T_b 是正常沸点; T_c 是临界温度。

② Lee-Kesler 方程

该方程是使用 Lee-Kesler 蒸汽压方程及偏心因子的定义式得到的。方程如下:

$$\omega = \frac{-\ln p_c - 5.92714 + 6.09648\theta^{-1} + 1.28862 \ln \theta - 0.169347\theta^6}{15.2518 - 15.6875\theta^{-1} - 13.4721 \ln \theta + 0.43577\theta^6}$$

式中 p_c 为临界压力, atm; $\theta = \frac{T_b}{T_c}$, T_b 是正常沸点, T_c 是临界温度, 与上式相同。

③ 通过在临界点处 p - V - T 关系得到临界压缩因子 Z_c 与偏心因子 ω 的关系:

$$Z_c = 0.291 - 0.080\omega$$

另一个关系式为:

$$Z_c = \frac{0.293}{1 + 0.375\omega}$$

这两个关系式一般不适用于强极性分子。

(5) 对比态原理和对比态定律

当接近临界点时, 所有的气体都显示出相似的性质。以此为基础提出采用临界温度、临界压力和临界体积作为起点来衡量流体的温度、压力和体积, 代替绝对数值。这样的衡量方式具有相对的性质, 称为对比性质。分别定义对比温度、对比压力和对比体积如下:

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$p_r = \frac{p}{p_c}$$

$$V_r = \frac{V}{V_c}$$

对比状态原理认为, 所有的物质在相同的对比状态下表现出相同的性质。这个原理在流体热力学性质估算中占有重要的位置。运用这一原理来研究气体的 p - V - T 关系就可以得出普遍化的真实气体的状态方程式。现以范德华方程为例加以说明。若将上述对比参数代入范德华方程, 经整理可以得到普遍化的范德华方程如下:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r$$

在上式中, 除了对比参数 T_r 、 p_r 、 V_r 以外, 没有任何与物质固有性质有关的参数, 成为对任何气体都适用的方程式。换言之, 对于不同的气体, 如果其 T_r 和 p_r 相同, 则其 V_r 也必相同, 这就是所谓的对比态定律。对比态定律的概念可用数学的形式表示成:

$$f(T_r, p_r, V_r) = 0$$

由于这只是一个近似的方程, 有很大的局限性, 特别是在低压时不能应用, 因此有人提出了一个改进的方法。如果将压缩因子引入对比态定律:

$$p_r V_r = \frac{Z}{Z_c} T_r \quad (1-4)$$

令 $V_r Z_c = V_{ri}$ ，即：

$$V_r Z_c = \frac{V}{V_c} \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{V}{\frac{RT_c}{p_c}} = V_{ri}$$

式中 $\frac{RT_c}{p_c} = V_{ci}$ ，称为理想临界体积。因此式(1-4)可以写成：

$$p_r V_{ri} = Z T_r$$

由上式可知，压缩因子 Z 由下式来决定：

$$Z = f_1(p_r, V_{ri}, T_r)$$

对几种普通气体的压缩因子的实验数据分析表明， Z 可由 T_r 和 p_r 来决定，其误差约在 2% 左右；对强极性气体如 NH_3 、 H_2O 等，误差较大，平均误差约为 7%，最大误差达 15%。由此可见， Z 可近似地表示为 T_r 、 p_r 之函数：

$$Z = f_2(p_r, T_r)$$

比较以上两式，可知在式 $Z = f_1(p_r, V_{ri}, T_r)$ 中的三个变量 p_r, V_{ri}, T_r 中只有两个是独立变量，故可以成立下式：

$$f_3(p_r, V_{ri}, T_r) = 0$$

上式说明在任何气体的 p_r 、 V_{ri} 、 T_r 之间存在着普遍化状态方程，可以称为改良的对比态原理。

(6) 剩余性质

作为比较的基础，理想气体的概念是非常重要的，因为所有气体在低压下都趋近于理想气体。而许多实际物质的性质可以表达为与理想性质的偏差。例如实际气体与理想气体体积的差可以用剩余性质表示为：

$$V^R = V - \frac{RT}{p}$$

可以对真实气体的剩余性质定义为：

$$M^R = M - M^* \quad (1-5)$$

式中 M^R 为剩余性质， M 为摩尔性质， M^* 为理想摩尔性质，它们可以是 V 、 U 、 S 、 H 等。

在化工计算中，将焓和熵表达成 T 和 p 的函数是很有用的。

$$H = H(T, p)$$

$$S = S(T, p)$$

其微分式：

$$dH = c_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (1-6)$$

$$dS = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (1-7)$$

式(1-6)和式(1-7)是定组成均相流体的焓和熵与温度、压力的关系式，两式中 dT 和 dp 的系

数可以根据热容和 p 、 V 、 T 数据求得。对于理想气体， $pV^* = RT$ ，则：

$$dH^* = c_p^* dT \quad (1-8)$$

$$dS^* = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{R}{p} \right) dp \quad (1-9)$$

式中 上标 * 号表示理想气体。

对剩余焓和剩余熵，经推导得：

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^p \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p} \quad (\text{恒温}) \quad (1-10)$$

$$\frac{S^R}{RT} = -T \int_0^p \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p} - \int_0^p \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p} \quad (\text{恒温}) \quad (1-11)$$

只要给出 p 、 V 、 T 数据式合适的状态方程，就能求出剩余焓 H^R 和剩余熵 S^R ，而真实气体的 H 值和 S 值由式(1-5)得：

$$H = H^* + H^R \quad (1-12)$$

$$S = S^* + S^R \quad (1-13)$$

可见，真实气体的 H 、 S 值可根据相应的理想气体方程性质与剩余性质两者相加而得。

(7) 真实气体混合物与混合规则

实际工作中经常遇到多组分真实气体混合物，例如合成氨工艺中变换工段需要处理一氧化碳、二氧化碳、氮气、氢气、水蒸气、甲烷和其他气体的混合气体。真实气体混合物的非理想性来自两方面：一是气体纯组分的非理想性；二是由于混合引起的非理想性。由于对混合物的研究实验工作量很大，困难多，因此混合气体的实验数据很少。工程中常用纯物质的 p - V - T 关系估算混合物的性质。通常采用的方法是将混合物视为虚拟的纯物质，并具有虚拟的特征参数，也即混合物的参数。把这些虚拟参数代入一定形式的 p - V - T 关系式中就能得到混合物的 p - V - T 关系。因此，关键在于如何利用纯物质的参数和组成求混合物的虚拟参数，这样的关系式即是混合规则。目前提出了许多混合规则，其中最简单的是 Kay(凯)规则。它将混合物的虚拟临界参数 M_m 视为各纯组分临界常数 M_i 和其摩尔分率 y_i 乘积之总和，即：

$$M_m = \sum_i y_i M_i$$

因此

$$T_{cm} = \sum_i y_i T_{ci}$$

$$p_{cm} = \sum_i y_i p_{ci}$$

这种混合规则很简便，是更复杂的混合规则中的一个特例。

混合规则虽然种类繁多，参数之间的关系各异，但还是有一定的规律可循。例如与组分 i 和 j 的体积有关的相互作用参数 θ_{ij} 常表示成：

$$\theta_{ij} = \left(\frac{\theta_i^{1/3} + \theta_j^{1/3}}{2} \right)^3$$

式中的 θ 与体积 V 成比例。

与组分 i 和 j 的相互作用能有比例关系的相互作用参数 θ_{ij} 常表示成：

$$\theta_{ij} = (\theta_i \theta_j)^{1/2}$$

由于相互作用能与临界温度有关，因此虚拟临界温度也常采用这样的混合规则。

R-K 方程中的参数 a 和维利方程中的参数 B 则采用组成的二次型混合规则来求得：

$$\theta_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \theta_{ij}$$

将上式展开后出现的 θ_{ii} 和 θ_{jj} 都只涉及纯组分的性质，而表征组分 i 和组分 j 相互作用的参数 θ_{ij} ，可以用不同的方式求取。

若采用

$$\theta_{ij} = (\theta_i + \theta_j) / 2$$

则

$$\theta_m = \sum_i y_i \theta_i \quad (\text{线性}) \quad (1-14)$$

如果采用

$$\theta_{ij} = (\theta_i \theta_j)^{1/2}$$

则

$$\theta_m = (\sum_i y_i \theta_i^{1/2})^2 \quad (\text{几何平均}) \quad (1-15)$$

假如采用

$$\theta_{ij} = \left(\frac{\theta_i^{1/3} + \theta_j^{1/3}}{2} \right)^3$$

则

$$\theta_m = \frac{1}{8} \sum_i \sum_j (\theta_i^{1/3} + \theta_j^{1/3})^3 \quad (1-16)$$

上述式(1-14)~式(1-16)是常用的三种混合规则，不但可以求取虚拟临界参数，还可以用以求取偏心因子 ω 、压缩因子 Z 以及状态方程中的参数等。本章的例程序中有使用这些混合规则的语句，请读者留意。

(8) 逸度与逸度系数

由热力学基本定律，在恒温条件下可以导出如下的关系式：

$$dG_i = V_i dp$$

对理想气体， $V_i = RT/p$ ，则：

$$dG_i = RT d \ln p \quad (\text{恒温})$$

对真实气体，为了方便地表示真实气体的自由焓，路易斯(N.G.Lewis)引入了逸度的概念。定义为：

$$(dG_i)_T = RT d \ln f_i \quad (1-17)$$

式中 f_i 称为纯组分 i 的逸度，其单位与压力单位相同。积分上式得：

$$(\Delta G_i)_T = G_i - G_{i0} = RT \ln \frac{f_i}{f_{i0}}$$

f_{i0} 为某一标准态定值，通常选相同条件下理想气体的压力。为表征这种真实气体与理想气体的差异，定义物质逸度系数：

$$\Phi_i = \frac{f_i}{p} \quad (1-18)$$

理想气体 $\Phi_i = 1$ ，非理想气体 $\Phi_i \neq 1$ 。对于任一纯物质，逸度系数 Φ_i 与其所处的 p 、 V 、 T 性质之间有如下关系：

$$\ln \Phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \frac{RT}{p} (Z-1) dp \quad (\text{恒温}) \quad (1-19)$$

组分逸度系数可通过定常组成下容积性质计算而得，关系式有：

$$RT \ln \hat{\Phi}_i = \int_0^p \left[\left(\frac{\partial V_T}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_i} - \frac{RT}{p} \right] dp \quad (1-20)$$

$$RT \ln \hat{\Phi}_i = \int_{V_T}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} - \frac{RT}{V_T} \right] dV_T - RT \ln Z_{n_i} \quad (1-21)$$

将各种状态方程代入式(1-19)、式(1-20)、式(1-21)即可得纯物质逸度系数或混合物组分逸度系数的具体表达式。

1.1.2 状态方程和数学模型

理想气体的状态方程指明了气体状态的变化方向，但是没有一种真实气体能在较大范围内服从理想气体状态方程。单原子的气体尚比较符合，但单原子气体在工业中的应用毕竟比较有限。气体分子的结构越复杂，偏离也就越大，而离开临界点越远，就越能符合理想气体方程。工业发展的需要推动着真实气体状态方程的研究和应用。人们提出了各种对理想气体状态方程的修正方法。本节在基本原理的基础上，将以 R-K、S-R-K、P-R 及 Virial 方程为重点，阐述其在热力学性质计算中的应用。为与编程部分配合，个别公式与其他书中常用的表达式有所差异。

(1) 范德华(van der Waals)方程

范德华方程是范德华在 1873 年提出的，方程的标准形式为：

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (1-22)$$

在该方程中，参数 a 称为引力参数， b 是斥力参数或称为有效分子体积。范德华从理论上认为 b 是实际分子体积的 4 倍。它们是各种气体特有的正值常数。当它们为零时，上式变成理想气体方程。

式(1-22)可以表达成三次多项式：

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0$$

如引入压缩因子

$$Z = \frac{RT}{pV} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTb}$$

可以表达成压缩因子 Z 的三次多项式：

$$Z^3 - \left(\frac{bp}{RT} + 1 \right) Z^2 + \frac{ap}{(RT)^2} Z - \frac{abp^3}{(RT)^3} = 0$$

范德华方程是实际气体状态方程中最著名和最有成果的方程之一。它之后的许多状态方程常常会与之作比较。图 1-2 为 CO_2 p - V - T 性质的实验值和用范德华方程的预测值。对比范德华状态方程的等温线示于图 1-3。

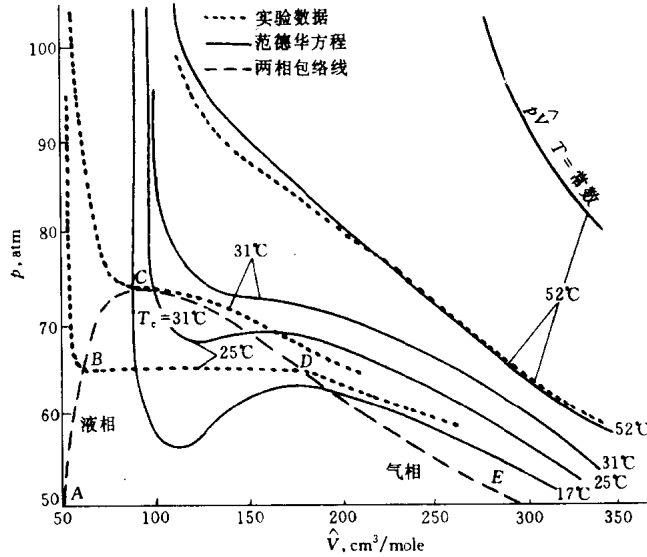


图 1-2 CO₂的 p-V-T 性质

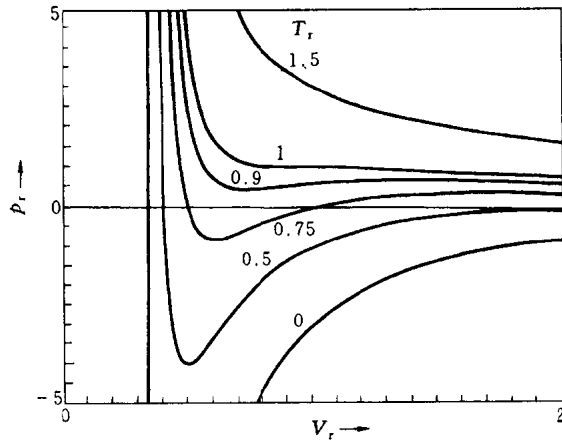


图 1-3 对比范德华状态方程的等温线

$p_r = 8T_r / (3V_r - 1) - 3/V_r^2$ 。在 $V_r = 0$ 和 ∞ 时，所有曲线趋于 $\pm\infty$

(2) Redlich-Kwong 方程

Redlich-Kwong(R-K)方程在 1949 年提出，是最成功的二参数状态方程之一。这不仅是因为它的参数少，而且其参数可以直接从物质的临界数据计算而得到，给运算前的数据准备工作带来了很大的方便。R-K 方程的准确度也较高，因此在化学工程的实践中得到较广泛的应用。

R-K 方程的标准形式为：

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \tag{1-23a}$$

或可写成压缩因子的表达式

$$Z = \frac{pV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^{3/2}(V+b)} \tag{1-23b}$$

式中

$$a = 0.42748R^2T_c^{2.5} / p_c$$

$$b = 0.0866RT_c / p_c$$

式(1-23)可以表示成压缩因子 Z 的三次方表达式。

定义参数 A 和 B ：

$$A = ap/(RT)^2 = 0.42748p_r/T_r^{2.5}$$

$$B = bp/(RT) = 0.08664p_r/T_r$$

则可以将式(1-23)转换成用压缩因子表示的三次多项式：

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (1-24)$$

在解三次方程(1-24)以求取流体的压缩因子 Z 时，可能三个实根或一个实根和二共轭虚根。如有三个实根，则最小的一个实根对应液相，最大的根对应汽相，而中间的根没有物理意义。若只有一个实根时，求得的压缩因子可能对应液相也可能对应汽相。如果 $T < T_c$ ，而且对应的密度小于临界密度($\rho < \rho_c$)，得到的是汽相压缩因子；当 $\rho > \rho_c$ 时，得到的是液相压缩因子。如果 $T > T_c$ ，求得的实根是汽相压缩因子。只要系统的温度高于物系的临界温度，用 R-K 方程可以计算汽相热力学性质。R-K 方程不适用于接近临界区和液相区的热力学性质的计算。

压缩因子关系式：

$$Z = \frac{1}{1-H} - \frac{AH}{B(H+1)} \quad (1-25)$$

式中 纯物质逸度系数：

$$H = B/Z$$

$$\ln \Phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (1-26)$$

组分逸度系数：

$$\ln \hat{\Phi}_i = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(\frac{2 \sum_j x_j A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (1-27)$$

纯物质剩余焓熵：

$$H^R = (Z - 1)RT - \frac{a - T \frac{da}{dT}}{b} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (1-28)$$

$$S^R = R \ln(Z - B) - \frac{1}{b} \frac{da}{dT} \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (1-29)$$

式中

$$\frac{da}{dT} = -ma_c \sqrt{\frac{a(T_r)}{TT_c}}$$

$$a_c = \frac{0.42748(RT_c)^2}{p_c}$$

$$m = \frac{0.5}{T_r^{0.75}}$$

将 R-K 方程用于混合气体时方程式(1-24)中的参数采用如下的混合规则：

$$A = \sum_i \sum_j y_i y_j A_{ij}$$

$$B = \sum_i y_i B_i$$

式中 A_i 、 B_i 为组分 i 的常数，分别由式(1-24)估算得到。