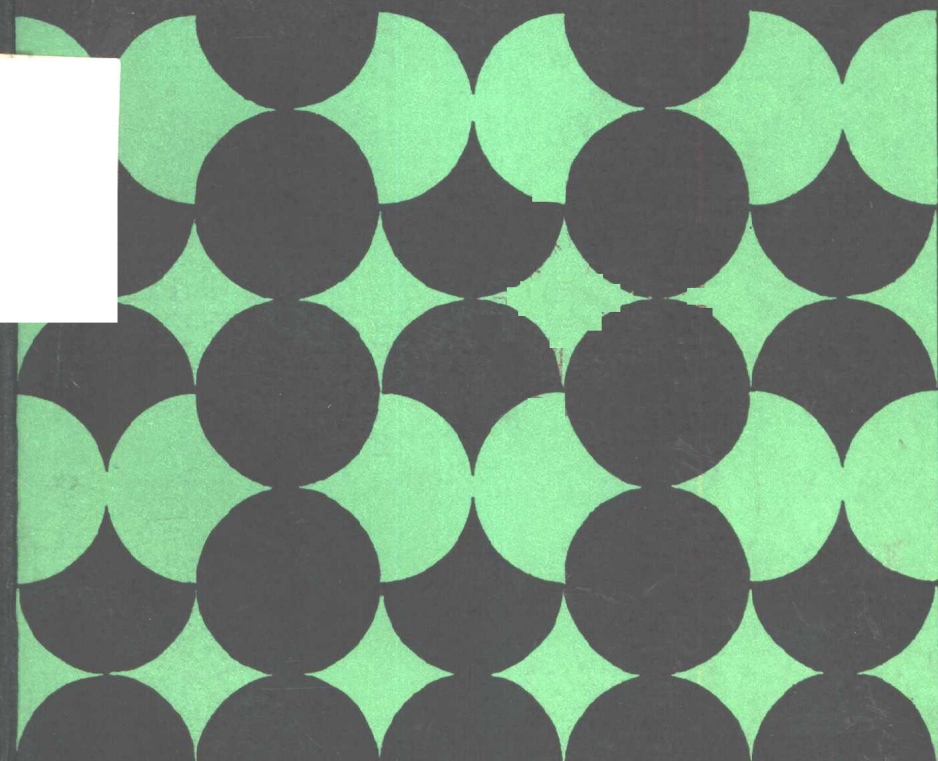


WUXINGSHOUCE

CHAYONGJICHU

物性手册查用基础

田立楠



湖北科学技术出版社

016- 015

1

物性手册查用基础

田立楠

湖北科学技术出版社

物性手册查用基础

田立楠

*

湖北科学技术出版社出版 新华书店湖北发行所发行

湖北省新华印刷厂印刷

787×1092毫米 32开本 12.25印张 278,000字

1985年3月第1版 1985年3月第1次印刷

印数：1—5,000

统一书号：17304·31 定价：2.30元

前 言

正确而熟练地查用物性手册,对于每一个从事化学化工计算和设计的科技人员来说,都是一件十分重要的事情。要用好各种物性手册,首先必须具备化学工程方面的基础理论知识,不仅要了解常温、常压下纯物质的性质,还要对高压、低温下混合物系所表现出来的性质有正确的认识。另外,对各种物性数据和热力学性质本身必须做到概念清楚,计算正确。本书正是针对如何正确查用物性手册而编写的。

相对已出版的各种物性手册来说,本书更偏重于讲述查用物性手册的方法。本书分为上、下两篇。上篇主要介绍与查用物性手册有关的热力学基础知识;下篇则具体讲述各种物性数据本身的概念与计算方法。在物性数据一篇中,又分为基本数据、热力学数据、气液平衡数据、化工过程的热效应、化学平衡数据及纯物质特性参数的计算和无因次数群等六章,对每一种物性数据都从定义与计算两方面来阐述。为了加强读者实际运算的能力,在全书各节的后面还结合本节内容讲述了一些例题。

本书只介绍与查用物性手册有关的理化基础知识,与此无关的理化知识则不在本书讲述之列。如讲到平衡常数时,只讲述平衡常数本身的定义与计算;至于如何利用平衡常数去计算平衡组成就不属本书的讲述范围了。

正规大学毕业的人阅读本书自然要方便一些,但由于本书坚持从实际出发,阐述问题力求深入浅出、通俗易懂,因此只要有中等理化基础,再加上一部分微积分知识,即可阅读本书进行自学。

根据国内外的实际情况,本书的计量单位力求采用但尚未完全采用国际单位制(SI)。但作为一种过渡,本书对国际单位制作了简单介绍,并在附录中加列了简明的SI与其他单位的换算表。

书稿曾由成都科技大学苏裕光副教授和兰州化学工业公司化工设计

院唐宏青工程师审阅并提出宝贵的修改意见, 特在此表示感谢。

由于编者水平有限, 虽曾对书稿作过几次修改, 仍难免有错误和不妥之处, 欢迎读者批评指正。

编 者

一九八四年元月于武汉化工学院

目 录

上篇 热力学基础

第一章 理想气体	1
第一节 理想气体的特征	1
第二节 理想气体状态方程	2
第三节 通用气体常数	3
第四节 理想气体混合物.....	6
第二章 真实气体	12
第一节 理想气体状态方程的偏差与压缩因子	12
第二节 不可忽视的分子力	15
第三节 对偏差的解释	18
第四节 真实气体状态方程	20
第五节 对比态原理与偏心因子	43
第六节 剩余性质	51
第七节 真实气体混合物	53
第三章 理想溶液	64
第一节 理想溶液的概念	64
第二节 亨利定律与拉乌尔定律	66
第三节 理想溶液的依数性	68
第四章 非理想溶液	74
第一节 热力学性质与热力学关系	74
第二节 偏摩尔性质与化学位	78
第三节 吉布斯-杜亥姆方程	89

第四节	混合变量	90
第五节	逸度与活度的概念	94
第六节	标准态	101
第七节	过剩性质	105
第八节	各种溶液之归纳	108

下篇 物性数据

第五章	基本数据	111
第一节	热容与比热	111
第二节	密度、重度、比重与比容	124
第三节	粘度	134
第四节	导热系数	147
第五节	扩散系数	155
第六节	蒸气压	162
第七节	表面张力	166
第八节	正常沸点	174
第六章	热力学数据	178
第一节	焓与熵	178
第二节	绝对熵与标准生成(反应)熵	198
第三节	标准生成自由焓与标准自由焓变化	205
第四节	普遍化压缩因子图	206
第五节	普遍化第二维里系数关系式	215
第六节	普遍化焓差图与普遍化熵差图	226
第七节	温-熵图、焓-熵图、压-焓图、温-焓图、焓-浓图与 湿-焓图	237
第八节	普遍化逸度系数图	253
第七章	气液平衡数据	257

第一节	溶解度与亨利系数	257
第二节	逸度与逸度系数	263
第三节	活度与活度系数	273
第八章	化工过程的热效应	290
第一节	显热与潜热	290
第二节	溶解热与稀释热	295
第三节	生成热与燃烧热	301
第四节	化学反应热	308
第五节	热量衡算	322
第九章	化学平衡数据	328
第一节	平衡转化率与反应进度	328
第二节	平衡常数	331
第十章	纯物质特性参数的计算和无因次数群	344
第一节	临界常数的计算	344
第二节	偏心因子的计算	350
第三节	势能常数的计算	351
第四节	无因次数群	354
附录		361
一、	国际单位制及单位换算	361
二、	基本物理常数	365
三、	国际原子量表	367
四、	常用数学符号	370
五、	数学知识简介	375
六、	希腊字母表	381
主要参考书		382

上篇 热力学基础

第一章 理想气体

第一节 理想气体的特征

气体是一种物质。自然界中的一切物质，都由许多不连续的、彼此间有一定距离的微粒——分子——组成。

通过许多实验可以证明，分子是有大小的，分子与分子间有相互作用力。这虽然是客观存在的事实，但我们研究问题总是先从简单处着手，然后步步深入，以接近事物的本质。开始研究气体性质时，通常可以对气体分子作如下两点假设：

(1) 气体分子的大小，与气体所占的总体积相比，可以忽略不计。

(2) 气体分子间的平均距离很大，可以认为分子间不存在作用力。

以上两点即为理想气体的特征。正是由于这一特征，理想气体才与实际气体不同，才表现出其特有的性质。

虽然理想气体只是一种理想状况，实际上并不存在，但它却是真实气体在低压、高温时的一种极限情况。压力愈低，则一定量气体的体积就愈大，而单个分子的大小没有变化，那么气体中所有分子的集合体与气体所占的总体积相比，可以略去不计，从而实现了以上两点假设的第一点。也正由于压力低时，一定量气体的体积较大，气体分子间的平均距离也随之增大，

因而可以认为分子间不存在作用力，于是实现了以上两点假设的第二点。当温度较高时，一定量气体的体积也随之增大，同样可以实现以上两点假设。

化工生产过程中，有不少气体处在低压、高温的情况下，因而可以将这些气体看作理想气体，用理想气体的状态方程进行设计计算。另一方面，任何真实气体的状态方程，在低压、高温时也必然可以简化成为理想气体状态方程，也就是说，利用理想气体状态方程可以判断真实气体状态方程之极限情况的正确程度。这也正是我们研究理想气体与理想气体状态方程的实际意义之所在。

第二节 理想气体状态方程

在十七、十八和十九世纪初的一段时期内，为了研究气体的物理性质，通过实验测定，一些科学家发现了低压下气体性质的规律，并总结出波义耳定律、盖·吕萨克定律和亚佛加德罗定律。这些定律表明一定量气体所占有的体积 V 、压力 P 及温度 T 之间的关系。

综合以上三个定律，便可得到理想气体状态方程：

$$PV = nRT \quad (1.1)$$

式中 P ——气体的压力；

T ——气体的温度；

n ——气体的摩尔数；

V —— n 摩尔的气体在 P 、 T 时所占的体积；

R ——通用气体常数。

理想气体状态方程虽然有实验测定作为基础，但限于当时的条件，实验测定的压力比较低，因而对大多数气体来说，它只是在低压、高温时的一个近似的规律。

正因为这是大多数气体在低压、高温时都遵循的一个定律，

所以可以把它当作在一定范围内对所有气体都是普遍适用的。这样，我们就可以认为，绝对符合 $PV = nRT$ 关系式的气体为理想气体，并将这个关系式称为理想气体状态方程。因此，所谓理想气体，虽然实际上不存在，但也并非是凭空设想出来的，而是一切真实气体在低压、高温时所表现出的规律的一种概括。

理想气体状态方程虽然只是一种近似的规律，但其实际意义并不因此而降低，尤其在工程计算上有很大的应用价值。这是因为它既简单，用起来又很方便，而且适用于所有气体。所以在实际工作中，特别是在缺少数据时，往往要使用它。

理想气体状态方程具体应用时的压力范围与温度范围视气体种类不同而不同，不能作统一的规定。一般来说，对一些难液化的气体（如 N_2 、 H_2 、 O_2 ），在常温下，适用的压力范围比较大，甚至到几十个大气压。但对一些容易液化的气体（如 NH_3 、 SO_2 、 CO_2 等）来说，纵使在一个大气压下，也有显著的误差。当然，是否使用理想气体状态方程，还取决于工程计算本身要求的是粗略估算还是精确计算，前者可以使用理想气体状态方程，后者就不适用了。

第三节 通用气体常数

理想气体状态方程 $PV = nRT$ 中的 R 称为通用气体常数。之所以通用，且又是一个常数，是因为其数值大小仅与 P 及 V 的单位有关，与 P 及 V 的大小以及气体的种类均无关。要正确使用理想气体状态方程，就应特别注意， R 的单位要与 P 、 V 、 n 和 T 的单位相一致。许多计算错误都是由于 R 的单位选取不当而产生的。

对于化工计算来说，多采用 M. K. S. 制，也就是通常所说的米千克秒制。这时 R 的数值为

$$0.0848 \frac{(\text{kg}/\text{cm}^2) \cdot \text{m}^3}{\text{kmol} \cdot \text{k}} \left\{ \frac{(\text{千克}/\text{厘米}^2) \cdot \text{米}^3}{\text{千摩尔} \cdot \text{K}} \right\}$$

$$848 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{kmol} \cdot \text{k}} \left(\frac{\text{千克} \cdot \text{米}}{\text{千摩尔} \cdot \text{K}} \right)$$

也有采用 C. G. S. 制的, 即厘米克秒制。这时 R 的数值为

$$8.314 \times 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{mol} \cdot \text{k}} \left(\frac{\text{尔格}}{\text{摩尔} \cdot \text{K}} \right)$$

还有几种常用的其他公制单位, 如:

$$0.08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{k}} \left(\frac{\text{大气压} \cdot \text{升}}{\text{摩尔} \cdot \text{K}} \right)$$

$$82.06 \frac{\text{atm} \cdot \text{ml}}{\text{mol} \cdot \text{k}} \left(\frac{\text{大气压} \cdot \text{毫升}}{\text{摩尔} \cdot \text{K}} \right)$$

$$1.987 \frac{\text{kcal}}{\text{kmol} \cdot \text{k}} \left(\frac{\text{千卡}}{\text{千摩尔} \cdot \text{K}} \right)$$

目前还广泛采用 SI (System International), 即国际单位制, 是 1960 年国际计量大会所通过的。采用此种单位制后, 能量单位卡路里用焦耳代替, 压力 P 的单位为 Pa (帕斯卡), 即 N/m^2 (牛/米²), 体积 V 的单位为 m^3 (米³), PV 乘积为 $\text{N} \cdot \text{m}$ (牛·米), 即 J (焦耳)。由于 1 atm (大气压) = $1.0133 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^2$ (牛/米²), 1 l (升) = 10^{-3} m^3 (米³), 所以

$$\begin{aligned} R &= 0.08206 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{k}} \\ &= 0.08206 \times \frac{1.0133 \times 10^5 \text{ N}/\text{m}^2 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{\text{mol} \cdot \text{k}} \\ &= 8.314 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{mol} \cdot \text{k}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{k}} \end{aligned}$$

英美一些国家的化工技术人员常采用英制单位。在这种单位制中, R 的数值为

$$1.987 \text{ Btu} \cdot \text{lb}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot (^\circ \text{R})^{-1}$$

Btu 是 British thermal unit 的缩写, 译为英热单位。1Btu = 1055.04J, 1lbmol 是磅分子, 1 磅等于 0.4536 公斤。 $^{\circ}\text{R}$ (Rankine Scale) 为英美等国所普遍采用的另一种温标, 即兰金温标。兰金温标也表示绝对温标, 它与开氏温标的关系如下:

$$T(^{\circ}\text{R}) = 1.8T(\text{K})$$

兰金温标、开氏温标、摄氏温标和华氏温标之间的关系如下:

$$0^{\circ}\text{C} = 273.15\text{K} = 491.67^{\circ}\text{R} = 32^{\circ}\text{F}$$

几种主要压力单位之间的关系如下:

$$\begin{aligned} 1\text{Pa} &= 1\text{N}\cdot\text{m}^{-2} = 1 \times 10^{-5}\text{bar} = 10\text{dyn}\cdot(\text{cm})^{-2} \\ &= 9.8692 \times 10^{-6}\text{atm} = 1019.6857 \times 10^{-8}\text{kg}\cdot(\text{cm})^{-2} \\ &= 750.0592 \times 10^{-6}\text{mmHg} \\ &= 1450.7724 \times 10^{-7}\text{lb}\cdot(\text{in})^{-2} \end{aligned}$$

〔例 1.1〕 已知某化肥厂半水煤气柜内的压力为 775.2 mmHg、温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、气柜容积显示出半水煤气的体积为 1500 m^3 , 试计算气柜内半水煤气的摩尔数。

〔解〕 因压力较低, 可视为理想气体, 所以可用 (1.1) 式计算。

$$\begin{aligned} \because P &= 775.2\text{mmHg} = 1.020\text{atm}, V = 1500\text{m}^3, \\ T &= 25 + 273.15 = 298.15\text{K} \end{aligned}$$

$$\therefore n = \frac{PV}{RT} = \frac{1.020 \times 1500}{0.08206 \times 298.15} = 62.50\text{kmol}$$

〔例 1.2〕 某变换炉操作压力为 $1.06 \times 10^6\text{Pa}$ 、温度为 480 $^{\circ}\text{C}$ 、每小时送入变换炉的气体为 4500 m^3 (STP)①, 试计算

① 工程上往往将 0 $^{\circ}\text{C}$ 、1atm 时的体积称为标准状况体积, 或简称标准体积。标准状况一般用符号 STP 表示。

每小时实际通过变换炉的气体体积。

〔解〕 本题实际上是由已知温度、压力下的体积，求另一温度、压力下的体积。

先将压力由帕斯卡换算成大气压：

$$\because 1\text{Pa} = 9.8692 \times 10^{-6}\text{atm}$$

$$\therefore 1.06 \times 10^5 \text{Pa} = 1.06 \times 10^5 \times 9.8692 \times 10^{-6} = 1.05\text{atm}$$

再按(1.1)式进行计算。

$$\text{标准状况：} P_1 V_1 = nRT_1$$

$$\text{实际状况：} P_2 V_2 = nRT_2 \quad \text{两式相除得}$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\text{所以} \quad V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{1.00 \times 4500 \times 753}{1.05 \times 273} = 1.18 \times 10^4 \text{m}^3$$

第四节 理想气体混合物

在化工生产中，常有由几种气体组成的混合气体，如生产合成氨的半水煤气中就含有 H_2 、 CO 、 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2S 及少量的 CH_4 和 Ar 。倘若这几种气体的性质，在所处的状态下，与理想气体很接近，那么就可以认为整个半水煤气是理想气体，这时的气体混合物被称为理想气体混合物。理想气体的状态方程也必然适用于理想气体混合物。

设一理想气体混合物由 1、2、3... i 种气体组成。各组成气体的摩尔数为 n_1 、 n_2 、 n_3 ... n_i ，各组成气体的分压为 P_1 、 P_2 、 P_3 ... P_i 。混合物的总压力为 P ，总体积为 V ，温度为 T 。

写出各组成气体的状态方程：

$$P_1 V = n_1 RT$$

$$P_2 V = n_2 RT$$

$$P_3 V = n_3 RT$$

$$\begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ P_i V = n_i RT \end{array} \quad (a)$$

将以上 i 个式子加起来, 得

$$(P_1 + P_2 + P_3 + \cdots + P_i) V = (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots + n_i) RT$$

即

$$PV = nRT \quad (b)$$

将(a)式与(b)式相除, 得

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

y_i 为气体 i 的摩尔分数, 所以

$$P_i = P y_i \quad (1.2)$$

上式表明, 在理想气体混合物中, 任一组成气体的分压 P_i , 等于混合物的总压力 P 乘以该组成气体的摩尔分数 y_i 。这就是分压定律, 又称为道尔顿(Dalton)分压定律。这里所说的某一组成气体的分压是相当于它单独存在而具有与混合气体相同的温度与体积时所施的压力。

假若知道的不是各组成气体的分压 P_1 、 P_2 、 P_3 、 $\cdots$ 、 P_i , 而是分体积 V_1 、 V_2 、 V_3 、 $\cdots$ 、 V_i , 那么同样可得出

$$V_i = V y_i \quad (1.3)$$

上式表明, 在理想气体混合物中, 任一组成气体的分体积 V_i , 等于混合物的总体积 V 乘以该组成气体的摩尔分数 y_i 。这就是分体积定律, 又称为阿马格(Amagat)分体积定律。这里所说的某一组成气体的分体积是相当于它单独存在而具有与混合气体相同的温度与压力时所占的体积。

由分压定律和分体积定律可以看出

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{P_i}{P} = \frac{V_i}{V} \quad (1.4)$$

此式表明，对于理想气体混合物，压力分数、体积分数和摩尔分数都是一样的。这个概念十分重要，在化工计算中很有用。例如已知总压 P 和总摩尔数 n ，又通过气体分析知道混合气体的体积百分含量（即 $\frac{V_i}{V}$ ），那么就可以很方便地算出各组分的组分数及分压：

$$n_i = n \cdot \frac{V_i}{V}, \quad P_i = P \cdot \frac{V_i}{V}$$

利用分压定律和分体积定律，还可以计算气体混合物的平均分子量。在化工计算中，常常遇到一种气体混合物，其组成或重量在生产过程中并不改变。如在干燥过程中，干空气只作为需要移去蒸气的载体，空气的组成和重量在干燥过程中并没有改变。这样，就可以把空气当作一种纯气体来处理，求出其假想的平均分子量，或称作表观分子量。

设气体混合物中各组成气体的质量为 G_1 、 G_2 、 G_3 、 $\cdots$ 、 G_i ，各组成气体的分子量为 M_1 、 M_2 、 M_3 、 $\cdots$ 、 M_i ，则混合气体的平均分子量为

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \frac{G}{n} = \frac{G_1 + G_2 + G_3 + \cdots + G_i}{n} \\ &= \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \cdots + n_i M_i}{n} \\ &= y_1 M_1 + y_2 M_2 + y_3 M_3 + \cdots + y_i M_i \quad (1.5) \end{aligned}$$

上式表明，理想气体混合物的平均分子量等于各组分的摩尔分数与其分子量乘积之和。

由此可得出混合气体平均密度的计算式为

$$\bar{\rho} = \frac{G}{V} = \frac{GP}{nRT} = \frac{\bar{M}P}{RT} \quad (1.6)$$

有了上述这些关系式，就可以很方便地对理想气体混合物

进行计算了。这里要特别指出的是，分压定律和分体积定律只能用于理想气体混合物，也就是说，在实际的设计计算中，只适用于处在低压和较高温度的气体混合物。

〔例 1.3〕某厂用水吸收氯化氢制造盐酸。进入吸收塔的气体组成为 25% HCl 和 75% 空气（体积百分比），在塔内有 98% 的 HCl 被水吸收。气体进塔的温度为 50℃、压力为 743 mmHg；气体出塔时的温度为 25℃、压力为 738 mmHg。试计算（忽略气体中的水分）：

- (1) 每 100m³ 气体进入吸收塔后，出塔时的体积是多少？
- (2) 出塔气的组成？
- (3) 每 100m³ 气体进入吸收塔后，被吸收的 HCl 质量是多少？

〔解〕(1) 100m³ 气体入塔后，仅 HCl 的体积由于被水吸收了 98% 而减少了，而空气的量在吸收过程中并没有变化。

$$\text{进塔气中 HCl 的体积} = 100 \times 0.25 = 25\text{m}^3$$

$$\text{被水吸收的 HCl 体积} = 25 \times 0.98 = 24.5\text{m}^3$$

$$\text{未被吸收的 HCl 体积} = 25 - 24.5 = 0.5\text{m}^3$$

$$\text{塔内未被吸收气体的总体积} = 75 + 0.5 = 75.5\text{m}^3$$

$$\text{出塔气的体积} = \frac{75.5 \times 743 \times 298}{738 \times 323} = 70.1\text{m}^3$$

(2) 出塔气的组成：

$$\text{HCl} = \frac{0.5}{75.5} = 0.66\%$$

$$\text{空气} = \frac{100 - 0.66}{100} = 99.34\%$$

(3) 将在 743 mmHg 和 50℃ 时被吸收的 HCl 体积换算成标准状况体积，则

$$V(\text{STP}) = \frac{24.5 \times 743 \times 273}{760 \times 323} = 20.2\text{m}^3$$