

高等学校教学参考书

流体的分子热力学

胡 英 编

高等教育出版社

53.8177
392

高等学校教学参考书

流体的分子热力学

胡 英 编

(345) 11

24.5.20 8



本书内容包括流体的热力学、分子间力与位能函数、流体的 $P-V-T$ 关系、混合物的逸度、溶液的理论、活度系数关联式等部分。本书可作为大学生学习化学热力学、统计热力学、化工热力学的参考书,也可以作为研究生的教材,以及供有关科技人员参考。

本书经高等学校工科化学教材编审委员会物理化学编审小组委托浙江大学韩世钧及成都科学技术大学郭润生审阅,同意作为高等学校教学参考书出版。

高等学校教学参考书

流体的分子热力学

胡 英 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民邮电出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 15.875 字数 383,000

1982年5月第1版 1983年7月第1次印刷

印数 000,001—7,500

书号 13010·0764 定价 2.45 元

目 录

绪论	1
第一章 流体的热力学	7
§ 1-1 引言	7
§ 1-2 热力学基础	8
1-2.1 热力学基本方程	8
1-2.2 化学位	13
1-2.3 偏离函数	15
1-2.4 雅可比行列式	19
§ 1-3 平衡与稳定性准则	25
§ 1-4 偏摩尔量	33
1-4.1 由总体摩尔量求偏摩尔量	34
1-4.2 吉布斯-杜亥姆方程	36
§ 1-5 理想溶液与非理想溶液	40
1-5.1 理想溶液的定义	40
1-5.2 过量函数	43
§ 1-6 逸度	46
1-6.1 纯物质或混合物作为整体的逸度	46
1-6.2 混合物中组分的逸度	49
1-6.3 逸度与平衡	52
§ 1-7 活度	55
§ 1-8 相平衡时 T 、 P 、 x 、 y 间的相互依赖关系	63
1-8.1 由 T 、 P 、 x 、 y 数据计算活度系数	64
1-8.2 通过活度系数校验热力学一致性	65
1-8.3 T 、 P 、 x 、 y 间相互推算的直接法	68
1-8.4 T 、 P 、 x 、 y 间相互推算的间接法	79
文献	81
第二章 分子间力与位能函数	83
§ 2-1 引言	83

§ 2-2 静电作用	84
§ 2-3 诱导作用	90
§ 2-4 色散作用	92
§ 2-5 弱化学作用	96
2-5.1 氢键	96
2-5.2 电荷转移	102
§ 2-6 分子间力与物性的关系	105
§ 2-7 位能函数	111
§ 2-8 兰纳-琼斯位能函数	113
2-8.1 凝聚系统的位能	118
§ 2-9 基哈拉位能函数	121
§ 2-10 斯托克迈尔位能函数	126
文献	127

第三章 流体的 P - V - T 关系129

§ 3-1 引言	129
§ 3-2 统计力学基础	130
3-2.1 吉布斯正则分布	131
3-2.2 正则配分函数	133
3-2.3 位形配分函数	134
3-2.4 巨正则分布	137
§ 3-3 维里方程	140
3-3.1 两种形式的维里方程	140
3-3.2 维里方程的理论基础	145
§ 3-4 维里系数与位能函数	149
§ 3-5 径向分布函数法	161
3-5.1 径向分布函数	161
3-5.2 由径向分布函数求系统的位能	164
3-5.3 由径向分布函数求得状态方程	165
§ 3-6 对应状态原理	168
3-6.1 对应状态原理的统计力学基础	169
3-6.2 第三参数——偏心因子	176
3-6.3 极性分子	187
3-6.4 量子流体	191

§ 3-7 立方型状态方程	196
3-7.1 各种类型的立方型方程	196
3-7.2 立方型方程的剖析	202
3-7.3 一个总包性的立方型方程	210
§ 3-8 多参数状态方程	215
§ 3-9 化学作用	225
3-9.1 缔合的影响	226
3-9.2 缔合与第二维里系数	230
文献	234
第四章 混合物的逸度	237
§ 4-1 引言	237
§ 4-2 由 P - V - T 关系计算热力学性质	238
4-2.1 以 P 和 T 为独立变数	238
4-2.2 以 V 和 T 为独立变数	242
§ 4-3 混合规则	245
4-3.1 随机混合物	246
4-3.2 范德华虚拟参数	249
4-3.3 交叉相互作用	251
4-3.4 半经验的混合规则	252
4-3.5 量子流体的混合规则	259
4-3.6 状态方程中的混合规则	260
4-3.7 液体混合物的混合规则	268
4-3.8 多流体理论	268
§ 4-4 利用对应状态原理计算	270
§ 4-5 由维里方程计算	276
§ 4-6 由状态方程计算	278
§ 4-7 缔合与逸度	283
4-7.1 缔合系统的热力学	283
4-7.2 只有一种组分有缔合作用的情况	285
4-7.3 各组分均有缔合作用的情况	286
§ 4-8 由 P - V - T 关系研究气液平衡	291
4-8.1 纯物质蒸气压的计算	292
4-8.2 由状态方程研究多组分气液平衡	294

§ 4-9 由对应状态原理研究气液平衡	301
文献	307
第五章 溶液的理论	310
§ 5-1 引言	310
§ 5-2 斯格恰-希尔勃兰德理论	314
5-2.1 过量内能公式的推导	314
5-2.2 正规溶液	319
§ 5-3 分布函数理论	324
5-3.1 分布函数	326
5-3.2 Y-B-G 式与 P-Y 式	329
5-3.3 定标粒子理论	333
5-3.4 定标粒子理论的应用	339
§ 5-4 微扰理论	345
5-4.1 微扰的基本原理	346
5-4.2 范德华模型	351
5-4.3 巴克尔-亨德森理论	356
§ 5-5 保形溶液理论与对应状态原理	363
5-5.1 保形溶液理论	363
5-5.2 形状因子与对应状态原理	367
§ 5-6 似晶格模型理论	380
5-6.1 S-正规溶液	381
5-6.2 无热溶液	386
5-6.3 非无热溶液	395
§ 5-7 胞腔理论	398
5-7.1 胞腔模型的液体理论	398
5-7.2 胞腔模型的溶液理论	402
5-7.3 平均位能模型的溶液理论	406
§ 5-8 弗洛瑞的溶液理论	414
5-8.1 位形配分函数	415
5-8.2 液体的状态方程	416
5-8.3 二元溶液	420
5-8.4 理论的进一步修正	426
§ 5-9 缩合溶液理论	445

5.9.1 缔合常数与活度系数	446
5.9.2 考虑物理相互作用的缔合溶液理论	450
5.9.3 只有一个组分有自缔合的情况	450
5.9.4 只有一个组分有自缔合,但有交叉缔合的情况	456
文献	459
第六章 活度系数关联式	465
§ 6-1 引言	465
§ 6-2 沃尔型方程	467
6.2.1 两参数沃尔型方程	470
6.2.2 三参数沃尔型方程	474
§ 6-3 局部组成型方程	477
6-3.1 威尔逊式与 NRTL 式	477
6-3.2 各种局部组成型方程的相互关系	489
6-3.3 由缔合模型导出威尔逊式	491
§ 6-4 基团贡献法	493
文献	497
后记	499

绪 论

气体和液体统称为流体。在化工生产过程中,多数场合都要与流体打交道。分离过程中的单元操作如蒸馏、吸收和萃取等,全部是处理流体,蒸发、结晶和吸附等则是部分地涉及流体。反应过程也一样,除了完全是流体的均相反应外,多相反应如焙烧和多相催化,也要遇到流体。研究流体的性质,对于化工过程的开发、研究和设计,是一个必不可少的基础工作。

流体的性质有两大类:一类是平衡性质,或称热力学性质,指的是流体处于平衡时,温度、压力、体积、组成以及各种热力学函数如内能、焓、热容、熵、自由能、自由焓等的变化规律。另一类是迁移性质,指的是扩散、粘滞性、热传导等涉及物质或能量的实际传递过程的非平衡态的特性。本书内容限于前者,并且侧重于与相平衡有关的流体热力学性质。

流体相平衡性质研究的根本目的,在于揭示相平衡时温度、压力、各相体积、各相组成以及其他热力学函数间相互关系的规律。这种规律是蒸馏、吸收、萃取等单元操作的理论基础,也是处理一些包含流体的过程时所必须具备的知识。对于上述单元操作,其基本过程都是物质从一个相至另一个相的传递,当达到相平衡时,两个相的温度和压力必定分别相等,两个相的组成则总是有不同程度的差异。正是这种差异,使我们有可能利用上述单元操作达到分离的目的,相平衡则是分离的极限。生产实践对于相平衡性质研究的要求可以归结为:在一个相平衡系统中,当能够决定系统特性的那些独立的变量或性质确定后,其他的那些变量或性质应

该具有怎样的数值。例如气液平衡,当确定了液相组成与温度后,压力和气相组成应该怎样。

要解决这个问题,我们首先想到经典热力学。经典热力学是建筑在几个由宏观现象总结出来的基本定律之上发展起来的。运用热力学方法,已经推导出一整系列的联系各种宏观性质的普遍关联式。由于并不涉及还不很清楚的微观结构或模型,因此,这种关系式高度可靠。其中最重要的关系式称为热力学基本方程,具体形式如下:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i$$

这四个式子是完全等价的,可以从一个推出其他三个,它们将 P 、 V 、 T 、 S 、 U 、 H 、 F 、 G 以及组成的变化相互联系起来。在使用这些式子时,有两点需要注意。第一,应该选择几个性质作为独立变量。这个问题是由热力学导得的相律来解决的。相律的数学形式为:

$$\mathcal{F} = K - \pi + 2 - \mathcal{R}$$

式中 $\mathcal{F}$ 是自由度,即所有强度性质中独立变数的数目。相律表达了自由度与组分数 K 、相数 π 以及独立的化学反应数 $\mathcal{R}$ 之间的普遍关系。第二,必须强调指出,这几个式子只是规定了各种性质的变化之间所必须遵循的相互依赖关系,而并没有指出各种性质(从属变量)与独立变量间的关系的具体函数形式,具体的函数形式是随具体系统而异的。但是,即使如此,热力学基本方程仍然给

我们提供了各种性质间相互关系的宝贵的信息。

当系统中只有一个单一的相, 并且没有化学变化时,

$$\mathcal{F} = K - 1 + 2 - 0 = K + 1$$

如已知组成 $x_1, x_2, \dots, x_{K-1}$ (共 $K-1$ 个, $x_K = 1 - \sum_{i=1}^{K-1} x_i$) 以及 T 与 P , 按照相律, 我们已经确定了所有的独立变量, 系统的性质应该完全确定了。然而, 正如上面指出的, 热力学基本方程并没有告诉我们其它的那些性质如 V, S, U, H, F, G 等与 T, P, x (当然还应指定物质的数量 n) 之间的具体函数关系, 因而并不知道那些从属变量的具体数值。但是, 热力学基本方程却能导得其它的那些从属变量之间必须遵循的相互依赖关系, 经验表明, 只要我们知道其中几个, 就能够将所有的其它从属变量推算出来。例如知道了 V 的变化规律即 $P-V-T-x$ 关系或状态方程, 以及 C_P , 我们就一定能够推算出所有其它的热力学性质。如果系统中有两个相共存, $\mathcal{F} = K - 2 + 2 - 0 = K$ 。为了将系统确定, 只要知道一个相的组成 $x(K-1$ 个) 以及 T (或 P) 就够了。当然, 我们并不知道其它的变量例如 P 以及另一相的组成 $y(K-1$ 个) 与 T, x 之间的具体函数关系, 因而不能就此决定 P 与 y 的具体数值。但是, 利用热力学基本方程, 原则上一定能导出 P 与 y 间的相互依赖关系。如果知道 P 的变化规律, 那么我们应该可以推算出另一相的组成 y 。

由状态方程推算其它的热力学性质, 以及由 T, P, x 推算 y , 是经典热力学应用于相平衡性质研究的最突出的成果。但是从这里也看到了经典热力学的局限, 因为它并没有能最终地解决前面提到的要求, 即当独立变量确定后, 其它性质应该具有怎样的数值。具体地说, 对于一个相的系统, 如果 T, P, x 确定了, V 应该怎样呢? 也就是说状态方程应该有什么样的具体形式呢? 对于两

个相的系统, 当 T 、 x 确定了, P 和 y 应该怎样呢? 也就是说相平衡关系应该是什么样的呢? 这些问题并不是宏观性质间的普遍联系问题, 而是涉及到每一个具体系统的特性, 不同的系统有不同的状态方程, 有不同的相平衡关系。它们显然不能由不考虑系统特性的经典热力学来解决。

要研究系统的特性, 必须应用统计力学。统计力学从物质的微观结构出发, 运用统计的方法, 将宏观性质看作是相应微观量的统计平均值, 因而建筑起了联系微观结构与宏观性质之间的桥梁。应用统计力学, 原则上可以预测宏观性质, 可以预测系统的特性。注意我们这里使用术语“预测”, 专指由微观结构预测宏观性质, 而前面用的“推算”, 则专指从一些宏观性质推算另一些宏观性质。预测是应用统计力学原理, 推算则使用经典热力学方法。

对于流体来说, 如果从微观考察, 最基本的问题是分子间的相互作用, 不同结构的分子有着不同类型的分子间相互作用, 并决定了它们所形成的系统有不同的宏观特性。当应用统计力学方法时, 由于分子间彼此互不独立, 因此通常使用吉布斯正则分布, 而不是使用适用于近独立子系的玻尔茨曼分布来进行研究。如果对分子间相互作用了解得很清楚, 又能克服运用统计力学时数学处理上的困难, 应该可以从根本上解决上面提出的问题, 应该可以完全由分子参数预测状态方程, 并进而预测所有的热力学性质, 预测相平衡关系。但是, 可惜的是, 目前我们对分子间相互作用的了解还很不够, 数学处理上也还有许多值得探讨的问题, 因此, 在应用统计力学时, 还不可避免地常常要使用半经验的微观模型, 需要采取简化的数学处理方法。总之, 这还是一个很不成熟的需要花费很大精力去研究的领域。

从上面简短的讨论可知, 为了研究流体的平衡性质或热力学性质, 需要综合运用经典热力学、统计力学以及一些半经验的模型

和方法。所以我们将这本书取名为流体的分子热力学。它的主要任务是介绍流体的热力学性质研究的基本情况,使用的方法则是经典热力学、统计力学和经验方法的综合。分子热力学并不是一个已经得到公认的名称,在有的著作中,例如:

J. H. Knox, "Molecular Thermodynamics" (1978).

分子热力学实际上是统计热力学的一个别名;而在有的著作中,例如:

J. A. Fay, "Molecular Thermodynamics" (1965).

则用这个名称表示热力学与统计力学的结合。我们采用这个名称显然与后者比较相近。但是我们这里并不是介绍热力学与统计力学本身,而是对流体热力学性质研究的应用。与本书内容相近的有下面两本书,可以参阅:

J. M. Prausnitz, "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria" (1969).

K. C. Chao, R. A. Greenkorn, "Thermodynamics of Fluids" (1975).

本书的内容编排如下:

第一章为流体的热力学,介绍经典热力学对流体的应用。

第二章为分子间力与位能函数,介绍分子间力知识的现状。

第三章为流体的 P - V - T 关系,应用统计力学并结合经验的方法讨论各种类型的状态方程。

第四章为混合物的逸度,应用状态方程以及混合规则计算逸度,并应用于相平衡关系的研究。

第五章为溶液的理论,介绍溶液的各种统计理论及其应用。

第六章为活度系数关联式,将溶液的理论结合经验的方法应用于相平衡关系的研究。

本书是为研究生设计的,也可作为大学生学习化学热力学、统

计热力学、化工热力学时的参考书。每一章后面附有文献,是为了有助于进一步学习和研究。

第一章 流体的热力学

§1-1 引言

我们假设读者已经学过物理化学，已经熟悉了系统、环境、状态、状态函数、过程、过程变量、容量性质、强度性质等热力学常用术语，基本上掌握了热力学第一、第二、第三定律的基本原理，并且能正确地使用内能、焓、熵、自由能、自由焓、化学位、逸度和活度等热力学函数来初步解决相平衡和化学平衡的实际问题。

这里只需要再重复强调一点：热力学是一种宏观的理论。整个热力学的内容都是在三个完全由宏观现象归纳总结出来的定律的基础上，运用数理逻辑方法演绎得出的各种宏观性质间的普遍联系。由于前提是确定无疑的，演绎的方法也合乎科学，因而所得到的各种普遍联系非常可靠。例如克拉佩龙方程，

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

它将单元系统相平衡时温度与压力的依赖关系与相变热和体积变化联系起来，任何具体的单元系统都必须符合这个方程。这种普遍的联系的意义在于：我们可以不必对每一种性质都进行实验测定，只需测定其中少数几种，而将其它性质根据这种普遍关系推算出来。这种意义由于下述事实而显得更为重要，大家知道，各种性质的实验测定的准确度是不一样的，例如气液平衡，气相组成的准确度要比液相组成差得多，热力学使我们有可能致力于测定那些相对来说准确度较高的性质，而将准确度较差的性质例如上述气相组成，用热力学的普遍关系式推算出来，从而改善整个数据系列

的质量。当然,热力学也有它的短处,由于热力学不涉及物质的微观结构或模型,因此对某一系统的特性,例如 P - V - T 关系、热容、生成热、相平衡常数等,不能给出具体的知识。有关这些特性的理论,需要统计力学的帮助,这将在以后章节介绍。

本章的标题是流体的热力学,表明我们研究的对象主要是气体和液体,当然有关的原理原则上也可以用于固体。在本章中,我们将从热力学基本方程开始,接着讨论平衡准则与稳定性判据,然后介绍适用于多组分系统的一些特殊规律,如偏摩尔量与整体量的关系,吉布斯-杜亥姆方程、过量函数与逸度、活度等,最后着重讨论热力学在多组分气液平衡中的应用。

§1-2 热力学基础

1-2.1 热力学基本方程

热力学第一、第二定律通常可用微分式表达如下:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-1)$$

$$\delta Q/T_{\#} - dS \leq 0 \quad (1-2)$$

这两个式子严格地说只适用于封闭系统。如果是敞开系统,还须计入由于物质流进流出而引起的 U 或 S 的变化。在这两个式子中已经规定,以系统为主体,吸热为正,放热为负,做功为正,得功为负。

今在封闭系统中进行一无穷小过程,为简明起见,设系统中温度和压力是均匀的,并且只做膨胀功。另一方面,还暂时假设已达热平衡和力平衡,即 $T_{\#} = T$, $P_{\#} = P$ (这一假设下面将解除)。这时,首先可将式(1-1)写为:

$$dU = \delta Q - PdV \quad (1-3)$$

式中 δW 用 PdV 代替,意味着已经假设了 $P_{\#} = P$ 。以式(1-2)代

入上式, 注意 $T_{*} = T$, 得:

$$dU \leq TdS - PdV \quad (1-4)$$

式中不等号用于实际过程或不可逆过程, 等号则用于可逆过程。当然, 由于已经假设了热平衡和力平衡, 实际过程的不可逆性应完全由相变化或化学变化所引起。

现在需要指出, 式(1-4)在使用时, 热平衡和力平衡的条件实际上并不是必需的。这是因为热平衡、力平衡与相平衡、化学平衡不同, 后者是由系统本身决定的, 前者则由于已经假设系统的温度和压力是均匀的, 因而主要受环境约束, 它决定于 $T_{*} = T$ 、 $P_{*} = P$ 的条件是否满足。在已知状态变化间, 我们可以通过改变 T_{*} 和 P_{*} , 使之进行不同的过程, 这时, 热与功可以不同, 但状态函数的变化依然如旧。在式(1-4)中, 只涉及状态函数及其变化, 因此与热平衡、力平衡的条件, 即 $T_{*} = T$ 和 $P_{*} = P$ 在过程中是否满足无关。式(1-4)的条件总的来说是封闭系统只做膨胀功, 其中“ $<$ ”适用于偏离相平衡和化学平衡的过程, “ $=$ ”适用于保持相平衡和化学平衡的过程。

如果没有相变化和化学变化, 即对于一个一定数量的组成恒定的系统, 在只做膨胀功的条件下, 不论热平衡和力平衡的条件是否满足, 即不论是可逆过程还是不可逆过程, 式(1-4)只能用等号,

$$dU = TdS - PdV \quad (1-5)$$

现在需要引入一个独立于第一定律和第二定律以外的经验规律, 它涉及到如何完全地描述系统的平衡态。一般来说, 平衡应包括力平衡、热平衡、相平衡和化学平衡, 但是当系统偏离力平衡、热平衡以至相平衡和化学平衡时, 只要系统的温度和压力是均匀的, 并且各相中的组成也是均匀的, 我们仍可按平衡态来处理。另一方面, 广义地说, 系统除了体积可以膨胀或压缩外, 还可进行 L 个 广义坐标的位移, 这些坐标记作 Y_k , $k=1-L$, 例如表面积的扩大