

449

TQ D3.1-43
Z34

化工热力学教程

主 编 张顺利
副主编 陈蔚萍 马同森

河南大学出版社

内 容 简 介

本书主要介绍了纯物质及其混合物的热力学性质、热力学基本定律及其在气体压缩、动力循环、制冷循环、均相混合、流体相平衡、化学反应平衡方面的应用和化工过程热分析的基本知识。

本书是程序式教材,共设10个程序。内容编排便于施教和自学,是化学工程及相关专业必备的教科书,也是化学工程技术人员的有效参考书。

化工热力学教程

主编 张顺利

责任编辑 马尚文

河南大学出版社出版

(开封市明伦街85号)

河南省新华书店发行

河南大学出版社电脑照排

郑州市邙山书刊商标装潢厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:31.25 字数:720千字

1998年7月第1版 1998年7月第1次印刷

印数:1—2000 定价:27.50元

ISBN 7-81041-560-3/O · 112

前 言

化工热力学是化学工程等各类化工专业的基础理论课,是化学工程学的主要分支学科之一。它所研究的内容是化工生产中各种有关单元操作和单元过程问题。其重要的研究内容是:实现某个物理和化学过程中,体系和环境之间所需交换的热量和功、化学反应平衡的最大产率的预算、相对化学物质转移的平衡条件及判断等。显然,化学工程师掌握化工热力学的知识和研究方法是十分必要的。

在教学过程中,学生往往感觉到热力学概念抽象、难懂,特别是用化工热力学的知识分析实际问题时更觉困难。为了帮助化工类专业的学生圆满完成化工热力学的学习,编者在长期的化工热力学教学实践的基础上,根据学生的认识规律,编著了这本教程。相信,本书的问世,将给各类化工专业的大学生提供一本便于自学的教科书,也为有志于自学成才者提供一本简明易学的自学教材,同时为从事化工过程生产和设计研究工作的工程技术人员提供一本有益的参考书。

本书是一本程序式的教材,每一个程序前都扼要地标明了学习目的及学习该程序所需要的知识,在此基础上开始一个程序的教学。每介绍一个内容,程序中都给出了引导理解、帮助掌握该内容的1~2个问题,并在下一个内容之前给出这些问题的答案,供读者检查自己对前一个内容学习的效果。每一个程序最后都给出了一定量的自我测试题,读者可以根据这个程序所学知识解答这些题,以此来检查自己对该程序所学知识的掌握情况。

本书共有10个学习程序,前两个程序为流体 p, V, T 及其相互关系和流体的热力学性质,介绍了纯物质流体及其混合物的热力学性质,是以后各程序的基础性知识。程序3, 4为流动体系的能量衡算和流动体系的熵平衡方程,介绍了热力学的基本定律及其简单应用。程序5为平衡及平衡损失,介绍了化工过程平衡分析的基础知识。后5个程序为气体的压缩、动力循环及其逆循环、均相混合体系热力学基础、流体相平衡、化学反应平衡,其中大部分内容是前5个程序知识的具体应用。

初学者使用这本教程要取得好的效果最好按如下方法进行:首先仔细地阅读每一程序开始标明的学习目的和所需具备的知识,并圆满地补充好还缺少的知识。然后,依次学习各子程序,在认真研读某子程序的主要内容后,独立写出提问的解答(这是最重要的,若能主动地这样做,学习将给你带来浓厚的兴趣)。答案正确与否,可以立即核对,参考答案就在下个子程序的开始。用这样的步骤钻研问题,能使你答对大多数问题。若在一个地方出了差错,就必须重读该子程序内容,并查看提问参考答案以及任何有关的资料,并设法弄懂这些参考答案又是怎样来的。当你确实理解了有关的答案后,就可以继续学习下一子程序。每学完一个程序可用一定的时间做练习题。然后,独立地完成程序末尾所给出的测试题,并利用程序中所给参考答案及评分标准检查自己的正误。若能做对90%以上,可以继续学习下一程序;若能做对70%以上,需有针对性地复习该程序的有关内容;若做对率在70%以下,必须全面地对该程序进行复习后才能继续学习下一个程序。

本书中程序 4,8,9 由张顺利执笔,程序 6,7 由陈蔚萍执笔,程序 10 和附录由马同森执笔,程序 1 由李惠云执笔,程序 2,3 由姚新建执笔,程序 5 由董留民执笔。陈蔚萍审修了程序 1,2,3,10,马同森审修了程序 5,6,7。全书由张顺利统改、定稿。

在编著本书时我们参考了国内外较成功的有关教材和大量有价值的文献,在这里向所有作者表示感谢。河南大学化学化工学院物理化学教研室和化工教研室的全体老师对本书提出了不少好的建议,胡立红女士对书中的问题答案及测试参考答案进行了细致验算,在这里一并表示感谢。特别值得提出的是河南省教委对本书的出版给予了有力的资助,河南大学出版社自然科学编辑室对本书的编著给予了很大的支持,这都对本书的早日面世起到了很大的推动作用。

由于编著者水平所限,本教程中存在谬误或不适之处在所难免,希望读者不吝指出,著者将表示衷心的感谢。

编著者

1997 年 1 月于开封

程序 1 流体的 p, V, T 及其相互关系

目的 1. 了解纯物质 p, V, T 之间的关系, 掌握理想气体状态方程、维利(Virial)方程、范德华(Van der waals)方程、R-K(Redlich-Kwong)方程及 SRK 方程及其应用。

2. 掌握流体的普遍化关联式。

3. 掌握真实气体混合物 p, V, T 之间关系的描述方法。

知识准备 理解压力(p)、体积(V)、温度(T)等概念的物理意义, 了解相律、相图等有关知识, 熟悉克拉佩龙(Clapeyron)方程、克-克(Clausius-Clapeyron)方程、盖·吕萨克(Gay-lussac)定律、波义耳(Boyle)定律及理想气体的概念。

1.1 相 律

在物理化学课程中, 学习了吉布斯(Gibbs)相律, 其表达式为:

$$f = C - P + n \quad (C = S - R - R')$$

问 1 该式中各符号代表的是什么量? 其物理意义是什么?

问 2 若不考虑温度、压力以外的影响因素, 当纯物质体系存在 1, 2, 3 个相时, 体系的自由度分别是多少?

1.2 纯物质的 p - V - T 行为

[答 1 吉布斯相律表达式中: f 为体系的自由度, 其物理意义是在保持体系原来相平衡(无旧相消失、无新相生成)的条件下, 体系能独立改变的强度性质的最大数目; P 为体系的相数, 其物理意义是体系中平衡共存的相总数; n 为外界对体系影响的因素数, 一般情况下, $n=2$, 即温度和压力两个强度因素影响体系; C 为体系的独立组分数; S 为体系中所存在的物种数; R 为体系中存在的独立的化学反应数; R' 为体系中各物质浓度之间的比例关系数。

答 2 根据吉布斯相律, 对于单组分体系, 当体系存在 1 个相时, 自由度 $f=1-1+2=2$; 当体系存在 2 个相时, 自由度 $f=1-2+2=1$; 当体系存在 3 个相时, 自由度 $f=1-3+2=0$ 。]

一般情况下, 单组分体系的可测变量有三个, 即体系的温度、压力和比容。根据吉布斯相律, 单组分体系最大的自由度是 2, 也就是 T, p, V 三个变量中只能有两个是独立的, 其中任意两个量的值确定了, 第三个量的值也就确定了。因而 T, p, V 三个量之间肯定有一定的关系。

1.2.1 纯物质体系的 p - T 关系

纯物质体系的 p - T 关系可由两种方法示出,一是图示法,另一是方程式法。

1.2.1.1 图示法

体系压力、温度、体积之间的关系用相图表达最为直观、明了、方便、准确。例如,纯物质的压力与温度之间的关系可用图 1.1 来表示。其中线 $\widehat{12}$ 代表了单组分体系在固、气两相平衡时体系压力与温度之间的关系;线 $\widehat{23}$ 代表了单组分体系在固、液两相平衡时体系压力与温度之间的关系;线 $\widehat{2C}$ 代表了气、液两相平衡时体系的压力与温度之间的关系。在某两相平衡时只要知道温度(或压力)就可根据相应的两相平衡线找出压力(或温度)。在单相区,可用等比容线来表达压力与温度的关系,如图中 $V_{m,1}$, $V_{m,2}$ 两条虚线就代表了单组分体系只有气相时,在一定比容 $V_{m,1}$, $V_{m,2}$ 下压力与温度的关系。

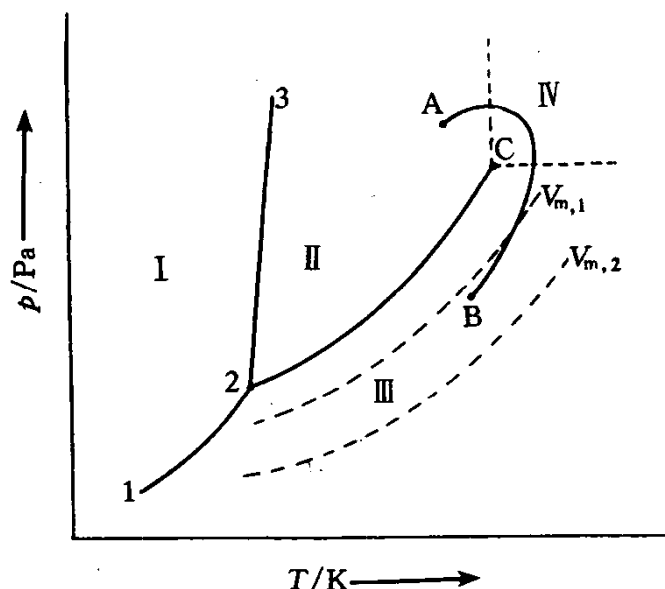


图 1.1 单组分体系相图

问1 图 1.1 中,面 I, II, III, IV 各代表什么意义?线 $\widehat{12}$, $\widehat{23}$, $\widehat{2C}$ 各代表什么意义?点 2, C 各代表什么意义?体系从 A 沿图中所示路线到 B 是否发生相变?

问2 图 1.1 中各面、线、点上的自由度各为多少?

1.2.1.2 方程式法

[答1 图 1.1 中面 I 为固相区*;面 II 为液相区;面 III 为气相区**;面 IV 为压缩流体区,或叫超临界流体区。线 $\widehat{12}$ 为气、固两相平衡线;线 $\widehat{23}$ 为固、液两相平衡线;线 $\widehat{2C}$ 为气、液两相平衡线。点 2 为气、液、固三相平衡点;C 点为临界点,此点所对应的温度称临界温度,

* 在高压下,随着压力和温度的不同,固相可以转型,因而对有一些物质在高压下,可有不同晶型的固相。不同晶型的固相不是同一个相。

** 气相区又可分为两部分,在临界温度以下,无论在等温条件下压缩,还是在等压条件下冷却,都会出现冷凝,这时的气体称作蒸汽。与固或液体平衡共存的蒸汽称作饱和蒸汽,高于平衡温度的蒸汽叫做过热蒸汽。蒸汽也可称为气体。在临界温度以上时,必称气体。

用 T_c 表示,所对应的压力称为临界压力,用 p_c 表示。纯物质在临界温度和临界压力以上不存在气、液两相共存的情况,而是以超临界流体的形式存在。超临界流体区与气相区之间没有相界线,与液相区之间也没有相界线,所以,纯物质体系沿图 1.1 中所示路线从状态 A 到状态 B 不经相变过程。

答 2 根据吉布斯相律可知:图 1.1 中各面上的自由度 $f=1-1+2=2$;各线上(不包括气相区里的等容线)的自由度 $f=1-2+2=1$;点 2 上的自由度 $f=1-3+2=0$;点 C 上的自由度 $f=0$ 。]

相图表示纯物质的 p - T 关系,虽说直观,但需要一个物质一张图。如果用方程式法表示就比较好一些。不同相数的单组分体系 p - T 关系可用不同的方程来表示。三相共存时, p, T 都是定值,其关系无须用方程表达;两相共存时, p, T 的关系可用克拉佩龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m, \text{相变}}}{T \Delta V_{m, \text{相变}}}$$

来表示;若为气、固或气、液平衡体系, p, T 的关系还可用克-克方程

$$\ln p^s = -\frac{\Delta H_{m, \text{相变}}}{RT} + \text{常数}$$

来表示;对单组分单相体系,在等容下, p, T 的关系也可用 $p=f(T)$ 或 $T=f'(p)$ 来表示。如低压下的气体体系,其 p, T 关系可表示为:

$$(p)_{V, n} = CT \text{ 或 } (T)_{V, n} = C'p$$

该式为盖·吕萨克定律。高压下的气体(实际气体)或液体的 p, T 关系式又有很多具体形式,待后文讨论。

问 在一刚性容器内,有一定量的低压气体,其压力为 0.100MPa,温度为 303K,当该体系的温度升至 350K 时,其压力为多少?

1.2.2 纯物质体系的 p - V_m 关系

[答 根据盖·吕萨克定律 $(p)_{V, n} = CT$, 则有 $p/T = C$ 。

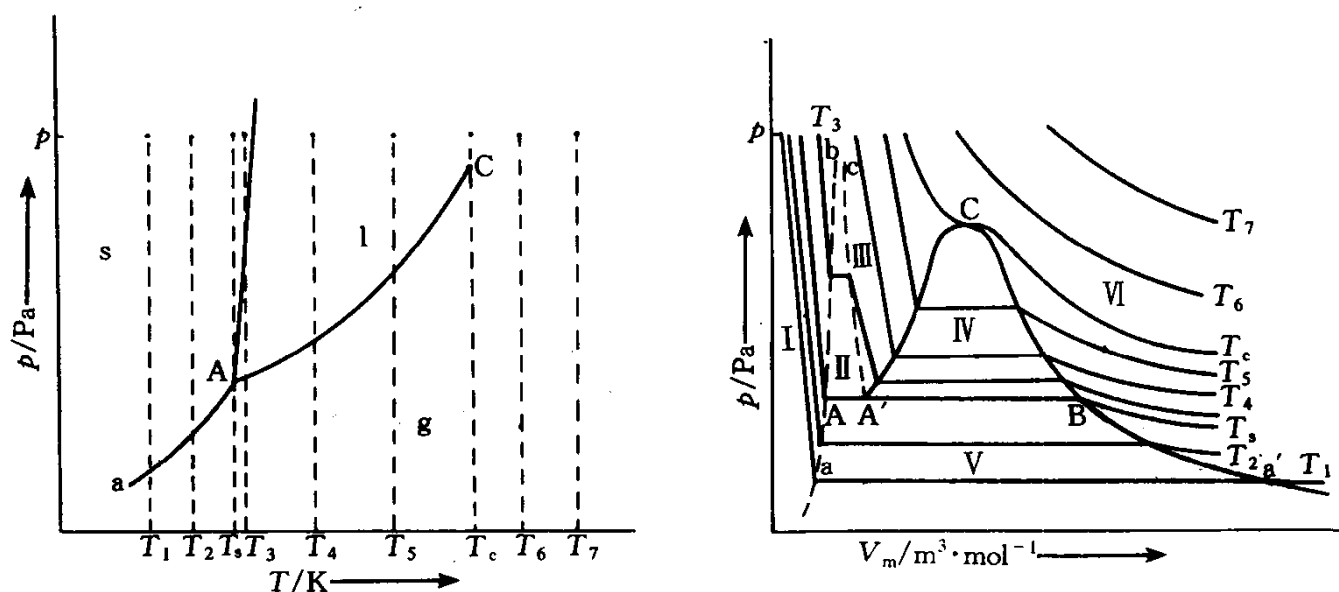
在第一种状态下, $p_1/T_1 = C$; 在第二种状态下, $p_2/T_2 = C$ 。所以

$$p_1/T_1 = p_2/T_2$$

即 $p_2 = T_2 p_1 / T_1 = 350K \times 0.100MPa / 303K = 0.116MPa$]

1.2.2.1 图示法

纯物质的 p - T 图没有显示体系容积的信息,若在 p - V_m 图上作一系列等温线,这些线就能显示出在一定的温度下体系 p 与 V_m 的关系[图 1.2(b)]。 p - V_m 图上点、线、面的含义可通过 p - T 图来理解。当温度为 T_1 、压力为 p 时,体系处于固体状态,随着压力的下降,温度不变,体积会稍稍增加。压力下降至 a 点时,固体开始升华为气体。此时压力不再变化,在 p - V_m 图上出现水平线。当固体升华完毕,在 p - T 图上还表现为 a 点,在 p - V_m 图上却表现为 a' 点。压力再下降体积继续增加。 T_2 等温线同 T_1 等温线,只是出现升华现象的压力高一些。 T_s 等温线压力降至三相点压力时,同时出现气体和液体。 T_s 等温线出现两个平台,第一个平台为固变液的过程,第二个平台为液变气的过程。 T_c 等温线没有平台,只有



(a) 单组分体系的 p - T 图

(b) 单组分体系的 p - V 图

图 1.2

拐点, 降压过程中不发生相变化。据此可知: 单组分体系的 p - V_m 图共分 6 个区, I 为固相区, II 为固液平衡区, III 为液相区, IV 为气液平衡区, V 为气固平衡区, VI 为气相区。线 $\overline{ab}$ 为固相线, 其中 $\widehat{aA}$ 段为升华点曲线, $\widehat{Ab}$ 段为熔点曲线; 线 $\widehat{A'c}$ 为凝固点曲线; 线 $\widehat{A'C}$ 为饱和液体曲线; 线 $\widehat{Ca'}$ 为气相线, 其中 $\widehat{CB}$ 段又叫饱和蒸汽曲线; 线 $\widehat{AB}$ 为气、液、固三相平衡线, 点 C 为临界点。

问 p - V_m 图中, 体系的 p - V_m 关系是如何显示的?

1.2.2.2 方程式法

[答 在点 C 上体积和压力都是定值, 其余部分用等温线表示 p 和 V_m 的关系。]

对单组分单相体系, 在等温下, p, V_m 的关系可用 $p=f(V_m)$ 或 $V_m=f(p)$ 来表示。如低压下的气体体系, 其 p, V_m 关系可表示为:

$$(p)_T = C/V_m \text{ 或 } (V_m)_T = C/p$$

该式为波义耳定律。

在临界点上, 等温线的斜率和曲率都等于零, 因而此时单组分的 p, V_m 关系为:

$$(\partial p / \partial V_m)_{T_c} = 0; (\partial^2 p / \partial V_m^2)_{T_c} = 0$$

问 一低压气体温度为 T 、压力为 0.10MPa 、比容为 $0.03\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 若在温度不变的情况下, 该体系的压力降至 0.05MPa , 其比容为若干?

1.2.3 纯物质体系的 p - V_m - T 关系

[答 根据波义耳定律 $(p)_T = C/V_m$, 有: $pV_m = C$ 。

在第一种状态下, $p_1V_{m,1} = C$; 在第二种状态下, $p_2V_{m,2} = C$ 。所以

$$p_1V_{m,1} = p_2V_{m,2}$$

即 $V_{m,2} = p_1 V_{m,1} / p_2 = 0.10 \text{ MPa} \times 0.03 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} / 0.05 \text{ MPa} = 0.06 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

纯物质 p, V_m, T 三者的关系也可用图表示, 但需做立体图, 比较复杂, 这里只介绍方程式法。纯物质单相体系存在着关联 p, V_m, T 的关系, 在数学上用函数关系式表示为:

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

这就是关联平衡态时任何纯均相体系压力、体积和温度的关系式, 也叫做状态方程式, 它可从三个变量中解出任何一个作为另外两个变量的函数, 如果把 V_m 看作 p 和 T 的函数, 式(1-1)可写作:

$$V_m = V(p, T) \quad (1-1a)$$

由于 p, V_m, T 都是体系的状态函数, 可以写出 V_m 的全微分, 即:

$$dV_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dT \quad (1-1b)$$

若将膨胀系数 $\beta \equiv \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$ 和压缩系数 $\kappa \equiv -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T$ 代入该式, 则有

$$dV_m = \beta V_m dT - \kappa V_m dp \quad (1-1c)$$

如果把 p 看作 V_m 和 T 的函数, 或把 T 看作 p 和 V_m 的函数, 应有

$$p = p(T, V_m) \quad (1-1d)$$

$$T = T(p, V_m) \quad (1-1e)$$

进而有

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T dV_m \quad (1-1f)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V_m} dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V_m} \right)_p dV_m \quad (1-1g)$$

式(1-1)至式(1-1g)都表示体系压力、体积、温度三者之间的关系。

问 为什么 p, V_m, T 都有全微分?

1.3 流体的状态方程

[答 因为 p, V_m, T 都是体系的状态函数, 状态函数的性质之一就是具有全微分。]

1.3.1 低压气体的状态方程

根据波义耳定律、盖·吕萨克定律、查理(Charles)定律及式(1-1b)、(1-1f)、(1-1g)可导出低压气体状态方程。如:

由查理定律: $V_m/T = C$, 知

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_{p,n} = \left(\frac{\partial C T}{\partial T} \right)_{p,n} = C = \frac{V_m}{T} \quad (a)$$

由波义耳定律: $pV_m = C'$, 知

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T = \left[\frac{\partial (C'/p)}{\partial p} \right]_T = -C' \frac{1}{p^2} = -pV_m \frac{1}{p^2} = -V_m/p \quad (b)$$

将式(a)、(b)代入式(1-1b), 得

$$dV_m = -\frac{V_m}{p}dp + \frac{V_m}{T}dT$$

积分

$$\int \frac{1}{V_m} dV_m = \int \frac{1}{T} dT - \int \frac{1}{p} dp$$

得

$$\ln V_m = \ln T - \ln p + \ln R$$

式中 $\ln R$ 为积分常数, 等式两边取反对数, 得

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

对物质的量为 n 的体系:

$$pV = nRT \quad (1-2a)$$

式(1-2)、(1-2a)即为低压气体的状态方程。

问 如何根据盖·吕萨克定律、波义耳定律及式(1-1f)得到低压气体状态方程?

1.3.2 理想气体状态方程

[答 根据盖·吕萨克定律: $p/T = C$, 知:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial CT}{\partial T}\right)_v = C = \frac{p}{T} \quad (a)$$

根据波义耳定律: $pV_m = C'$, 知

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V_m}\left(\frac{C'}{V_m}\right)\right]_T = -C' \frac{1}{V_m^2} = -pV_m \frac{1}{V_m^2} = -\frac{p}{V_m} \quad (b)$$

将式(a)、式(b)代入式(1-1f), 得

$$dp = \frac{p}{T}dT - \frac{p}{V_m}dV_m$$

所以

$$\frac{dp}{p} = \frac{dT}{T} - \frac{dV_m}{V_m}$$

积分得

$$\ln p = \ln T - \ln V_m + \ln R$$

式中 $\ln R$ 为积分常数。

移项并取反对数, 得

$$pV_m = RT$$

或者

$$pV = nRT$$

]

在任何状态下都服从低压气体定律的气体叫做理想气体, 所以, 理想气体状态方程就是:

$$pV_m = RT \text{ 或 } pV = nRT$$

问 某空气压缩机每分钟吸入 101 325Pa、303K 的空气 41.2m³。经压缩后, 排出空气为 192 518Pa、363K。求每分钟排出空气的体积(假设空气为理想气体)。

1.3.3 维利(Virial)方程

[解 压气机稳定工作时, 单位时间吸入空气量与排出量相等, 根据式(1-2a), 对吸入空气有 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = n_1 R$, 对排出空气有 $\frac{p_2 V_2}{T_2} = n_2 R$ 。

由于 $n_1 = n_2$, 所以

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$
$$V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{T_1 p_2} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 4.12 \text{ m}^3 \times 363 \text{ K}}{303 \text{ K} \times 192518 \text{ Pa}} = 26 \text{ m}^3 \quad]$$

理想气体状态方程只能用于理想气体, 而理想气体这个概念是一种科学的抽象。尽管理想气体状态方程在理论上和实践上都有它重要的作用, 但在化工设计中它只能用于极低压力和较高温度的气体。为了求得准确的实际气体状态方程式, 人们作了百余年的努力, 以理论分析法、经验或半经验法导得了不少状态方程式。1901 年, 荷兰人昂里斯 (Onnes) 提出了无穷级数形式的状态方程:

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \quad (1-3)$$

式中: Z 为实际气体的压缩因子; $B, C, D, \dots$ 分别称为第二、第三、第四, $\dots$ 维利系数, 它们是物性和温度的函数。实验证明, 右边级数中各项是很快逐项递减的。

当压力趋于零时, V_m 趋于 ∞ , 维利方程变为理想气体状态方程:

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 \quad (1-3a)$$

在低压时, 第二项不能忽略, 维利方程变为:

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} \quad (1-3b)$$

式(1-3b)称为维利方程的二项截断式。在 $T < T_c$ (临界温度), $p < 1.5 \text{ MPa}$ 时用于一般气体的计算认为是准确的。当 $T > T_c$ 时, 还可以对更高压力的气体进行计算。

当压力达到 5 MPa 以上时, 式中第三项不能忽略, 维利方程变为:

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \quad (1-4)$$

式(1-4)称为维利方程的三项截断式。

维利方程有着严格的理论基础, 维利系数有着明确的物理意义。第二维利系数 B 可以用统计热力学理论求得, 也可以通过实验测定, 还可对比参量估算, 因而大多数物质的 B 均已测知。但到目前为止, 只有少数物质的第三和第四维利系数被测知, 而随着分子相互作用理论的研究, 从有关物质分子的基本性质来精确计算各个维利系数是有可能的。

维利方程也可以用 p 级数的形式表示:

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad (1-5)$$

$$\text{式中: } B' = \frac{B}{RT}; C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}; D' = \frac{D + 2B^3 - 3BC}{(RT)^3}.$$

问 异丙醇蒸汽在 473 K 时, 第二、第三维利系数分别为: $B = -0.388 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$, $C = -0.026 \text{ m}^6 \cdot \text{kmol}^{-2}$, 若利用维利二项截断式和三项截断式计算 473 K 、 1 MPa 时异丙醇蒸汽的 V 和 Z , 二式计算出的结果相差多少?

1.3.4 范德华状态方程

[解 设 Z_2, Z_3 分别为用二项截断式和三项截断式算出的压缩因子, V_2, V_3 分别为用二项截断式和三项截断式算出的体积。根据式(1-5)可知:

$$Z_2 = 1 + B'p = 1 + \frac{B}{RT}p \quad (a)$$

$$Z_3 = 1 + B'p + C'p^2 = 1 + \frac{B}{RT}p + \frac{C - B^2}{(RT)^2}p^2 \quad (b)$$

$$V_2 = \frac{RT}{p} + RTB' = \frac{RT}{p} + B \quad (c)$$

$$V_3 = \frac{RT}{p} + RTB' + RTpC' = \frac{RT}{p} + B + \frac{C - B^2}{RT} \times p \quad (d)$$

式(a)减式(b)得

$$\begin{aligned} Z_2 - Z_3 &= -\frac{C - B^2}{(RT)^2}p^2 \\ &= -\frac{-0.026\text{m}^6 \cdot \text{kmol}^{-2} - (-0.388\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1})^2}{(8.314\text{J} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 473\text{K})^2} \times (10^6\text{Pa})^2 \\ &= 0.0114 \end{aligned}$$

式(c)减式(d)得

$$\begin{aligned} V_2 - V_3 &= -\frac{C - B^2}{RT}p \\ &= -\frac{-0.026\text{m}^6 \cdot \text{kmol}^{-2} - (-0.388\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1})^2}{8.314\text{J} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 473\text{K}} \times 10^6\text{Pa} \\ &= 0.0449\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \end{aligned}$$

现在实际应用较多的半经验半理论方程,有很大一部分是在维利方程的基础上发展起来的多参数状态方程。还有很大一部分是在范德华方程的基础上建立起来的。

1.3.4.1 范德华方程

范德华方程是1873年由范德华提出的第一个具有实用价值的立方型方程,其常见形式为:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1-6)$$

式中: a 和 b 为两个与气体种类有关的特性常数,统称为范德华常数。部分气体的范德华常数见附表2。 a/V_m^2 常被称为内压力,因为它和外压力 p 共同促使气体聚集在较小的容积中。虽然范德华方程至多在定性上与实验相符,但至今也未发现它有物理谬误。

将范德华方程式按 V 的降次幂排列,可写成:

$$pV_m^3 - (bp + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0 \quad (1-7)^*$$

从(1-7)式可知:随着 p 和 T 的不同, V_m 可以有三个不等实根,三个相等实根,或一个实根两个虚根。从安德鲁斯(Andrews)对 CO_2 的试验可知:当 $T > 304.25\text{K}$, V_m 具有一个实根和两个虚根;当 $T = 304.25\text{K}$ 而 $p = p_c$, V 有三个相等的实根,此处为临界点,该点以上区域范德华方程式均能与实验结果相一致;当 $T < 304.25\text{K}$ 时,实验所得曲线与按范德华方程式描出的曲线不能完全吻合。如图 1.3 所示,实验得出的水平线 EH,若按方程式描出

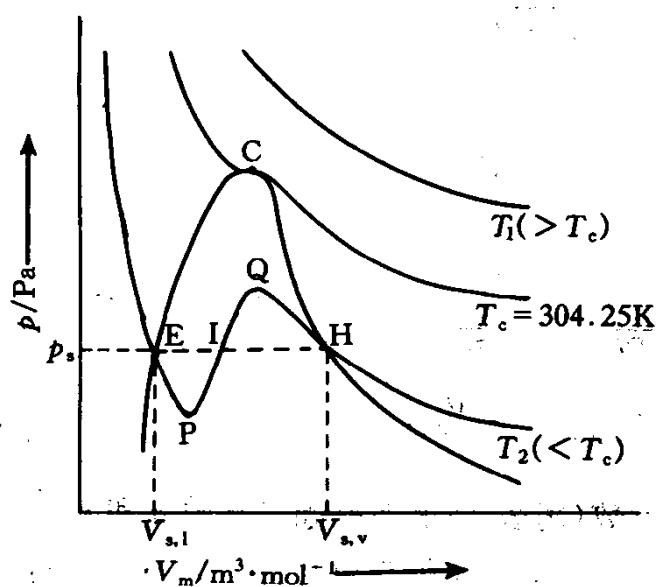


图 1.3 范德华方程的 p - V 关系与实验所测 p - V 关系的对照

则是曲线 EPIQH。这一段曲线的存在也已部分地由实验得到了证实和解释,气体被等温压缩至 H 后,如果蒸汽中含杂质极少,而又不受到扰动,则可以见到气体的压力继续升高而并不开始凝结的现象,即仍保持气态沿曲线 HQ 变化其状态。因为这时蒸汽的温度已低于相应压力下的饱和温度,所以叫做过冷蒸汽。但这种状态极不稳定,如果其中有杂质,就不会出现 HQ 这一段;如果受到扰动,也会迅速引起液化而回到 HI 水平段所表示的状态。同样,可看到液体的延迟蒸发,即液体沿 EP 这一段变化其状态,此时叫做过热液体,过热液体也是不稳定的。而中间 PIQ 这段曲线所表示的状态则是绝对不稳定的状态,这实际上是不可能存在的。在图

1.3 中,面 EPIE 和面 IQHI 的面积是相等的。

问 1 范德华方程在什么情况下可变为理想气体状态方程(要求讲出二者的差异)?

问 2 图 1.3 中, p_s , $V_{m,l}$, $V_{m,v}$ 各代表什么物理意义?

1.3.4.2 范德华常数的计算

[答 1 理想气体状态方程为: $pV_m = RT$

范德华方程为: $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$

两式比较可知,范德华气体的压力比理想气体的压力小 $\frac{a}{V_m^2}$,这是由于范德华气体分子之间有作用力所致;范德华气体的体积比理想气体的体积大 b ,这是由于范德华气体分子的体积不能忽略所致。若忽略了气体的内压力和气体分子体积,范德华方程就变成了理想气体状态方程。

* 根据式(1-6)知, $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$

脱括号并移项后得, $pV_m + \frac{a}{V_m} - bp - \frac{ab}{V_m} - RT = 0$

所以有, $pV_m^3 - (bp + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0$

答 2 图 1.3 中: p_s 是温度为 T_2 时 CO_2 的饱和蒸气压; $V_{s,l}$ 和 $V_{s,v}$ 分别是温度为 T_2 时 CO_2 饱和液体的摩尔体积和饱和蒸气的摩尔体积。]

考虑到范德华气体在临界点时的特征:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

将式(1-6)代入可得

$$-\frac{RT_c}{(V_{m,c}-b)^2} + \frac{2a}{V_{m,c}^3} = 0; \quad \frac{2RT_c}{(V_{m,c}-b)^3} + \frac{6a}{V_{m,c}^4} = 0$$

再考虑到在临界点上的原形方程:

$$\left(p_c + \frac{a}{V_{m,c}^2}\right)(V_{m,c}-b) = RT_c$$

三个方程联立求解可得:

$$V_c = 3b, T_c = \frac{8a}{27Rb}, p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (1-8a)$$

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c}, b = \frac{RT_c}{8p_c}, R = \frac{8}{3} \frac{p_c V_{m,c}}{T_c} \quad (1-8b)$$

利用式(1-8a), (1-8b)可依据实验测定的临界参数(附表 1)求得范德华常数 a 和 b 。

问 用理想气体状态方程计算出的乙烷的临界摩尔体积与用范德华方程计算出的哪个更接近实验值(真实值)?

1.3.5 R-K 方程

[答 用范德华方程计算出的乙烷的临界摩尔体积更接近实验值。验证如下:

查附表 1 知乙烷的临界参数为: $T_c = 305.4\text{K}$ 、 $p_c = 4.88 \times 10^6\text{Pa}$ 、 $V_{m,c} = 1.48 \times 10^{-4}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (实验值)。

用理想气体状态方程计算:

$$V_{m,c} = \frac{RT_c}{p_c} = \frac{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 305.4\text{K}}{4.88 \times 10^6\text{Pa}} = 5.203 \times 10^{-4}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

用范德华方程计算:

根据式(1-8b)知范德华常数为:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c} = \frac{27 \times (8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^2 \times (305.4\text{K})^2}{64 \times 4.88 \times 10^6\text{Pa}} = 0.557\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} = \frac{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 305.4\text{K}}{8 \times 4.88 \times 10^6\text{Pa}} = 6.50 \times 10^{-5}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

将临界压力、临界温度及 a, b 代入范德华方程:

$$\begin{aligned} &\left(p_c + \frac{a}{V_{m,c}^2}\right)(V_{m,c}-b) = RT_c \\ V_{m,c} = &\frac{RT_c}{p_c + a/V_{m,c}^2} + b = \frac{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 305.4\text{K}}{4.88 \times 10^6\text{Pa} + 0.557\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}/V_{m,c}^2} \\ &+ 6.50 \times 10^{-5}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

试差法求得: $V_{m,c} = 2.112 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

范德华方程的建立,为气体的理论研究提供了基本思路。R-K 方程就是由里德玄 (Redlich) 和匡 (Kwong) 于 1949 年在范德华方程的基础上改进而成的方程^[1]。其常用形式如下:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2} V_m (V_m + b)} \quad (1-9)$$

式中: a 和 b 的物理意义与范德华常数相同,叫做 R-K 常数, a 、 b 可将 p - V - T 实验数据用最小二乘法拟合而得,也可用临界参数计算。 V_m 也有三个根,其中有两个根可能是复数,但是具有物理意义的根总是正值实根,而且大于常数 b 。当 $T > T_c$ 时,对于任何正值 p 仅产生一个正值实根。当 $T = T_c$ 时也同样,只是压力正好为临界压力时,有三个重根,其值均为 $V_{m,c}$ 。当 $T < T_c$ 时,在高压区仅有一个正值实根,在较低压力下,存在三个正值实根,居中者无物理意义,最小根为液相(或似液相)的摩尔体积,最大根为蒸汽(或似蒸汽)的摩尔体积。当压力等于饱和蒸汽压时,则可求出饱和液体与饱和蒸汽的摩尔体积。

类似于 1.3.4.2 中的处理方法,可得到 R-K 方程中的常数 a 和 b 与 T_c , p_c 的关系式:

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \quad (1-10a)$$

$$b = \frac{0.08664 R T_c}{p_c} \quad (1-10b)$$

$$R = \frac{3 p_c V_c}{T_c} \quad (1-10c)$$

实际上, a 和 b 表达式中的两个数字并不是常数,只是在近似的情况下才是常数,因而式 (1-10a) 和式 (1-10b) 还可以写为:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \quad (1-10d)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_c}{p_c} \quad (1-10e)$$

附表 3 中给出了普劳斯尼兹 (Prausnitz) 等人给出的 19 种物质的 Ω_a 和 Ω_b 值。

无论是利用范德华方程还是用 R-K 方程求体积,都需要解立方型方程。立方型方程可用解析法求解,也可用迭代法求解。本书只讨论迭代法,工程上大都使用这种方法。

为了加快收敛,求蒸汽和液体的摩尔体积可对 R-K 方程作不同的处理。求蒸汽的摩尔体积迭代法的作法是将 R-K 方程变形为:

$$V_{m,i+1} = \frac{RT}{p} - \frac{a(V_{m,i} - b)}{T^{1/2} p V_{m,i} (V_{m,i} + b)} + b \quad (1-11a)$$

式中: $i=0, 1, 2, \dots$ 为迭代的次数,初值 $V_{m,0}$ 可由理想气体状态方程 $V_{m,0} = RT/p$ 提供。

求液相的摩尔体积时,迭代法的作法是将 R-K 方程变形为:

$$V_{m,i+1} = \frac{(V_{m,i}^3 - RT V_{m,i}^2 / p - ab / p T^{1/2})}{(b^2 + b RT / p - a / p T^{1/2})} \quad (1-11b)$$

式中: $i=0, 1, 2, \dots$ 为迭代的次数, 初值 $V_{m,0}$ 用 b 值代替。

若将式(1-9)乘以 $\frac{V_m}{RT}$, 并令 $pV_m/RT=Z$, 整理后可得:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A^2}{B} \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (1-12)$$

式中: $h = \frac{b}{V_m} = \frac{Bp}{Z}$; $B = \frac{b}{RT}$; $\frac{A^2}{B} = \frac{a}{bRT^{1.5}}$ 。式(1-12)是 R-K 方程的另一种形式。

问 1.3.4.2 中的问题, 若用 R-K 方程计算, 结果是否更接近实验值?

1.3.6 SRK 方程

[答: 更接近。因为:

$$\begin{aligned} a &= \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{p_c} = \frac{0.42748 \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^2 \times (305.4 \text{ K})^{2.5}}{4.88 \times 10^6 \text{ Pa}} \\ &= 9.8694 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2} \\ b &= \frac{0.08664RT_c}{p_c} = \frac{0.08664 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 305.4 \text{ K}}{4.88 \times 10^6 \text{ Pa}} \\ &= 4.5079 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

将 a, b 代入式(1-11a)得

$$\begin{aligned} V_{m,i+1} &= \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 305.4 \text{ K}}{4.88 \times 10^6 \text{ Pa}} \\ &\quad - \frac{9.8694 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2} (V_{m,i} - 4.5079 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}{(305.4 \text{ K})^{0.5} \times 4.88 \times 10^6 \text{ Pa} \times V_{m,i} (V_{m,i} + 4.5079 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})} \\ &\quad + 4.5079 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 5.6539 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} - \frac{(V_{m,i} - 4.5079 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}{V_{m,i} (V_{m,i} + 4.5079 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})} \\ &\quad \times 1.1573 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

迭代法求解, 初值为:

$$V_{m,0} = \frac{RT_c}{p_c} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 305.4 \text{ K}}{4.88 \times 10^6 \text{ Pa}} = 5.203 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

代入上式右端, 迭代直至收敛:

$$V_{m,c} = 1.666 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad]$$

R-K 方程比范德华方程精度高, 尤其适用于非极性和弱极性的化合物。但对多数强极性化合物计算或在临界点附近计算的偏差还较大。许多人如威尔逊(Wilson)、巴尔内塞-金(Barnes-King)、索夫(Soave)和彭-鲁滨逊(Peng-Robinson)对 R-K 方程提出了修正, 在里德(Reid)等的著作^[2]中都有论述。索夫的修正式叫做 SRK 方程^[3], 其常用形式为:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} \quad (1-13)$$

式中: $a(T) = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \alpha$

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c}$$

T_r 为体系的对比温度, ω 为气体的偏心因子, 其意义后文介绍, 某些物质的 ω 值列于附表 1 中。

问 1 为什么 SRK 方程比 R-K 方程更精确?

问 2 请利用 1.3.4.2 中的问题检验 SRK 方程是否比 R-K 方程更精确, 乙烷的偏心因子可查附表 1。

1.3.7 彭-鲁滨逊状态方程

[答 1 R-K 方程中的 a, b 常数实际与温度有关, 但 R-K 方程本身却忽视了这一点, 而 SRK 方程中考虑到了温度对 a 的影响, 并引入了 ω 这一参数, 所以 SRK 方程比 R-K 方程更精确。

答 2 查附表 1 知: 乙烷的偏心因子 $\omega = 0.098$ 。根据式 (1-13) 有:

$$m = 0.480 + 1.574 \times 0.098 - 0.176 \times 0.098^2 = 0.6326$$

$$a = [1 + 0.6326(1 - T_r^{0.5})]^2 = 1$$

$$b = 0.08664 \times \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 305.4 \text{ K}}{4.88 \times 10^6 \text{ Pa}} = 4.508 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$a(T) = 0.42747 \times \frac{(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^2 \times (305.4 \text{ K})^2}{4.88 \times 10^6 \text{ Pa}} = 0.565 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$\text{所以, } 4.88 \times 10^6 \text{ Pa} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 305.4 \text{ K}}{V_{m,c} - 4.508 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{0.565 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{V_{m,c}(V_{m,c} + 4.508 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}$$

$$\text{解得 } V_{m,c} = 1.541 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

据计算结果可知, SRK 方程比 R-K 方程更精确。

在计算饱和液体密度时精度比较高的三参数方程还有 P-R 方程等。P-R 方程^[4]是彭-鲁滨逊于 1976 年采用了与 SRK 方程相同的原理提出来的。其表达式为:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (1-14)$$

$$\text{式中: } b = 0.0778 \frac{RT_c}{p_c}$$

$$a(T) = 0.45727 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} a(T_r, \omega)$$

$$[a(T_r, \omega)] = [1 + K'(1 - T_r^{0.5})]^2$$

$$K' = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

式中的两个常数 a 与 b , 除了与 p_c, T_c 有关外还与 ω 有关。P-R 方程能获得更高的精度。

问 请利用 P-R 方程重算 1.3.4.2 中的问题。

1.4 普遍化状态方程

[答 根据式 (1-14), 在临界点时有:

$$K' = 0.37464 + 1.54226 \times 0.098 - 0.26992 \times 0.098^2 = 0.5232$$