

化 学 工 程 系 列 丛 书

化工热力学学习指导 及模拟试题集萃

Chemical Engineering Thermodynamics

主 编
施云海

华东理工大学出版社

化学工程系列丛书

化工热力学学习指导 及模拟试题集萃

Chemical Engineering Thermodynamics

主编 施云海

华东理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学学习指导及模拟试题集萃/施云海主编. —上海:华东理工大学出版社, 2007.3

ISBN 978-7-5628-2029-1

I. 化... II. 施... III. 化工热力学-高等学校-教学参考资料 IV. TQ013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 014645 号

化工热力学学习指导及模拟试题集萃

主 编 / 施云海

责任编辑 / 陈新征

封面设计 / 王晓迪

责任校对 / 李 晔

出版发行 / 华东理工大学出版社

地址:上海市梅陇路 130 号,200237

电话:(021)64250306(营销部)

传真:(021)64252707

网址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 江苏通州印刷总厂有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 15.5

字 数 / 438 千字

版 次 / 2007 年 3 月第 1 版

印 次 / 2007 年 3 月第 1 次

印 数 / 1—4050 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2029-1/TQ·114

定 价 / 25.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

内容提要

本书分两篇：第一篇化工热力学知识概览，从整个知识框架对化工热力学知识进行了系统的归纳；第二篇典型模拟试题与参考答案，汲取国内外现有教材在经典热力学处理化工实际问题中的方法，汇总出 30 套模拟试题，便于学生巩固已学知识。

本书可作为化工相关专业学生学习化工热力学的参考用书。

前 言

PREFACE

本书是化工热力学的配套教材,共分两篇。第一篇介绍热力学基本原理及其在实际工程上的应用。在编写过程中,作者力求讲清基本概念、基本理论和处理问题的基本方法,以期达到“举一反三”之效。内容包括流体的 $p-V-T$ 性质、热力学函数彼此间关系与计算方法、溶液热力学性质与相平衡的计算、敞开系统的热力学第一定律和第二定律及其应用,以及典型的热力过程分析、化学反应平衡。目的在于使学生能深入了解热力学基本概念和原理,熟悉其在化工以及热能相关工程上的应用。各章均列出了学习要求、重点与难点和典型例题分析,便于自学。第二篇为化工热力学的典型模拟试题及参考答案,目的在于提高学生理解热力学基本概念和分析处理问题的能力,检验学习的效果。

在本书的第二篇中,王艳莉、倪娜和彭阳峰同志参与了模拟试题的采编、校对工作。

限于作者的水平,书中难免存在不足之处,敬请批评指正。

编 者

2006年11月

目 CONTENTS 录

第一篇 化工热力学知识概览

- 1 流体的 $p-V-T$ 关系/3**
 - 1.1 学习要求/3
 - 1.2 重点与难点/3
 - 1.2.1 纯物质的 $p-V-T$ 关系/3
 - 1.2.2 状态方程/5
 - 1.2.3 理想气体状态方程/5
 - 1.2.4 真实气体状态方程/5
 - 1.2.5 饱和流体热力学性质/10
 - 1.2.6 混合物 $p-V-T(x)$ 关系/10
 - 1.2.7 立方型状态方程体积根的求解/11
 - 1.3 典型例题分析/12
- 2 流体及其混合物热力学性质计算/19**
 - 2.1 学习要求/19
 - 2.2 重点与难点/19
 - 2.2.1 热力学基本方程与 Maxwell 关系/19
 - 2.2.2 热力学性质的计算方法/20
 - 2.2.3 偏离性质法及其应用/20
 - 2.2.4 状态方程法计算热力学性质/21
 - 2.2.5 对应状态原理法计算偏离性质/22
 - 2.2.6 逸度及逸度系数/23
 - 2.3 纯物质的饱和热力学性质计算/24
 - 2.4 纯物质的热力学性质图表/25
 - 2.5 均相混合物的偏离性质/26
 - 2.6 典型例题分析/26
- 3 溶液的热力学性质/34**
 - 3.1 学习要求/34
 - 3.2 重点与难点/34

- 3.2.1 敞开系统的热力学基本方程/34
- 3.2.2 化学位与偏摩尔量/35
- 3.2.3 Gibbs-Duhem 方程/35
- 3.2.4 混合物中组分的逸度和逸度系数/36
- 3.2.5 理想溶液/37
- 3.2.6 混合性质变化及其计算方法/38
- 3.2.7 溶液的过量性质、活度与活度系数/39
- 3.2.8 过量函数模型与溶液的非理想性计算/40
- 3.3 典型例题分析/42
- 4 溶液相平衡热力学/46**
 - 4.1 学习要求/46
 - 4.2 重点与难点/46
 - 4.2.1 平衡的判据与相律/46
 - 4.2.2 二元混合物汽液平衡(VLE)相图/47
 - 4.2.3 汽液平衡计算准则与计算方法/50
 - 4.2.4 气液平衡(GLE)过程及其计算方法/53
 - 4.2.5 热力学一致性校验/55
 - 4.2.6 液液相平衡(LLE)过程及其计算方法/56
 - 4.2.7 固液相平衡(SLE)过程及其计算方法/57
 - 4.3 典型例题分析/58
- 5 热力学第一、第二定律原理及应用/63**
 - 5.1 学习要求/63
 - 5.2 重点与难点/63
 - 5.2.1 热力学第一定律及其工程应用/63
 - 5.2.2 热力学第二定律与熵衡算方程/67
 - 5.2.3 理想功(Ideal Work)与损失功(Lost Work)/69
 - 5.2.4 熵衡算方程在化工单元过程热力学分析中的应用/71
 - 5.2.5 有效能及有效能衡算方程/72
 - 5.2.6 过程的热力学分析法及比较/75
 - 5.2.7 合理用能原则/75
 - 5.2.8 有效能与能量的关系/76
 - 5.3 典型例题分析/76
- 6 蒸汽动力循环及制冷循环/84**
 - 6.1 学习要求/84
 - 6.2 重点与难点/84
 - 6.2.1 Rankine 循环/84
 - 6.2.2 Rankine 循环的改进/86
 - 6.2.3 制冷循环/87
 - 6.2.4 空气的液化与分离/89
 - 6.3 典型例题分析/90
- 7 化学反应平衡/97**
 - 7.1 学习要求/97

- 7.2 重点与难点/97
 - 7.2.1 各种化学反应的分类/97
 - 7.2.2 化学计量学和反应进度/97
 - 7.2.3 均相化学反应/98
 - 7.2.4 化学反应平衡常数及其计算/98
 - 7.2.5 复杂化学反应与 Duhem 理论/100
 - 7.2.6 复杂化学反应平衡的计算/100
- 7.3 典型例题分析/101

第二篇 典型模拟试题与参考答案

附 录/227

- 附录 1 氨(NH_3)饱和状态液态与饱和蒸气的热力学性质表/227
- 附录 2 Freon-134A 热力学性质表(以温度为基准)/230
- 附录 3 Freon-134A 热力学性质表(以压力为基准)/232
- 附录 4 Freon-134A 过热蒸气热力学性质表/234

参考文献/240



第一篇

化工热力学知识概览

1 流体的 $p-V-T$ 关系

流体的压力 p 、温度 T 、体积 V 和数量(质量或物质的量)是可以通过实验测量的,利用这些可测得的量和流体的热容数据,可计算其他不能直接由实验测得的热力学性质,如焓 H 、熵 S 、热力学能(内能) U 、Gibbs 自由焓 G 等。

流体 $p-V-T$ 关系可采用两种方式来描述:图形法和解析法(状态方程法与对应状态原理法等)。

1.1 学习要求

本章的核心内容是流体的 $p-V-T$ 关系。

要求学生掌握纯物质的 $p-V-T$ 立体相图中点、线、面所代表的物理意义及在 pT 面和 pV 面上投影所形成的 $p-T$ 相图和 $p-V$ 相图。认识物质的汽(气)、液、固三类常见状态和汽液、汽固、液固相平衡等在相图中的表征方法;掌握临界点的物理意义及其数学特征。

要求掌握理想气体的基本概念及其基本的数学表达方法;明确在真实条件下,物质都是以非理想状态存在的,掌握采用立方型状态方程和多项级数展开式,如 Virial 方程进行非理想气体 $p-V-T$ 的计算方法。

1.2 重点与难点

1.2.1 纯物质的 $p-V-T$ 关系

纯物质的 $p-V-T$ 关系可应用 $p-V-T$ 相图加以说明。图 1-1 是表示纯物质在平衡状态下压力 p 、摩尔体积 V 与温度 T 关系的立体图。其中, S、L 和 V(G) 分别表示固相、液相和蒸汽(气相)。而 S/L、V/S 和 V/L 则分别代表固/液、汽/固、汽/液平衡的两相共存区;曲线 AC 和 BC 是汽/液两相共存区的边界线,两者在 C 点平滑相连,C 点称为临界点(Critical Point),它是汽/液共存的最高温度或压力点,该点的温度、压力和摩尔体积分别称为临界温度 T_c 、临界压力 p_c 和临界体积 V_c ;此外, $T > T_c$ 和 $p > p_c$ 的区域称为超临界流体区,在该区域内气体和液体变得不可区分。在临界点附近,流体的许多性质有突变的趋势,如密度、溶解其他物质的能力等。通过 A、B 的直线是三个两相平衡区域的交界线,称为三相线,在三相线上,有固定的温度和压力,处于汽-液-固三相平衡状态。

将 $p-V-T$ 曲面投影到平面上,可得到二维相图。图 1-2 和图 1-3 分别是 $p-T$ 图和 $p-V$ 图。

互成平衡的各相都具有相同的温度和压力,因此相平衡在图 1-2 的 $p-T$ 图上表现为平衡曲线,如表达固液平衡的熔化曲线、汽固平衡的升华曲线和汽液平衡的汽化曲线。三相线和临界点分别成为 $p-T$ 图上的 t_c 、 c 两个点。纯物质的汽化曲线终止于临界点,而熔化曲线可以向上无限延长,或与另外新生成的固相或液相的平衡线相交。

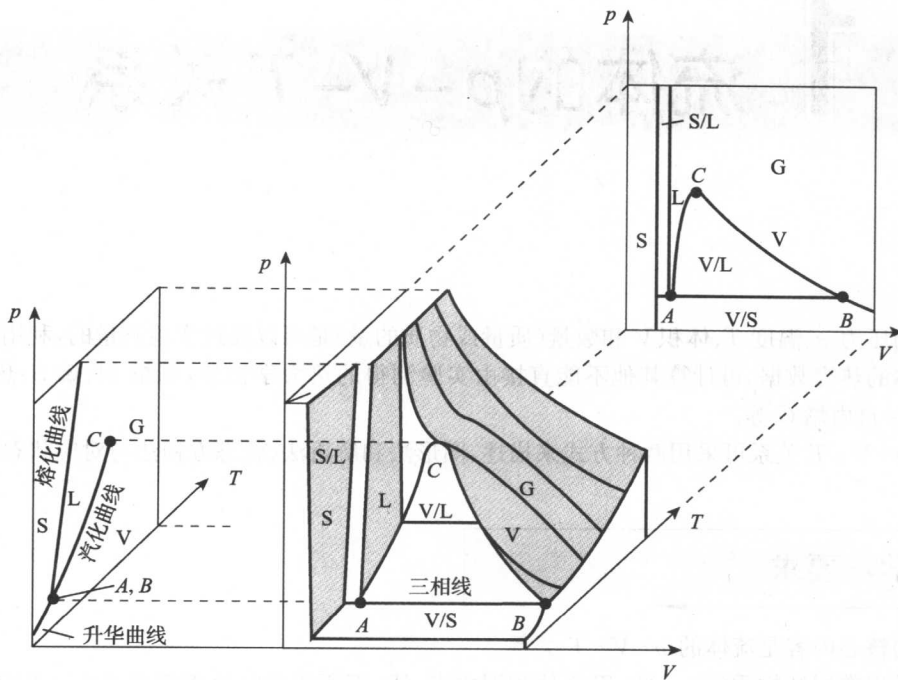


图 1-1 纯物质的 $p-V-T$ 相图

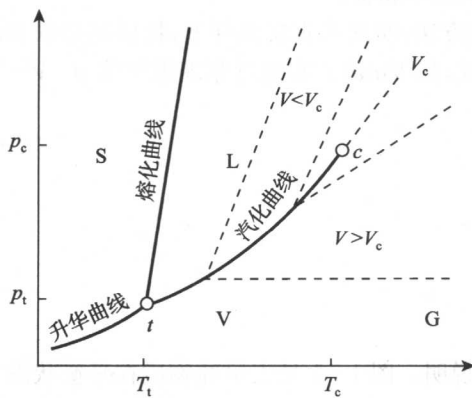


图 1-2 纯物质的 $p-T$ 图

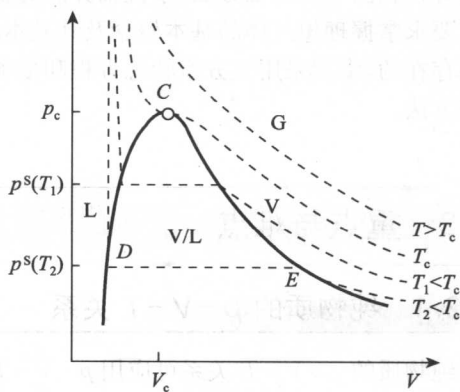


图 1-3 纯物质的 $p-V$ 图

图 1-2 中的虚线是等容线,它们是图 1-1 中的垂直于 V 轴的平面与三维 $p-V-T$ 曲面的相交线在 $p-T$ 图上的投影。汽化曲线上的等容线位于液相区,其 $V < V_c$;汽化曲线下方的等容线位于汽相区,其 $V > V_c$;与汽化曲线在 c 点相连接的是临界等容线,其 $V = V_c$,在超临界流体区,它近似为一条直线。

互成平衡的两相虽具有相同的温度和压力,但有不同的摩尔体积,在图 1-3 中示出了汽液两相平衡共存区和单相区。包围汽液平衡共存区的是饱和液体线 CD 和饱和蒸气线 CE ,其左侧 $V < V_c$ 的曲线代表饱和液体摩尔体积 V^{sl} 随温度(或压力)的变化关系,称为泡点线;其右侧 $V > V_c$ 曲线代表饱和汽相摩尔体积 V^{sg} 随温度(或压力)的变化关系,称为露点线。两条曲线在临界点是平滑相连的。

图 1-3 中虚线代表不同温度下的等温线,在高温和低压区域,等温线成了简单的双曲线,可以用

理想气体状态方程描述。临界温度之下($T < T_c$)的等温线被分为三段,左段代表压缩液体,曲线较陡,表明压力对液体的摩尔体积的影响不太明显;右段是蒸气相,较为平坦;中段为水平线(如 DE 线),所对应的压力是汽液平衡压力,即饱和蒸气压(一般用 p^s 表示),饱和蒸气压是系统温度的单调函数,即图 1-2 中的汽化曲线。临界点 C 在图上表现为拐点,在数学上可表述为:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (1-1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (1-2)$$

过热蒸气或压缩液体都是物质的稳定状态,但在特定条件下,如给定温度,当压力低于饱和蒸气压(或一定的压力下,温度高于其沸点)时,液体能以过热液体形式存在;同样也能以过冷蒸气形式存在,过热蒸气的压力高于同等温度下的饱和蒸气(或温度低于同压力下的沸点)。过热液体和过冷蒸气都是亚稳定状态。

1.2.2 状态方程

状态方程(Equations of State, EOS)是物质 $p-V-T$ 关系的解析式,可表达为函数关系:

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1-3)$$

根据相律,纯物质的 $p-V-T$ 性质中任意两个确定以后,系统的状态也就定了。

从研究方法上看,状态方程可分为理论型、经验型和半理论半经验型;从形式上看,又可分为立方型(可化为 V 的三次多项式)和高次型(多项级数展开式)等。

状态方程的重要价值在于:①用状态方程可精确地代表相当广泛范围内的 $p-V-T$ 数据,大大减小实验测定的工作量;②用状态方程可计算不能直接由实验测定的其他热力学性质;③用状态方程可进行相平衡计算,如计算饱和蒸气压、混合物汽液相平衡、液液平衡等,尤其是在计算高压汽液平衡时的简捷、准确、方便,是其他方法不能与之相比的。

将离散的 $p-V-T$ 实验数据点,经状态方程函数化后,在化工过程开发与设计中,不但可避免传统的查图或查表的麻烦,而且能借助于计算机实现快速准确计算,极大地提高了工作效率。

1.2.3 理想气体状态方程

理想气体状态方程是流体状态方程中最简单的一种,理想气体的概念是一种假想的状态,实际上并不存在,它是极低压力或极高温度下各种真实气体的极限情况,数学表达式为:

$$\lim_{\substack{p \rightarrow 0 \\ (V \rightarrow \infty)}} (pV) = RT \text{ 或 } pV = RT \quad (1-4)$$

1.2.4 真实气体状态方程

真实气体的状态方程一直在发展和完善之中,大体上分为三类:第一类是立方型状态方程,如 Van der Waals、RK、SRK、PR、PT 等;第二类是多项级数展开式的状态方程,如 Virial、BWR、MH 等;第三类是理论型状态方程。物质的宏观性质决定于其微观结构,但微观现象非常复杂,目前情况下,该理论型状态方程的结果离实际应用还有相当大的距离。从简单性、准确性和所需要的输入数据诸方面考察,目前,第一、二类的半理论半经验型状态方程一般较第三类方程更具优势。

状态方程的建立过程大多数是从纯物质着手,通过引入混合规则,使其应用于混合物的热力学性质的计算。状态方程的发展最初是从气体开始的,但现在已有许多状态方程不仅能用于气相,而且可以用到液相区,甚至还在向固相发展,这为用一个模型计算多种热力学性质提供了条件。

1. 立方型状态方程

状态方程应反映分子间的相互作用和分子大小的影响两个方面。立方型状态方程可展开成为 V 的三次方形式,它一般表达为斥力项和引力项:

$$p = p_{\text{rep}} + p_{\text{attr}} \quad (1-5)$$

通常情况下, $p_{\text{rep}} > 0$; $p_{\text{attr}} < 0$ 。

1) Van der Waals(VdW,1873年)方程

VdW 方程是一个著名的状态方程,其形式为:

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

式(1-6)中的 a, b 两个参数分别考虑到分子间存在的相互作用力与分子大小的影响,该值可由临界条件,即式(1-1)和式(1-2)求得:

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (1-7)$$

$$b = \frac{1}{8} \cdot \frac{RT_c}{p_c} \quad (1-8)$$

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (1-9)$$

两参数 VdW 方程的临界压缩因子 Z_c 为定值,这与实际流体的 Z_c (多数的流体的 $Z_c = 0.23 \sim 0.29$) 不相吻合,客观上反映了 VdW 方程精度不高,描述实际流体性质的不足。

2) Redlich-Kwong(RK,1949年)方程

RK 方程的形式为:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/\sqrt{T}}{V(V+b)} \quad (1-10)$$

式中
$$a = \frac{\sqrt{2}-1}{3} \cdot \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \approx 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \quad (1-11)$$

$$b = \frac{1}{9(\sqrt{2}-1)} \cdot \frac{RT_c}{p_c} \approx 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (1-12)$$

3) Soave-Redlich-Kwong(SRK,1972年)方程

SRK 方程的形式为:

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

式中
$$a(T) = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \cdot \alpha(T_r) \quad (1-14)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (1-15)$$

$$\sqrt{\alpha(T_r)} = 1 + k \cdot (1 - T_r^{0.5}) \quad (1-16)$$

k 由纯物质的饱和蒸气压与饱和液体密度数据关联求得,或由下式计算:

$$k = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (1-17)$$

4) Peng-Robinson(PR,1976年)方程

PR 方程的形式为:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (1-18)$$

式中

$$a(T) = 0.457235 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \cdot \alpha(T_r) \quad (1-19)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{p_c} \quad (1-20)$$

$$\sqrt{\alpha(T_r)} = 1 + k \cdot (1 - T_r^{0.5}) \quad (1-21)$$

k 由纯物质的饱和蒸气压与饱和液体密度数据关联求得,或由下式计算:

$$k = 0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (1-22)$$

5) Patel-Teja(PT,1982年)方程

PT 方程的形式为:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+c(V-b)} \quad (1-23)$$

式中

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \cdot \alpha(T_r) \quad (1-24)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{p_c} \quad (1-25)$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{p_c} \quad (1-26)$$

$$\sqrt{\alpha(T_r)} = 1 + F \cdot (1 - T_r^{0.5}) \quad (1-27)$$

其中 Ω_a 、 Ω_b 、 Ω_c 的计算方法如下:

$$\Omega_c = 1 - 3\xi_c \quad (1-28)$$

$$\Omega_a = 3\xi_c^2 + 3(1 - 2\xi_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + \Omega_c \quad (1-29)$$

Ω_b 是下列方程的最小正根:

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\xi_c)\Omega_b^2 + 3\xi_c^2\Omega_b - \xi_c^3 = 0 \quad (1-30)$$

ξ_c 与 F 两个参数,由纯物质的饱和蒸气压和饱和密度数据关联求得,对非极性或弱极性物质也可由以下两式求得:

$$F = 0.452413 + 1.30982\omega - 0.295937\omega^2 \quad (1-31)$$

$$\xi_c = 0.329032 - 0.076799\omega + 0.0211947\omega^2 \quad (1-32)$$

立方型状态方程的应用:

①用一个 EOS 即可精确地代表相当广泛范围内的实验数据,因此可精确计算所需的数据;②EOS 具有多功能性,除了 $p-V-T$ 性质之外,还可用最少量的数据计算流体的其他热力学函数、纯物质的饱和蒸气压、混合物的汽液相平衡、液液相平衡,尤其是高压下的相平衡计算;③在相平衡计算中用一个 EOS 可进行两相、三相的平衡数据计算,状态方程中的混合规则与相互作用参数对各相使用同一形式或同一数值,计算过程简捷、方便。

2. 多项级数展开式方程

上述的立方型方程的发展是基于 VdW 方程,而多项级数型状态方程则是与 Virial 方程相联系的。

1) Virial 方程

Virial 方程最初由 Onnes 于 1901 年以经验式提出,之后由统计力学得到证明,具有深厚的统计力学基础。它有两种表达形式:密度型和压力型。

密度型:

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (1-33)$$

压力型:

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad (1-34)$$

式(1-33)或式(1-34)中的 B, C, D, \dots (或 B', C', D', \dots) 分别称为第 II, 第 III, 第 IV …… Virial 系数,反映了 2 分子、3 分子或 4 分子间的相互作用,它们都仅仅是温度的函数,相互之间的关系为:

$$B' = \frac{B}{RT} \quad (1-35)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (1-36)$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \quad (1-37)$$

应用上,往往取截至第 II 项、第 III 项的 Virial 方程。截至第 II 项的 Virial 方程为:

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} \quad (1-38)$$

通常适用于 $T < T_c, p < 1.5 \text{ MPa}$ 压力下的真实气体 $p-V-T$ 关系和其他热力学性质计算。截至第 III 项的 Virial 方程为:

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \quad (1-39)$$

通常适用于 $T < T_c, p < 5.0 \text{ MPa}$ 压力下的真实气体 $p-V-T$ 关系和其他热力学性质计算。

第 II Virial 系数 B 可由下列几种方法求取。

- (1) 根据图论学原理,采用统计力学方法导出。
- (2) 实验测定法,如实验获得了流体的 $p-V-T$ 数据,可由式(1-40)求出。

$$B = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{Z-1}{p} \right) = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = \lim_{p \rightarrow 0} \left(V - \frac{RT}{p} \right) \quad (1-40)$$

随着温度的升高, $Z-p$ 图上的等温线在 $p \rightarrow 0$ 时的斜率由负变为正,式(1-40)中必存在某一温度 T_B ,使得 $B(T_B) = 0$ 或 $\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T=T_B} = 0$, T_B 称为 Boyle 温度。

- (3) 通过查阅相关手册求得,或通过下列关系式计算:

$$\frac{Bp_c}{RT_c} = B^{(0)} + \omega B^{(1)} \quad (1-41)$$

式中 $B^{(0)}, B^{(1)}$ 为对比温度的函数,由 Pitzer 关系式计算:

$$B^{(0)} = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (1-42)$$

$$B^{(1)} = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (1-43)$$

Tsonopoulos 进一步将 Pitzer 关系式修改为:

$$B^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^4} \quad (1-44)$$

$$B^{(1)} = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8} \quad (1-45)$$

2) Benedict-Webb-Rubin(BWR)方程

$$p = RT\rho + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + \alpha a \rho^6 + \left(\frac{c \rho^6}{T^2} \right) (1 + \gamma \rho^2) e^{-\gamma \rho^2} \quad (1-46)$$

式中, ρ 为密度; $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma$ 等 8 个参数由纯组分 $p-V-T$ 数据和饱和蒸气压关联得到。BWR 方程在高密度区的流体 $p-V-T$ 关系和汽液平衡计算中具有良好的精度,并在工业上得到了一定的应用。

3) Martin-Hou(MH)方程

$$p = \sum_{k=1}^5 \frac{F_k(T)}{(V-b)^k} \quad (1-47)$$

式中

$$\begin{aligned} F_1(T) &= RT \\ F_2(T) &= A_2 + B_2 T + C_2 e^{-5.475T/T_c} \\ F_3(T) &= A_3 + B_3 T + C_3 e^{-5.475T/T_c} \\ F_4(T) &= A_4 + B_4 T + C_4 e^{-5.475T/T_c} \\ F_5(T) &= A_5 + B_5 T + C_5 e^{-5.475T/T_c} \end{aligned} \quad (1-48)$$

其中 $B_4 = C_4 = A_5 = C_5 = 0$; 其余 A_i, B_i, C_i 及 b 等 9 个参数由纯物质临界参数 T_c, p_c, V_c 和饱和蒸气压曲线上的一点数据 (T^s, p^s) 关联求得。MH 状态方程能够同时应用于汽、液两相,在流体的 $p-V-T$ 数据、汽液平衡、液液平衡、焓等热力学性质推算中具有较好的精度,在大型合成氨装置的设计和过程模拟中应用较多。

3. 对应状态原理(Corresponding State Principle)

若以对比参数 $T_r = T/T_c, p_r = p/p_c, V_r = V/V_c$ 来表达 VdW 状态方程,则有:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \cdot (3V_r - 1) = 8T_r \quad (1-49)$$

式(1-49)表明在相同的对比温度、对比压力下,任何气体或液体的对比体积(或压缩因子)是相同的,这就是对应状态原理,两参数函数关系可表达为 $V_r = f(T_r, p_r)$ 。

对应状态原理是一种特别的状态方程,也是预测流体性质最有效的方法之一,其主要依据是从已知的参考流体性质(或状态方程)来获得所研究的流体性质(或状态方程),实际应用中都使用三参数对应状态原理,选择临界压缩因子 Z_c , 大多使用偏心因子 ω 作为第三参数。Pitzer 定义的 ω 为:

$$\omega = [\lg p_r^s(\text{参考流体}) - \lg p_r^s(\text{研究流体})]_{T_r=0.7} = -1.00 - \lg p_r^s|_{T_r=0.7} \quad (1-50)$$

因此三参数对应状态原理可表达为:

$$Z = Z^{(0)}(T_r, p_r) + \omega Z^{(1)}(T_r, p_r) \quad (1-51)$$

式中, $Z^{(0)}(T_r, p_r)$ 是对比状态下参考流体的压缩因子; $Z^{(1)}(T_r, p_r)$ 为研究流体对参考流体的偏离项,它们都可从教材附录或相关物性数据手册上查取。对于其他的热力学性质,也存在着相应类似的关系式。