

统计热力学 在推算平衡物性中的应用

[日] 斋藤正三郎 著

化学工业出版社

统计热力学在推算平衡 物性中的应用

〔日〕斋藤正三郎 著

傅 良 译

(ZK587/33)

ZK587/28



化学工业出版社

内 容 简 介

本书从分子的微观结构观点,用统计热力学方法以解决实际平衡物性的推算。全书共八章,主要内容有:热力学基本关系式;分配函数;用统计力学方法表达状态式;分子间相互作用能;用振动理论,对应态原理和经验状态方程式推算平衡物性;基于溶液模型的汽液平衡关联。书中对化工过程开发及设计提供了有用的资料。

本书系日本培风馆《化学工程丛书》之六。

本书可供从事化学工业的工程技术人员及大专院校有关专业的师生参考。

ケミカルエンジニアリング・シリーズ6
統計熱力学による平衡物性推算の基礎

斎藤正三郎 著

培風館 1982年

统计热力学在推算平衡物性中的应用

傅 良 译

封面设计: 庄 辉

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本850×1168 1/32印张10字数264千字印数1—3,100

1986年1月北京第1版1986年1月北京第1次印刷

统一书号15063·3627定价2.30元

主编者的序

关于化学工程的书籍,日文版的已有数十种,但大部分皆以化学工程一般的讲解为目的,而以大学生、研究生或技术人员和研究人员为对象者并不多。

总之,今天的化学工程范围正在急速地扩大,在大学的学习只能牢固地打好基础,到高年级才能学到某种程度的专门课程。然而,讲课的时间有限,可以无论如何必须自己找寻合适的书籍来阅读。而且进入研究生院的研究生,以及毕业的技术人员和研究人员,为了更好地进行专题研究或从事技术工作,均需相当深邃的专门知识。简而言之,因为没有合适的书籍,只好阅读某些种类的书籍或文献资料。

这本化学工程丛书是以大学的高年级学生、研究生、以及技术人员、研究人员等为对象,编入了专门的课题或新的领域,有化学工程基础、化学过程的开发及设计等实际方面的知识。此书所以获得广泛的欢迎就在于课题的选择。由于大竹伝雄、平田光穗、赖实正弘三位教授的帮助,书的内容能够很快地从广阔的视野集中到某些主题上,对于各主题选聘了最合适的执笔人。

我也希望了解读者所需要的课题,而且我和读者都期待着此类书陆续刊行。

藤田重文

1975年3月

序

进行化工装置设计时，搞清加工物质的平衡物性*是必不可少的。近年来随着测量技术的发展，已测得相当多的平衡物性，积累了很多数据，尤其是纯物质的物性值，除非特殊者，大体皆已获得。然而，在化学工业上加工的物质多为混合物，纯物质的情况很少见，而且混合物的组成接近无限多。为获取混合物的精确物性值，不仅测量装置要花大量的费用，而且在技术上也要有相当的熟练程度，因此就有必要从尽量少的数据得出设计上需要的和范围较宽的混合物物性，如有可能，希望只用混合物构成组分的纯物质物性值进行推算，所以，这方面的研究在化学工程有关物性研究中占有重要的地位。

阐明物质性质的最基本的方法论，是由构成物质的原子或分子的性质所进行的解释。这是因为所有物系的物性本来就是由构成物质的原子或分子的性质决定的。

本书的目的就是使读者尽量从分子的角度来了解物性的推算方法，而且把它如何应用于实际问题介绍给一般从事化工技术的人员。书中就平衡物性进行了讨论。推算平衡物性的基本方法有经典热力学方法和统计热力学方法。前者仅限于从现象上阐述物质的温度、压力、内能等宏观性质之间的关系，而后者是通过分配函数把构成物质的分子排列以及分子间作用力与物质的宏观性质联系起来。因此，为了从分子性质阐述物性，希望以统计热力学作为基础；但是，能够严格地应用于统计热力学的物系则只是极其

* 一般来说，所谓的物性指的是物系的物理性质，大体分为平衡状态下的稳态特性和物系内存在某种位势梯度时出现的动态特性。前者称为平衡物性(equilibrium properties)或热力学物性；后者因伴有物理量的传递，故称为传递物性或输送物性(transport properties)。

理想化的情况，至于工业上采用该法预测实际的物性值，现在还不行。最近Prausnitz¹⁾提出了介于经典热力学和统计热力学中间的分子热力学的概念。目前这一概念尚未在化学工程专业的人员中“落户”，它是以经典热力学为主，随时引入统计热力学方法来处理问题，这就克服了作为推算手段的经典热力学的局限性，而且能够预测实际的物性值。因此，与其说它是一门纯科学不如说是一门工程科学。

本书虽以工程推算方法为目的，但基础是统计热力学，尽量介绍一些严密的处理方法。关于统计热力学的基础部分，目前已有多数著书，故本书只作必要的最少限度的讲解，而把统计热力学应用于具有分子间相互作用的分子系统作为重点。但是现在还不可能用严密求解分配函数的方法求得由具有相互作用的分子构成的物质的热力学性质，不得不运用经验的（或近似的）方法。但经验的方法不同于简单的实验式，因用一定的理论搞清其性质，故也可能应用于同一混合物其它物性值的推算。

随着理论的发展，将会消除经验的因素，我们就可从有关分子间作用力的归一化数据，只用计算方法求得平衡物性和传递物性，这是大家所期待的。

诚蒙东北大学的福田义一教授和东京都立大学的平田光穗教授对本书提出过宝贵意见，深表谢意。

在撰写本书时，研究室的荒井康彦、新井邦夫、舛冈弘胜，西海英雄、更科英二诸位不辞劳苦，衷心表示谢意！

在本书出版时对曾给予各种帮助的野原刚、本间喜一郎二位深致谢意。

斋藤正三郎

1976年8月

1) Prausnitz, J.M., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall(1969).

修订版的序

自本书初版面世以来，已经近六个年头。初版时因篇幅的限制，后半部分未能尽意。这次借修订的机会，蒙新井邦夫和荒井康彦两位的帮助，对本书的第七、八两章进行了全面的改写，并增加了第九章“吸附平衡的推算”，在此向两位先生深致谢忱！

而且为了帮助读者加深理解，在书末补充了“练习题”一节。这一节得到今野干男、栗山雅文、横山千昭和猪股宏各位的帮助，在此衷心表示感谢！

本书如能对日本的“分子热力学”的发展有所裨益，则幸甚！

斋藤正三郎

1982年11月

主 要 符 号

a	木原势能的轨道半径	N_A	Avogadro数
A	Helmholtz自由能	P	压力
B	第二virial系数	$\bar{P}$	几率
d	刚体球直径	$(p.f.)$	一个粒子的分配函数
e	电荷	$(P.F.)$	正态分配函数
E	物系的总能量	Q	热量
E_1	物系所能获取的能量	Q_N	排列分配函数
F	力	r	分子间距离
f	逸度	R	气体常数
G	Gibbs自由能	S	克分子熵
G	克分子Gibbs自由能	S	熵
$g(r)$	矢径分布函数	t	时间
$g^{(n)}(r^n)$	n 体分布函数	T	温度
h	Planck常数	U	内能
H	焓, Hamiltonian, Henry 系数	U	克分子内能
I	离子化势能	v	分子比容
k	Boltzmann常数	$v(r)$	Barker-Henderson 扰动 势
k_{ij}	i - j 异种分子间的相互作 用参数	V	体积
K	气液组成比(y/x)	W	功
m	质量	x	液相克分子分数
m_{ij}	BWR式中 i - j 异种分子 间的相互作用参数	x_{ij}	以组分 i 为中心的网络 的组分 j 的偏克分子分 数
n	组分数, 克分子数	y	气相克分子分数
$\mathcal{N}$	正则系综中的物系数	z	压缩系数(Pv/RT), 配 位数
N	总分子数		
N_i	混合物中组分 i 的分子 数		

希腊字母

α 极化率, 扰动参数
 β $(kT)^{-1}$
 β_T 等温压缩系数
 γ_i 组分*i*的活度系数
 γ 扰动参数
 δ 溶解度参数
 ϵ 势能函数中的能量参数
 ϵ_i 粒子*i*的能量
 θ 对应态原理中的分子形状系数, 角度, 局部表面积分率

Λ $(h^2/2\pi mkT)^{1/2}$, Wilson 参数

μ 化学位

ν 频率

Ξ 宏观正态分配函数

π 二维压

ρ 密度, 数密度

σ 碰撞直径(势能函数等于零时的分子间距离)

ϕ 对应态原理中的分子形状系数, 角度

$\Phi(r^N)$ 由*N*个分子构成的物系的总势能

$\phi(r)$ 分子间势能

ω Pitzer偏心因子

标 号

i, j 组分*i, j*

c 临界值

m 混合物

r 还原量

A 吸附相

V 气相

L 液相

hs 刚体球流体

id 理想气体

ref 基准状态

∞ 无限稀释状态

calc 计算值

exp 实测值

E 超额量

M 混合量

s 饱和状态

o 纯物质

$*$ 非对称基准物系

其 他

$$\Delta_i \equiv n \frac{\partial}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} - \sum_{k=1}^n x_k \frac{\partial}{\partial x_k}$$

$$\int d\mathbf{r}^{N-n} = \iint \dots \int d\mathbf{r}_{n+1} d\mathbf{r}_{n+2} \dots d\mathbf{r}_N$$

$$\int d\mathbf{r}^N \equiv \iint \dots \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

$$\int d\mathbf{r} = \iiint dx dy dz$$

主要物理常数

Planck常数 $h = 6.626 \times 10^{-27}$
 erg·sec

Boltzmann常数 $k = 1.381 \times 10^{-16}$
 erg./K

Avogadro数 $N_A = 6.022 \times$
 10^{23} 粒子数/mol

气体常数 $R = 1.987$ cal/
 mol·K

$= 0.08206$

l·atm/mol·K

$= 8.314$ J/mol·K

目 次

一、序章	1
1.1 热力学基本关系式	1
1.2 状态量的相互关系	2
1.3 混合物的状态量	3
二、分配函数	15
2.1 正则系综的分配函数	16
2.2 宏观正则系综的分配函数	20
2.3 粒子的独立性和判别性	23
三、用统计力学方法表达状态式	28
3.1 理想气体的状态式	28
3.2 用经典理论表达的理想气体状态式	29
3.3 真实流体的状态式	31
四、分子间相互作用能	51
4.1 van der Waals力	51
4.2 由斥力产生的相互作用	63
4.3 非极性分子间的势能函数	64
4.4 极性分子间的势能函数	67
4.5 异种分子间的势能参数	68
4.6 势能参数的确定方法	70
五、用扰动理论推算平衡物性	76
5.1 刚体球流体的状态式和化学位	77
5.2 以刚体球流体为基准的扰动理论	83
5.3 用扰动理论推算Henry系数	90
5.4 用扰动理论推算汽液平衡	101
5.5 扰动理论的简化处理	104
六、用对应态原理推算平衡物性	112
6.1 用对应态原理推算纯物质的平衡物性	112
6.2 对应态原理在混合物上的应用	121
七、用经验状态方程式推算平衡物性	166

7.1 van der Waals 状态方程式	166
7.2 Virial 展开型状态方程式	180
7.3 用状态方程式进行混合物物性的推算	189
7.4 用状态方程式进行汽液平衡的推算	199
7.5 用状态方程式推算混合物的临界轨迹	206
八、基于溶液模型的相平衡的关联	214
8.1 关于活度系数的基础知识	215
8.2 Margules式	220
8.3 van Laar式	222
8.4 Wohl式	223
8.5 Hildebrand和Scatchard的正规溶液理论	225
8.6 基于无热溶液理论的活度系数式	229
8.7 基于缔合溶液理论的活度系数式	233
8.8 Wilson式	236
8.9 Nonrandom Two Liquid(NRTL)式	239
8.10 格子理论基础	240
8.11 用格子理论解释正规溶液	246
8.12 格子理论在由分子形状不同的组分构成的溶液上的应用	256
8.13 UNIQUAC 式	260
8.14 基于基团溶液理论的活度系数式	264
九、吸附平衡的推算	279
9.1 基于统计热力学的吸附等温式	279
9.2 混合物的吸附等温式	284
9.3 基于溶液模型的吸附平衡的相关	285
练习题	291
附录	296

一、序 章

如序中所述，现在由于科学技术的飞速发展，分子性质的阐述已相当清楚。关于分子的概念，对于我们从事化工技术的人员来说也已相当熟悉。在这种情况下，我们能够应用热力学观点，尽量从分子学说的角度解释物系的物质宏观性质是重要的，而且也能更好地理解它们的物理意义。本书就是在这种指导思想下按照以下章节编撰的。首先，在第二章介绍了分配函数的概念，以备后来从分子的各种性质推算分子系综的热力学宏观量，分配函数正是这种推算的基础。在第三章讨论了怎样由分配函数表述状态式的问题，并引进分子的分布函数，阐明了分子系综的结构，分子间相互作用与宏观量之间的关系。第四章涉及到第三章中分子间相互作用的问题。以上四章是基础编，其后是应用编，第五、六、七章分别介绍了应用扰动理论、经验状态方程式和对应态原理推算平衡物性的方法。最后在第八章简单叙述了基于溶液理论的处理方法。

以上介绍了本书的梗概，虽然各章有其特色，但基础仍是经典热力学。因此，应在本章的开始就经典热力学进行解说，鉴于以前出版的参考书已承担了这项义务，所以，这里不作详细介绍，只概括提供各章节所需的最小限度的热力学关系式。

1.1 热力学基本关系式

当一个热力学物系若获得微小热量 dQ ，做微小功 dW 时的内能增量为 dU ，则依据能量守恒定律有

$$dU = dQ - dW \quad (1.1)$$

当功只视为体积增加时，

$$dW = PdV \quad (1.2)$$

因此导出

$$dU = dQ - PdV \quad (1.3)$$

如果过程的变化是可逆的，则依据熵的定义有

$$dQ = TdS \quad (1.4)$$

由此得到下面的关系式：

$$dU = TdS - PdV \quad (1.5)$$

现引入新的状态量 H （焓）， A （Helmholtz）自由能和 G （Gibbs）自由能，其定义如下：

$$H \equiv U + PV \quad (1.6)$$

$$A \equiv U - TS \quad (1.7)$$

$$G \equiv H - TS \quad (1.8)$$

对于纯物质的可逆过程，依据式（1.5）～（1.8）可导出热力学的基本关系式如下：

$$dH = TdS + VdP \quad (1.9)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (1.10)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.11)$$

1.2 状态量的相互关系

在状态量中任选两个为独立变量，便能完全描述由纯物质构成的热力学物系的状态。又因状态量可用全微分的形式表达，故对于 U ， H ， A ， G 来说，如将与式（1.5）和（1.9）～（1.11）中的微分项对应的状态量作为独立变量，则导出下列各式：

$$dU = (\partial U / \partial S)_V dS + (\partial U / \partial V)_S dV \quad (1.12)$$

$$dH = (\partial H / \partial S)_P dS + (\partial H / \partial P)_S dP \quad (1.13)$$

$$dA = (\partial A / \partial T)_V dT + (\partial A / \partial V)_T dV \quad (1.14)$$

$$dG = (\partial G / \partial T)_P dT + (\partial G / \partial P)_T dP \quad (1.15)$$

分别比较式（1.5）和（1.9）～（1.11）与式（1.12）～（1.15），立即得到以下的关联式：

$$T = (\partial U / \partial S)_V = (\partial H / \partial S)_P \quad (1.16)$$

$$V = (\partial H / \partial P)_S = (\partial G / \partial P)_T \quad (1.17)$$

$$P = -(\partial U / \partial V)_S = -(\partial A / \partial V)_T \quad (1.18)$$

$$S = -(\partial A / \partial T)_V = -(\partial G / \partial T)_P \quad (1.19)$$

又由式 (1.12)~(1.15) 和式 (1.16)~(1.19) 导出 Maxwell 关联式:

$$(\partial T / \partial V)_S = -(\partial P / \partial S)_V \quad (1.20)$$

$$(\partial T / \partial P)_S = (\partial V / \partial S)_P \quad (1.21)$$

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V \quad (1.22)$$

$$(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P \quad (1.23)$$

以上四式亦简称为麦氏关系。

1.3 混合物的状态量

1.3.1 化学位

混合物的内能不仅是 S , V 的函数, 也是组成的函数, 可用下式表述:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \quad (1.24)$$

式中 n_i 是组分 i 的克分子数。取式 (1.24) 中内能的全微分,

$$\begin{aligned} dU = & \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \\ & \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i \end{aligned} \quad (1.25)$$

式中的 n_i 均指组分的克分子数。该式右边最后一项的偏导数定义为

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (1.26)$$

称 μ_i 为化学位。将式 (1.26) 代入式 (1.25), 运用 Maxwell 关联式导出

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.27)$$

由式 (1.6)~(1.8) 和式 (1.27), 对于 H 、 A 、 G 也能推导出相似的公式如下:

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.28)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.29)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.30)$$

因此，化学位也可表述成

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \end{aligned} \quad (1.31)$$

其次，在式 (1.30)，(1.31) 中给出组成下的化学位与压力的关系表述如下：

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \equiv \bar{v}_i \quad (1.32)$$

由此得到

$$[d\mu_i = \bar{v}_i dP]_T \quad (1.33)$$

又因纯物质的化学位 μ_i^0 可用克分子 Gibbs 自由能表示，依据式 (1.11) 得到

$$[d\mu_i^0 = \bar{v}_i^0 dP]_T \quad (1.34)$$

而当讨论平衡关系时，与化学位表达式类似，通常使用的是逸度 f_i ，它与 μ_i 有以下的关系：

$$[d\mu_i = RT d \ln f_i]_T \quad (1.35)$$

1.3.2 化学位与Gibbs自由能的关系

当 T ， P ， μ_i 一定时将式 (1.30) 积分，得到

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (1.36)^*$$

式 (1.36) 是在 T ， P ， μ_i 即组成一定的条件下积分所获得的结果

* 在 T ， V ， μ_i 一定的条件下不能对克分子数将式 (1.29) 积分，所以，对 A 来说得不到这样的关系，当然对于 H ， U 也同样。

果, 因 T , P , 组成中无论哪个量均可任意选取, 故式 (1.36) 可视为通式, 其全微分如下:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (1.37)$$

将式 (1.37) 和 (1.30) 加以比较, 就有

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (1.38)$$

该式两边除以总克分子数, 当 T , P 一定时得到

$$\left[\sum_i x_i d\mu_i \right]_{T,P} = 0 \quad (1.39)$$

此即Gibbs-Duhem关系。若用总克分子数除式 (1.36) 的两边, 则导出

$$G = \sum_i \mu_i x_i \quad (1.40)$$

式中 G 是克分子Gibbs自由能。若将化学位 μ_i 作为 G 的函数, 则获得

$$\mu_i = G + \frac{\partial G}{\partial x_i} - \sum_j \frac{\partial G}{\partial x_j} x_j \quad (1.41)^*$$

1.3.3 以 V , T 为独立变量的状态量

将式 (1.5), (1.9)~(1.11) 与 Maxwell 关联式 (1.20)~(1.23) 作适当组合, 便可用容易测定的 P - V - T 量关联热力学状态量。此时, 不管选择 V , T 或 P , T 中哪一组作为独立变量均可, 但通常 P - V - T 关联的状态式以压力型居多, 故以 V , T 为独立变量的关联式是比较方便的, 将其归纳如下:

$$U = \int_V \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_i} \right] dV + \sum_i n_i U_i^\circ \quad (1.42)$$

$$H = \int_V \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_i} \right] dV + PV + \sum_i n_i U_i^\circ \quad (1.43)$$

* 参照附录A1。

$$S = \int_V \left[\frac{nR}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, n_i} \right] dV +$$

$$R \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + \sum_i n_i S_i^\circ \quad (1.44)$$

$$A = \int_V \left[P - \frac{nRT}{V} \right] dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} +$$

$$+ \sum_i n_i (U_i^\circ - TS_i^\circ) \quad (1.45)$$

$$G = \int_V \left[P - \frac{nRT}{V} \right] dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} +$$

$$+ PV + \sum_i n_i (U_i^\circ - TS_i^\circ) \quad (1.46)$$

$$\mu_i = \int_V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV -$$

$$- RT \ln \frac{V}{n_i RT} + RT + U_i^\circ - TS_i^\circ \quad (1.47)$$

$$RT \ln \frac{f_i}{x_i P} = \int_V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \right.$$

$$\left. - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (1.48)$$

式中上标 $\circ$ 表示纯物质, U_i° , S_i° 均为克分子纯物质 i 的量。而压缩系数 z 可用下式定义:

$$z \equiv PV/nRT \quad (1.49)$$

称式(1.48)左边的无因次量 $f_i/x_i P$ 为逸度系数, 一般用 φ_i 表示;

$$\varphi_i \equiv f_i/x_i P \quad (1.50)$$

式(1.49), (1.50)中的 z 和 φ_i 在理想气体条件下等于1。

式(1.42)~(1.48)是表述多元物系的通式。将例题1.1中