

流体的热力学性质

章思规 编

武汉市化工研究所

04/4.1

10

5

流体的热力学性质

章思规 编

武汉市化工研究所

武汉化工

(专 辑)

1980年8月出版

编辑出版：武汉市化学工业研究所

联络地址：武昌大东门千家街50号

印刷单位：湖北省新华印刷厂

说 明

这份材料在起初是作为武汉市化工研究所大专班《化工热力学》讲义的附册来编写的。为了便于生产、设计、科研岗位上的同志使用,补充了一般热力学的内容。编写时,主要参考了 Reid, Prausnitz, Sherwood: "The Properties of Gases and Liquids" (气体和液体的性质, 第三版, 1977) 一书, 该书相应章节中推荐的主要物性推算方法, 基本上都在本份材料中保留下来了。编写中还参考或摘译了其他的文献, 在此就不一一列出。

编写过程中, 得到化工研究所党委的鼓励, 得到浙江大学侯虞钧教授的热情指导, 浙江大学化工热力学教研组吴兆立老师提出许多宝贵意见, 在出版过程中, 得到《武汉化工》编辑部的大力支持, 在此一并表示衷心感谢。

因为编者水平所限, 更加上时间仓促, 编译中错误一定不少, 希望使用这份材料的同志们提出宝贵意见。

编 者

1979年10月

符 号

下面是各章通用的主要符号, 其他符号在引用处加以说明。

- a_i 组份*i*的活度
- A 赫氏能 cal/g-mol
- $\bar{A}$ 总赫氏能 cal
- A^* R-K参数
- B 第二维里系数
- B_{ij} *ij*相互作用第二维里系数
- B^* R-K参数
- C 热容 cal/g-molK, C_p 等压热容, C_v 等容热容
- f 逸度 atm, $\hat{f}_i$ 混合物中组份*i*的逸度
- f 函数
- g^E 摩尔超额吉氏能
- G 吉氏能 cal/g-mol
- G^E 总超额吉氏能
- h^E 摩尔超额焓
- $\bar{h}_i$ 组份*i*的偏摩尔焓
- H 焓 cal/g-mol
- ΔH_v 蒸发焓 cal/g-mol
- M 分子量或泛指热力学性质
- n_i 组份*i*的摩尔数
- n 总摩尔数
- N 组份数
- P 压力, 一般用atm; $P_r = P/P_c$ 对比压力
- P_c 临界压力 atm
- P_{vp} 蒸汽压, $P_{vpr} = P_{vp}/P_c$ 对比蒸汽压
- R 气体常数 1.987cal/g-molK
82.05atmcm³/g-molK
- S 熵 cal/g-molK
- S^E 摩尔超额熵
- ΔS_v 蒸发熵
- t 温度
- T 绝对温度 K; $T_r = T/T_c$ 对比温度;
- T_b 正常沸点
- T_c 临界温度 K

U 内能

ΔU_v 蒸发内能变化 cal/g-mol

V 摩尔体积 $\text{cm}^3/\text{g-mol}$; V_g 饱和蒸汽体积, V_L 饱和液体体积

$\bar{V}$ 总体积 cm^3

V_c 临界体积 $\text{cm}^3/\text{g-mol}$; $V_r = V/V_c$ 对比体积

V_T 总体积 cm^3

ΔV_v 蒸发体积变化 $\text{cm}^3/\text{g-mol}$

z 配位数

Z 压缩因子 PV/RT ; Z_g 饱和蒸汽压缩因子; Z_L 饱和液体压缩因子

$$\Delta Z_v = Z_g - Z_L$$

Z_c 临界压缩因子 $P_c V_c / RT_c$

希腊字母

α_c Riedel 因子

γ_i 组份 i 的活度系数

μ 化学势

ρ 密度; ρ_c 临界密度, $\rho_r = \rho/\rho_c$ 对比密度

ϕ_i 组份 i 的逸度系数

ω 偏心因子

Ω_a, Ω_b R-K 参数

角 注

E 超额

L 液相

M 混合

$\circ$ 标准态

S 饱和; SL 饱和液体, SV 饱和汽体

V 汽相

∞ 无限稀释

脚 注

b 正常沸点

c 临界状态

id 理想

m 混合物

r 对比

SL 饱和液体

SV 饱和汽体

T 混合物真实临界性质

目 录

1. 引言	(1)
2. 纯流体的 PVT 关系	(4)
2—1 纯物质的 PVT 性质	(4)
2—2 临界性质的估算	(9)
2—3 两参数关联	(12)
2—4 三参数关联	(14)
2—5 Redlich—Kwong 状态方程	(21)
2—6 Barner—Adler 状态方程	(23)
2—7 Martin—Hou (侯虞钧) 状态方程	(24)
2—8 Benedict—Webb—Rubin 状态方程	(26)
2—9 通用BWR方程	(27)
2—10 Lee—Erbar—Edmister 状态方程	(28)
2—11 维里方程	(28)
2—12 纯气体 PVT 性质关系式的讨论	(30)
2—13 液体 PVT 性质	(31)
2—14 正常沸点液体摩尔体积的计算	(31)
2—15 液体密度的计算	(31)
2—16 液体密度计算方法的讨论	(36)
3. 混合物的混合规则	(38)
3—1 混合物的状态方程	(38)
3—2 混合物对比状态法	(38)
3—3 Redlich—Kwong 状态方程	(39)
3—4 Barner—Adler 状态方程	(41)
3—5 Martin—Hou 状态方程	(42)
3—6 BWR 状态方程	(43)
3—7 Lee—Erbar—Edmister 状态方程	(44)
3—8 混合物第二维里系数	(44)
3—9 液体混合物的混合规则	(44)
4. 热力学性质	(47)
4—1 热力学基本关系式	(47)
4—2 热力学性质计算	(54)
4—3 偏差函数	(56)
4—4 偏差函数的计算	(59)

4—5	气体的热容	(73)
4—6	混合物临界性质	(76)
4—7	混合物真实临界性质的推算	(77)
4—8	混合物中组份的汽相逸度	(82)
5.	纯流体的蒸汽压和蒸发焓	(85)
5—1	Clausius—Clapeyron方程	(85)
5—2	对比状态关联	(85)
5—3	Antoine 蒸汽压方程	(88)
5—4	Clausius—Clapeyron 方程的积分	(88)
5—5	Riedel蒸汽压方程	(89)
5—6	Frost—Kalkwarf—Thodos蒸汽压方程	(90)
5—7	Riedel—Plank—Miller蒸汽压方程	(91)
5—8	Thek—Stiel蒸汽压方程	(92)
5—9	关联方程	(93)
5—10	蒸汽压方程的讨论和推荐	(93)
5—11	纯化合物的蒸发焓	(95)
5—12	由Clausius—Clapeyron方程和蒸汽压实验数据计算 ΔH_v	(95)
5—13	从对比状态定律计算 ΔH_v	(96)
5—14	从蒸汽压方程计算 ΔH_v	(97)
5—15	正常沸点的 ΔH_v	(100)
5—16	ΔH_v 随温度的变化	(103)
5—17	蒸发焓计算的讨论和推荐	(104)
6.	汽液平衡	(105)
6—1	平衡	(105)
6—2	汽液平衡的基本问题	(106)
6—3	纯液体的逸度	(108)
6—4	汽液平衡关系的简化	(109)
6—5	活度系数 吉布斯—杜亨方程和超额吉氏能	(109)
6—6	二元汽液平衡的计算	(116)
6—7	温度对汽液平衡的影响	(117)
6—8	二元汽液平衡: 例	(118)
6—9	多组份汽液平衡	(123)
6—10	活度系数的估算	(128)
6—11	高压汽液平衡	(144)
附录	468 种化合物的物性数据表	(153)

1 引言

大家都知道,要描述一个体系,必须指明它的一系列性质。初看起来,似乎要在指明所有的性质之后,体系的状态才算确定。但事实远非如此。体系的性质,彼此有着内在的联系。通常只需要确定其中几个性质的数值,其余的性质就随之而定,体系的状态也就确定了。

为了确定体系状态而必须固定的独立变量的数目,称为自由度 F ,由著名的吉布斯相律求出:

$$F = 2 - \pi + N \quad (1-1)$$

其中 π = 相的数目

N = 组份数

与此相关的是Duhem法则,它指出,对于封闭体系(组成这个体系的物种以及各物种的质量都在开始时给定了。)一旦固定了两个独立变量,则体系的平衡状态就完全确定了。这里所说的“完全确定”,不但意味着确定了体系的强度状态,同时也意味着各相的数量,从而也就是整个体系的总性质因此而确定了。换句话说,指定封闭体系的任意两个性质,则该体系的强度性质和量度性质便都有了确定的数值。

体系性质的数目是有限止的。有一些性质容易被人们所感知,例如温度、压力、体积,显得比较直观,也较容易测定。有一些性质却不那么直接可以感知,例如内能、焓、熵、自由能、逸度、活度系数等等。

物质性质的可靠数据,在过程分析和工程设计中是不可缺少的。随着科学技术的不断发展,特别是电子计算机在化工领域的广泛应用,对物性数据的数量和质量提出了更高的要求。

当我们在化学工程计算和化工装置设计中,需要知道某物系的有关性质时,当然会首先想到查阅有关的手册或文献,例如:

“Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds.” API Research Project 44, Texas A & M University.

J.H.Perry and C.H.Chilton, “Chemical Engineers’ Handbook” 5th ed (1973). 等等。目前,全世界的化学化工文献每年产生四十多万件,一方面人们几乎被不断增加的实验材料和数据所淹没;另一方面,人们对于给定的物质,特别是混合物,能从现成资料直接查出某一状态下的性质数值,却总是不多见的。因为在目前已有的几百万种化合物*当中,热力学性质研究得稍为详尽的元素及化合物大约只有上百种而已。

当没有数据可供直接取用时,当然可以设想通过实验测定出某些性质的数值。但在多数

* 截止1977年11月,目前化合物种类为4039907种,见美国Science 1978年199卷13期162页。
目前,每年增加的化合物在十五万种以上。

情况下,这也只是一种“设想”而已。这些实验测定需要一定的人力物力,即使条件许可,有些测定也很不容易准确做出。更加上前面例举的许多性质,例如内能、熵等等都不是通过实验直接测定的。这就必须通过计算的办法来求得所需的性质。也就是说,必须根据容易准确得到的物性数据,通过某些关系式求出生产和设计中所需要的性质数值。

显然,这里所说的问题包括两个方面:

第一,我们需要某平衡状态下体系各性质间内在的关系式。我们在一开始就已经指出这种关系式是客观存在的。并且我们还进而需要从一个平衡状态变化到另一个平衡状态时,体系各性质改变量之间的关系式。

解决这个问题的方法之一,是把体系看作一个整体,直接研究体系温度、压力、热容、焓、熵等等宏观物理量之间的关系,这就是热力学方法。

热力学在推导性质关系式中,以二个基本定律为基础。热力学第一定律确立的是能量不灭的准则。对仅仅发生内能变化的封闭体系:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-2)$$

式中, dU 是体系微小变化过程中内能的微小改变量。 δQ 是温度梯度影响下穿越体系边界的微小热量,一般约定加于体系的热量 Q 取为正值,体系放出的热量为负值。 δW 是体系和环境间传递中的功量,通常约定体系对环境作功时, W 取正值,环境对体系作功时取负号。对不做非体积功的可逆过程:

$$\delta W_{rev} = PdV \quad (1-3)$$

式中 P 是绝压, V 是体积。

热量 Q 和功 W 不是体系的性质, δQ 及 δW 和 dU 不同,在数学上没有全微分的性质。

热力学第二定律确立的是一个用能量效应来判定热力学过程方向性的准则,其微分形式是:

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad (1-4)$$

式中, dS 是可逆过程的熵改变量, $\delta Q/T$ 是实际过程的热温商。式(1-4)的等号适用于平衡或可逆过程,于是就引出了熵改变量的严格定义:

$$dS = \delta Q_{rev}/T \quad (1-5)$$

式(1-4)的不等号适用于自发或不可逆过程,左端的量越大,则过程自发进行的倾向性越大。

热力学第一和第二定律是根据无数事实总结出来的,而不是根据其他原理推导出来。它们之所以正确,还因为这二个定律经受了无数事实的检验。因此,由它们出发,应用数学方法推演出来的平衡状态下各物性之间的关系式具有普遍的可靠性。

但热力学对某一具体物质的某一性质,并不能提供具体的数值。经典热力学也不能提供与不平衡状态相关的性质关系式。按照热力学定律而相互联系的一类物性,称为“热力学性质”。我们在书中比较详细地介绍了热力学性质的基本关系式。有了这些热力学关系,再加上物性间的其他联系,就使我们能够用最必需的一组容易测准的数据,来计算物质的一系列性质。

第二,热力学为我们提供出物质热力学性质相互关系的各种方程以后,要是没有各种各样必要的的数据,则热力学在解决实际问题中也就没有多大作用。因此,取得某些性质的数

据, 是问题的另一个重要方面。

这里所说的数据, 是指实验测定的物性数据, 也指用各种方法推算出来的性质数值。

物性推算方法有理论的、经验的或半经验的。物质的物理性质, 都是该物质的分子的性质决定的。大量粒子组成的宏观体系, 内部的微观运动变化无穷, 但大量粒子的微观运动有着统计规律性。统计物理学研究体系内分子运动的统计平均, 从而能够预测物质的具体特性。然而, 就现阶段来说, 根据统计物理导出的理论方法还不能完全满足工程对数据的要求。因此, 最常用最有效的方法还是半经验的方法。

我们的目的, 就是利用实验的或推算的基础数据, 通过物性之间的关系式, 求出所需要的性质, 用于过程设计和过程分析。

最容易测定的物质性质是温度、压力和体积, 在特定状态下的这些性质, 例如临界状态下的临界温度、临界压力和临界体积, 饱和状态下的温度、压力及饱和相的体积等等的实验数据, 更经常被人们所测定。因此, 从这类易得的数据, 找出描述 PVT 体系压力、温度、体积和组成之间关系的状态方程, 就成为物性计算的基础, 得到了广泛的应用。也可以认为, 状态方程是用解析形式存储起来的体积数据。这里所说的 PVT 体系, 是指由液体、气体组成的物系, 气体和液体统称为流体。

由此可见, 物性推算系统的基础是为数不太多的可靠的数据, 有了这种推算系统, 便可以在适宜的范围内计算大量的物性数据, 而不必进行繁复的实验。物性推算系统是流程模拟的基础, 在流程模拟计算中, 以可靠的状态方程为主导, 作为全流程的物性基础的方法已经出现。例如, “石油气分离压缩流程模拟计算”就是采用了 Peng-Robinson 方程作为物性数据的基础*。在状态方程中, Martin-Hou 方程值得特别注意。

现代科学技术的发展, 正在越来越迫切地要求人们从经验科学走向理论科学, 要求人们在更高水平上把宏观和微观、定性和定量的方法结合起来, 对大量的实验材料加以整理和概括。系统地研究物质的热力学性质和物性数据计算的理论, 是“化学工程”学科的一个重要内容。

在本份材料里, 介绍了流体热力学性质的较新的推算方法, 其中很多物性与汽液平衡关系有关。汽液平衡计算, 实质上是计算汽液两相处于平衡状态下的体系性质, 只是这类计算与求出已知组成的流体的体积、能量、传递性质有所不同, 汽液平衡计算更关心的是混合物的部分性质, 而不是混合物的整体性质。汽液平衡是一个范围很大的题目, 这里所讨论的只能是很有限的、最基本的内容。

* 唐宏青: 《氮肥设计》, 4: 49 (1979)。

2 纯流体的PVT关系

我们可以用温度计测量体系的温度，用压力表测量体系的压力，而象内能、焓这类热力学性质，是计算实际过程的热量和功所必需的，但这些性质不能用仪器直接测定。然而，对平衡状态下的流体来说，这类热力学性质是可以测量的状态变量例如压力、温度、体积的函数。本章讨论纯流体的 PVT 关系，第三章再把讨论扩展到混合物，第四章将采用本章介绍的状态方程，求出热力学偏差函数。另外，流体 PVT 关系本身对气体的计量、容器和管道尺寸的确定等等都是重要的依据。

2-1 纯物质的 PVT 性质

单相流体一般分为两类，即液体和气体。但也不是都能够截然划分的，因为在临界点时，两相变得无法区别。测定出纯固体在不同温度下（直至固体熔化）的蒸汽压，再测出不同温度下液体的蒸汽压，将数据作成 $P-T$ 图，就得到图2-1的压力—温度曲线1—2和2—C。图中第三条线2—3表示固液平衡关系。这三条线表示出两相共存所需要的 $P-T$ 条件，也是各单相区的分界线。1—2是升华线，把固体区和气体区分开；2—3是熔化曲线，它将固体区和液体区分开；2—C是蒸发曲线，是液体区和气体区的分界线。三条曲线在三相点相交，在此点，三相呈平衡状态同时存在。根据相律〔式（1-1）〕，三相点是无变体系；沿着图2-1两相曲线存在的体系，为单变体系；而单相区是双变体系。虽然熔化曲线2—3可以一直向上延伸，但蒸发曲线2—C终止于C点。C即临界点，它对应的坐标是临界压力 P_c 和临界温度 T_c 。临界点是纯物质汽液呈平衡状态存在的最高温度和最高压力。

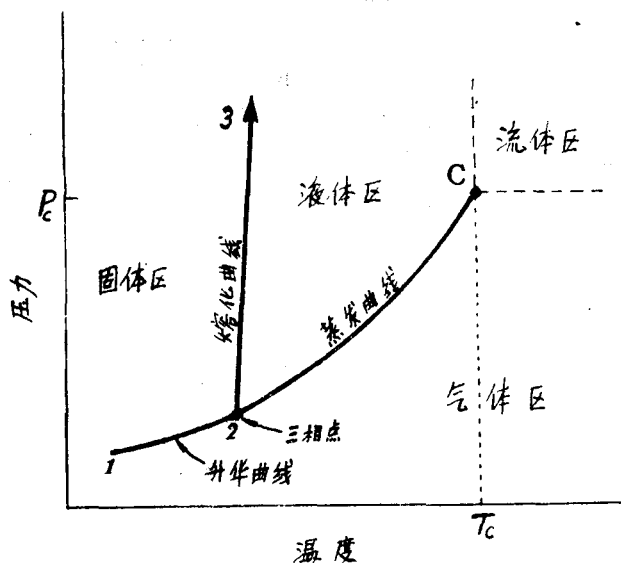


图 2-1 纯物质
的 $P-T$ 图

在更高的温度和压力下存在的流体区用短划线标出，短划线不表示相变，而随选择的是液相或气相来定。如果这个相在等温下减压而蒸发，就可以作为液体看待；如果在等压下降温使此相冷凝，就把它作为气体。因为把流体区确定为液相或气相都不适宜，就不能称其为气体，也不能称其为液体。有时还把气体区分为两部分，如图 2—1 虚线所示，虚线左边的气体不论是等温压缩还是等压冷却，都可以凝聚，常常称为汽。

图 2—1 只画出了相的界线，并没有交代体系体积的情况。现在，让我们在图 2—1 固体区的右边作一系列等温线，对每条等温线求出压力与摩尔体积或比容的关系，结果就得到如图 2—2 的 PV 图。标 T_1 和 T_2 的线表示高于临界温度的等温线，从图 2—2 可以看到，这些等温线不切割相界线而呈平滑状。标 T_3 和 T_4 的线温度较低，由三个不同的部分组成。水平线段表示汽液相变，在这线段上，对应于给定的温度有一不变的压力，即蒸汽压，也就是图 2—1 上等温线与蒸发曲线的交点对应的压力。图 2—2 水平线段上的点，代表着所有呈平衡状态的汽液相混合物，包括左端的 100% 液体到右端的 100% 气体。两端点的轨迹用园顶状的曲线 ACB 表示，左边的一半（从 A 到 C）代表饱和液体，右边一半（从 C 到 B）为饱和气体。ACB 下面的面积是两相区，而它的左边和右边的区域分别是液体和气体。液体区的等温线很陡，这是因为液体体积稍一变化，就伴随着压力的较大改变。

两相区等温线的水平线段随着温度增高而缩短，最后收缩到点 C。标以 T_c 的临界等温线，在园顶状曲线顶点的 C 出现一个水平拐点，这就是临界点。在这一点，气液相因为性质变得一样而不能互相区别。

为了搞清楚临界点的物理意义，我们取一个等容室（封闭的圆筒），观察纯物质在等容室中加热所发生的变化。

变化的情况可用图 2—2 中的垂直线表示，也可参照图 2—3 PT 图来说明。图 2—3 的实线是图 2—1 蒸发曲线的一部分，短划线表示单相区内发生的等容途径。如果开始时等容室用液体或气体充满，则加热过程的变化可用从 D 到 E（液体区），及从 F 到 G（气体区）的短划线表示。相应地，在图 2—2 上，分别用 ACB 左边及右边的垂直线来表示。

如果等容室只是部分地充入液体（剩下的体积是与液体呈平衡态的汽体），加热开始时的变化用图 2—3 蒸汽压曲线（实线）来说明。如果装的液体不多，随着不断地加热，液体

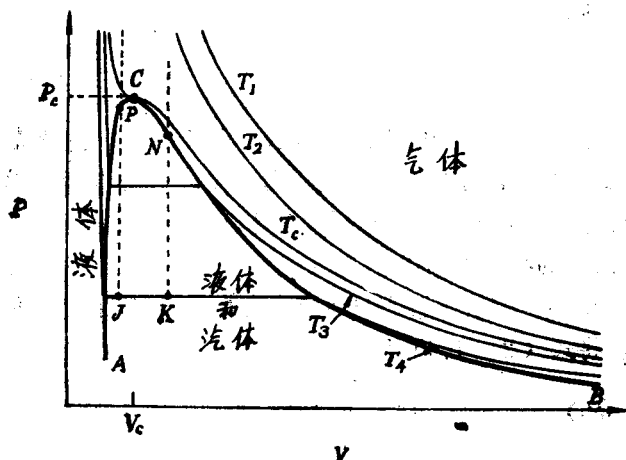


图2—2 纯物质的PV图

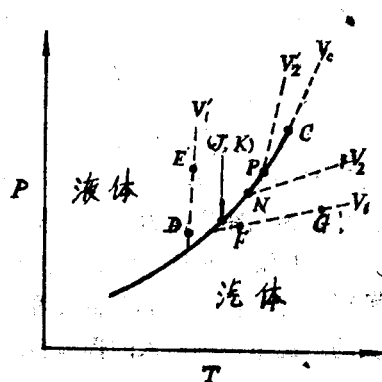


图2—3 表示出纯物质蒸汽压曲线及单相区等容线的 PT 示意图

逐渐蒸发, 最后的液滴也都消失了。图 2—3 从 (J,K) 到 N 的途径就是这样的一个例子, 继续加热, 就循等容线 V_2 进行。如果管内液面原先就接近管顶, 液体加热膨胀到完全充满管子, 这个过程就用 (K,J) 到 P 来表示, 继续加热就沿等容线 V_2' 进行。这两个途径也可用短划线表示在图 2—2 中, 第一个途径通过 K, N 点, 第二个途径通过 J, P 点。

在上述两个途径之间, 总能找到一个液体量, 在它加入等容室加热时, 变化途径迭合在图 2—3 的蒸汽压曲线上, 而它的终点到达临界点 C。在图 2—2 中, 该途径就是通过临界点的垂直线。在这一情况中, 加热对液面的影响不大, 当接近临界点时, 液面变得模糊了, 体系从两相 (用蒸汽压曲线表示) 变成一相 (用 C 以上的区域表示) 而液面最后消失。进一步加热, 就循着图 2—3 中 V_c 变化, 这一等容线对应着流体的临界体积。

从图 2—2 来看, 在单相区, 关联 PVT 的关系式是存在的。用数学式表达为:

$$f(p, v, t) = 0$$

这就是说, 任何呈平衡状态的单相纯流体, 都存在一个状态方程式, 联系着它的压力、摩尔体积或比容、温度之间的关系。

用状态方程式, 可以通过两个变量解出另一个变量。例如把 V 作为 T 和 P 的函数, 即

$$V = V(T, P)$$

于是

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (2-1.1)$$

式中两个偏导数都有确定的物理意义, 都是可测的量。对液体, 偏导数直接与手册中列出的常用性质有关:

1. 体积膨胀系数 β

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2-1.2)$$

2. 等温压缩系数 κ

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (2-1.3)$$

式 (2—1.1) 至 (2—1.3) 结合得出一般式

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP \quad (2-1.4)$$

图 2—2 左边的等温线是对液相作的, 可以看出等温线很陡, 间隔很近, 意味着 $(\partial V/\partial P)_T$ 和 $(\partial V/\partial T)_P$, 也就是 κ 和 β 数值很小。除掉临界点附近的区域, 一般液体都有这个特征, 因此在流体力学中, 将 β 和 κ 取作零, 这就是所谓不可压缩流体。对不可压缩流体来说, 因为 V 保持不变, 就不存在 V 与 T 、 P 之间的状态方程式了。

对实际液体, β 和 κ 是温度和压力的弱函数, 如果我们把 β 和 κ 当作常数, 用在 T 和 P 变化不大的情况下, 则引入的误差也不太大。将式 (2—1.4) 积分, 得

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta (T_2 - T_1) - \kappa (P_2 - P_1) \quad (2-1.5)$$

例 2—1 已知丙酮在 20 (°C)、1 (atm) 时, $\beta = 1.487 \times 10^{-3} (^\circ\text{C})^{-1}$, $\kappa = 62 \times 10^{-6} (\text{atm})^{-1}$ 及 $V = 1.287 (\text{cm}^3)/(\text{g})$, 求:

(a) $(\partial p / \partial T)_V$ 值

(b) 等容下将丙酮从20 (°C)、1 (atm) 加热到30 (°C)、求此时压力。

(c) 当丙酮从20 (°C)、1 (atm) 变到0 (°C)、10 (atm), 求体积变化。

解 (a) 从式 (2-1.4) 可确定偏导数 $(\partial p / \partial T)_V$, 此时 $V = \text{常数}$, $dV = 0$, 故 $\beta dT - \kappa dp = 0$, 或

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{\kappa} = \frac{1.487 \times 10^{-3}}{62 \times 10^{-6}} = 24 \text{ (atm) / (°C)}$$

(b) 如将 β 和 κ 当作常数, (a) 得到的方程可写为:

$$\Delta p = \frac{\beta}{\kappa} \Delta T = (24) (10) = 240 \text{ (atm)} \quad P_2 = P_1 + \Delta P = 1 + 240 = 241 \text{ (atm)}$$

(c) 直接代入式 (2-1.5)

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = (1.487 \times 10^{-3}) (-20) - (62 \times 10^{-6}) (9) = -0.0303$$

$$\frac{V_2}{V_1} = 0.9702$$

$$V_2 = (0.9702) (1.287) = 1.249 \text{ (cm)}^3 \text{ / (g)}$$

得

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 1.249 - 1.287 = -0.038 \text{ (cm)}^3 \text{ / (g)}$$

从图 2-2 的复杂程度来看, 试图找到单一的方程来准确反映纯物质的整个 PVT 关系, 困难是可以想见的。然而, 只就气体区来看, 问题还比较容易解决一些。最简单的状态方程是理想气体定律:

$$PV = RT \quad (2-1.6)$$

其中 R 为通用气体常数。 R 的常用数值为 $82.05 \text{ (cm)}^3 \text{ (atm) / (g-mol) (K)}$ 和 $1.987 \text{ (cal) / (g-mol) (K)}$ 。理想气体定律对图 2-2 低压区的气体是近似正确的。

若我们将 PV/RT 定义为压缩因子 Z , 即

$$Z = PV/RT \quad (2-1.7)$$

则对理想气体 $Z = 1$ 。将实际气体不同温度下的压缩因子 Z 对压力作图, 可得到一系列等温线, 如图 2-4。图中 $P_1 = P/P_c$, $T_1 = T/T_c$ 。

从压缩因子图, 可以看出所有等温线都在 $P = 0$, $Z = 1$ 处发源。当作用于气体的压力减小时, 分子间隔就越来越大, 分子本身的体积在气体占据的总体积中的份额就越来越小, 而且分子间的作用力也因为分子距离增加而变得更小。在极限情况下, 当压力接近零时, 分子分开无穷大的距离, 分子的真实体积与气体占据的总体积相比就变得无穷小, 分子间的作用力就接近于零。满足这些条件的气体叫做理想气体。它是实际气体在 $P \rightarrow 0$ 时的极限情况。

当体系压力较高时, 理想气体定律引起的偏差就不能忽略了, 必须采用实际气体状态方程。用同一形式的解析式, 只是改变方程中的常数, 使方程与任何物质的 PVT 数据能很好拟合, 这是许多研究者的努力目标。完全达到这个要求的方程仍然没有找到, 但对于工程上的许多应用来说, 已经有了一些适用的方程。我们将在后面几节, 介绍其中的一些状态方程。

状态方程目前已积累了几百个, 而得到普遍承认的只有几个。一般来说, 较准确的方程包含许多待定的常数, 常数的数目首先取决于适用的密度范围, 其次是温度的范围。Martin 指出, 要在五十分之一临界密度范围内精确表达出数据的方程, 可能只需要两个常数; 而使用到二分之一临界密度时, 就必须有 4~5 个常数; 当用到临界密度时, 起码要有 6 个或更多

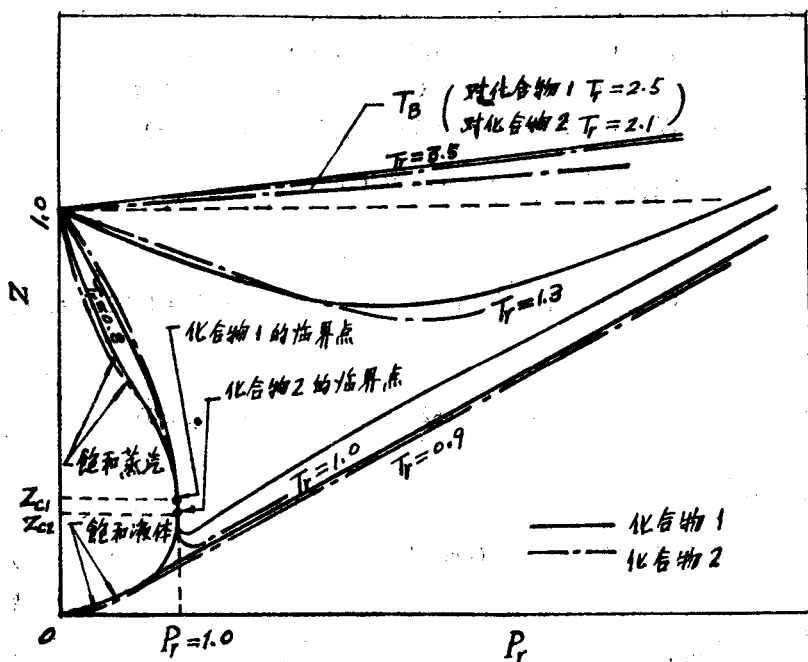


图2—4 压缩因子图

的常数；如果使用到1.5~2倍临界密度，那就需要12个或超过12个常数。

在推导经验状态方程时，本节介绍的 PV 图（图2—2）、 PT 图（图2—1及2—3）压缩因子图（图2—4）是主要的依据，另外还有一些图表征出流体 PVT 性质的特征，其中的对比蒸汽压图在2—4节介绍。解析状态方程虽然可以采用不同的形式，然而，所有方程都应该：

1. 在临界点，满足

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (2-1.8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (2-1.9)$$

Martin—Hou还指出以下两个关系式也是成立的，

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{T_c} \leq 0 \quad (2-1.10)$$

$$\left(\frac{\partial^4 P}{\partial V^4}\right)_{T_c} = 0 \quad (2-1.11)$$

2. 能复现所有流体共有的，如Martin—Hou⁽¹⁾归纳的其他一些特征。

从压缩因子图可以知道，当压力接近于零时，由于 $(\partial Z / \partial Pr)_T$ 在低温时小于零，高温时大于零，其间必有一温度满足 $(\partial Z / \partial Pr) = 0$ ，这个温度称为波义耳温度 T_B 。记为

$$\lim_{Pr \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial Pr}\right)_{T_B} = 0 \quad (2-1.12)$$

(1) AIChEJ, 1:142 (1956)
Ind. Eng. Chem., 59 (12):34 (1967)

Martin-Hou 通过许多实验数据, 得出确定波义耳温度 T_B 的经验公式:

$$T_B = 30 + 2.42 T_c - 5.67 \times 10^{-4} T_c^2 \quad (2-1.13)$$

他们还找到另一个特定温度 T' , 在该温度下实际气体存在如下关系:

$$\lim_{P_r \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial P_r} \right)_{T'} = Z_c - 1 \quad (2-1.14)$$

$$T' = T_c (0.9869 - 0.6751 Z_c) \quad (2-1.15)$$

最近, 唐宏青^[1] 将上式改进为:

$$T' = T_c (0.2605 + 5.1765 Z_c - 11.7715 Z_c^2) \quad (2-1.16)$$

Martin-Hou 还深入分析了 PT 图等容线 (如图2—3), 找出了各种气体各密度区域等容线凹凸性的共同规律。这种规律也反映在 PV 图中, 表现为等温线的疏密情况。流体 PVT 性质的变化规律深刻地联系着流体热力学性质的变化规律, 这是我们研究 PVT 行为特征的原因。

3. 当压力 $\rightarrow 0$ 时, 方程应还原到理想气体定律。

最出名的解析状态方程是范德华式 (1873年):

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (2-1.17)$$

式中, a 、 b 是特定常数。按式 (2-1.8)、(2-1.9) 求微商, 当 $P = P_c$, $T = T_c$, $V = V_c$ 时, 这些表达式等于零, 再加上状态方程式本身又可在临界点列出来, 从而对每一状态方程式, 我们可联立三个方程, 包含着五个常数: P_c 、 V_c 、 T_c 、 a 和 b , 如果 P_c 、 V_c 和 T_c 已知, 可任选两个方程求解, 结果却得到各组不同的矛盾的 a 和 b 的式子。然而, 正如 Martin 指出, 下面一组 a 、 b 的表达式是最适合的:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2-1.18)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (2-1.19)$$

2-2 临界性质的估算

临界性质对实际气体 PVT 关系的研究具有关键性的意义, 每一种物质都有其特征的临界参数, 是物质的非常重要的特性。附录列出了许多物质的临界性质, 其中大多数是实验测定的数值。遇计算的场合, 通常采用 Lydersen 法。

有机化合物的临界性质可查阅:

Kudchadker 等, *Chem. Rev.*, 68 : 659 (1968);

无机化合物的临界性质可查阅:

Mathews, J. F., *Chem. Rev.*, 72 : 71 (1972)

Lydersen 法

该法采用结构贡献法计算 T_c 、 P_c 和 V_c 。关系式为:

$$T_c = T_b [0.567 + \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2]^{-1} \quad (2-2.1)$$

$$P_c = M (0.34 + \sum \Delta_P)^{-2} \quad (2-2.2)$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta_V \quad (2-2.3)$$

单位为 (K)、(atm)、(cm)³/(g·mol), Δ 值列于表2—1, 此法只需要正常沸点 T_b 。

[1] 《氮设计》 4:49 (1979)