

# 气体和液体性质

〔美〕R·C·里德 J·M·普劳斯尼茨

B·E·波林 著

石油工业出版社

责任编辑：咸玥瑛

封面设计：刘刚毅

ISBN 7-5021-1159-X/TE · 1068

定价：33.00 元

# 气体和液体性质

R. C. 里德

[美] J. M. 普劳斯尼茨 著

B. E. 波林

李芝芬 杨怡生 译

陈立滇 审校

---

石油工业出版社

(京) 新登字 082 号

### 内 容 提 要

本书主要概述了气体和液体的物理化学性质, 详细地介绍了有关气体、液体的汽化焓、熔化焓、升华焓、相变焓、结构标准焓及表面张力、扩散系数、相平衡等等, 并用了许多实例予以解释, 推荐出各种较好的方法以供有关人员学习参考。

本书适用于有关专业的技术人员, 同时更值得推荐给大专院校的师生学习参考。

本书的第一章至第八章由李芝芬译; 第九章至第十二章、附录均由杨怡生译; 全书均由陈立滇审校。

### The Properties of Gases and Liquids

Robert C. Reid John M. Prausnitz

Bruce E. Poling

Fourth Edition

McGraw-Hill 1987

### 气体和液体性质

R. C. 里德

〔美〕 J. M. 普劳斯尼茨 / 著

B. E. 波林

李芝芬 杨怡生 译

陈立滇 审校

\*

石油工业出版社出版

(北京安定门外安华里二区一号楼)

北京顺义燕华印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

\*

850×1168毫米 32开本 25<sup>7</sup>/<sub>16</sub>印张 688千字 印1—1000

1994年12月北京第1版 1994年12月北京第1次印刷

ISBN 7-5021-1159-X/TE · 1068

定价: 33.00元

## 前 言

材料特性的可靠数据，对于工业过程设计是必不可少的。多年来已收集和关联了大量数据，但是由于工艺技术迅速向新领域扩展，看来供求之间总是存在很大的差距。工程师们仍需主要依赖于常识、经验、以及各种估算物理性质的方法。

本书对估算气体和液体某些性质的各种方法予以评述，这些性质包括：纯组分的临界性质及其他性质、纯组分和混合物的PVT及热力学性质、蒸气压、相变焓、标准生成焓、标准Gibbs生成自由能、热容、表面张力、粘度、热导率、扩散系数以及相平衡等。实验值与估算值的比较一般列表表示，以说明可靠程度。绝大多数方法均以实例予以说明。

本书所阐述的当然仅限于作者认为最为有效和实用的那些方法。凡有可能之外，我们均提出了建议，说明估算每种特性的最佳方法以及外推或内插现有数据的最可靠技术。推荐的方法常以详尽的实例予以说明。

虽然本书的意图主要是服务于实业工程师，特别是工艺和化学工程师，但涉足于气体和液体的其他工程技术人员和科学家也会发现它的用途。

本书第一版发行于1958年，第二版1966年，第三版于1977年，每次变更的版本基本上是一本新书，因为每年都在提出许多估算方法，而且经过8到10年间隔，多数早期方法已予修改或被更为准确或更为通用的方法所取代。虽然关联方法常有其理论基础，但本质上多数新方法仍是经验性的，凡有可能，均对理论予以概述，以便向读者提供所述估算方法的基础。

数据库，附录A，本书约比第三版增加15%，更重要的是，先前版本中的许多估算量在本版中已由实验结果所代替。

许多同仁和学生提供了数据、建议、例题以及示范计算等，在此一并致谢。对于下述各位的有益贡献，在此铭志我们的谢忱：C. Baroncini, M. R. Brulé, R. Lopes Cardozo, T. H. Chung, J. H. Dymond, W. Hayduk, J. B. Irving, J. D. Isdale, D. T. Jamieson, K. G. Joback, J. Kestin, D. Klingenberg, D. Kyser, G. Latini, L. L. Lee, K. Lucas, D. Reichenberg, R. L. Rowley, A. S. Teja, T. P. Thinh, R. Topliss, A. Vetere, 和J. Wong.

还要特别感谢的是D. Ambrose对数据库和临界常数估算方法的贡献，以及J. McGarry在蒸气压数据回归中的多方面帮助。

R. C. 里 德

J. M. 普劳斯尼茨

B. E. 波 林

# 目 录

## 前言

|                                    |        |
|------------------------------------|--------|
| <b>第一章 物理性质的估算</b> .....           | ( 1 )  |
| 一、引言.....                          | ( 1 )  |
| 二、物性估算.....                        | ( 3 )  |
| 三、估算类型.....                        | ( 4 )  |
| 四、本书的安排.....                       | ( 8 )  |
| 参考文献.....                          | ( 10 ) |
| <b>第二章 纯组分常数</b> .....             | ( 11 ) |
| 一、范围.....                          | ( 11 ) |
| 二、临界性质.....                        | ( 11 ) |
| 三、偏心系数.....                        | ( 25 ) |
| 四、沸点和凝固点.....                      | ( 27 ) |
| 五、偶极矩.....                         | ( 29 ) |
| 符号说明.....                          | ( 29 ) |
| 参考文献.....                          | ( 30 ) |
| <b>第三章 纯气体和液体的压力-体积-温度关系</b> ..... | ( 32 ) |
| 一、范围.....                          | ( 32 ) |
| 二、二参数关联.....                       | ( 32 ) |
| 三、三参数关联.....                       | ( 36 ) |
| 四、解析状态方程.....                      | ( 42 ) |
| 五、维里方程.....                        | ( 42 ) |
| 六、3次方状态方程.....                     | ( 46 ) |
| 七、通用的Benedict-Webb-Rubin方程.....    | ( 51 ) |
| 八、状态方程的讨论.....                     | ( 53 ) |
| 九、液体的PVT性质概述.....                  | ( 56 ) |
| 十、标准沸点下液体摩尔体积的估算.....              | ( 56 ) |

|                           |              |
|---------------------------|--------------|
| 十一、估算液体密度                 | (60)         |
| 符号说明                      | (78)         |
| 参考文献                      | (79)         |
| <b>第四章 混合物的体积性质</b>       | <b>(83)</b>  |
| 一、范围                      | (83)         |
| 二、混合规则概述                  | (84)         |
| 三、对比状态: 准临界方法             | (85)         |
| 四、混合物的第二维里系数              | (89)         |
| 五、Redlich-Kwong型状态方程的混合规则 | (92)         |
| 六、Lee-Kesler方程的混合规则       | (94)         |
| 七、相互作用参数的概述               | (97)         |
| 八、混合规则的近期进展               | (98)         |
| 九、液体混合物密度                 | (100)        |
| 符号说明                      | (104)        |
| 参考文献                      | (105)        |
| <b>第五章 热力学性质</b>          | <b>(107)</b> |
| 一、范围                      | (107)        |
| 二、基本热力学原理                 | (107)        |
| 三、偏差函数                    | (109)        |
| 四、偏差函数的计算                 | (113)        |
| 五、实际气体的热容                 | (135)        |
| 六、混合物的实际临界点               | (135)        |
| 七、液体的热容                   | (152)        |
| 八、混合物中一个组分的气相逸度           | (160)        |
| 符号说明                      | (163)        |
| 参考文献                      | (165)        |
| <b>第六章 理想气体的热力学性质</b>     | <b>(168)</b> |
| 一、范围和定义                   | (168)        |
| 二、估算方法                    | (171)        |
| 三、Joback法                 | (172)        |
| 四、Yoneda法                 | (177)        |
| 五、Thinh等人的方法              | (188)        |

|                                     |              |
|-------------------------------------|--------------|
| 六、Benson法 .....                     | (194)        |
| 七、Cardozo法 .....                    | (216)        |
| 八、讨论与建议 .....                       | (217)        |
| 符号说明 .....                          | (230)        |
| 参考文献 .....                          | (231)        |
| <b>第七章 纯流体的蒸气压和汽化焓 .....</b>        | <b>(233)</b> |
| 一、范围 .....                          | (233)        |
| 二、理论及对比状态关联 .....                   | (233)        |
| 三、Antoine蒸气压关联式 .....               | (236)        |
| 四、Gomez-Thodos蒸气压方程 .....           | (238)        |
| 五、双参照流体法估算蒸气压 .....                 | (241)        |
| 六、蒸气压数据的关联与外推 .....                 | (243)        |
| 七、关于蒸气压估算和关联的讨论和建议 .....            | (245)        |
| 八、纯化合物的汽化焓 .....                    | (247)        |
| 九、自对比状态定律估算 $\Delta H_v$ .....      | (248)        |
| 十、自蒸气压方程估算 $\Delta H_v$ .....       | (251)        |
| 十一、标准沸点下的 $\Delta H_v$ .....        | (254)        |
| 十二、 $\Delta H_v$ 随温度的变化 .....       | (257)        |
| 十三、关于汽化焓的讨论和建议 .....                | (259)        |
| 十四、熔化焓 .....                        | (261)        |
| 十五、升华焓、固体蒸气压 .....                  | (265)        |
| 符号说明 .....                          | (267)        |
| 参考文献 .....                          | (269)        |
| <b>第八章 多组分体系流体相平衡 .....</b>         | <b>(272)</b> |
| 一、范围 .....                          | (272)        |
| 二、气-液平衡热力学 .....                    | (279)        |
| 三、纯液体的逸度 .....                      | (282)        |
| 四、气-液平衡关系式的简化 .....                 | (283)        |
| 五、活度系数、Gibbs-Duhem方程及过量Gibbs能 ..... | (284)        |
| 六、二元气-液平衡的计算 .....                  | (292)        |
| 七、温度对气-液平衡的影响 .....                 | (295)        |
| 八、二元气-液平衡示例 .....                   | (297)        |

|                          |              |
|--------------------------|--------------|
| 九、多组分气-液平衡 .....         | (307)        |
| 十、活度系数的估算 .....          | (320)        |
| 十一、气体在液体中的溶解度 .....      | (375)        |
| 十二、高压气-液平衡 .....         | (380)        |
| 十三、液-液平衡 .....           | (402)        |
| 十四、聚合物溶液的相平衡 .....       | (413)        |
| 十五、固体在液体中的溶解度 .....      | (417)        |
| 十六、电解质水溶液 .....          | (421)        |
| 十七、结论要点 .....            | (427)        |
| 符号说明 .....               | (428)        |
| 参考文献 .....               | (433)        |
| <b>第九章 粘度</b> .....      | <b>(437)</b> |
| 一、范围 .....               | (437)        |
| 二、粘度的定义和单位 .....         | (437)        |
| 三、气体传输性质理论 .....         | (438)        |
| 四、低压气体粘度估算 .....         | (441)        |
| 五、低压气体混合物的粘度 .....       | (454)        |
| 六、压力对纯气体粘度的影响 .....      | (471)        |
| 七、高压气体混合物的粘度 .....       | (487)        |
| 八、液体粘度 .....             | (488)        |
| 九、高压对液体粘度的影响 .....       | (492)        |
| 十、温度对液体粘度的影响 .....       | (495)        |
| 十一、低温液体粘度的估算 .....       | (513)        |
| 十二、高温液体粘度估算 .....        | (530)        |
| 十三、液体混合物粘度 .....         | (534)        |
| 符号说明 .....               | (545)        |
| 参考文献 .....               | (548)        |
| <b>第十章 导热系数</b> .....    | <b>(553)</b> |
| 一、范围 .....               | (553)        |
| 二、导热系数理论 .....           | (553)        |
| 三、多原子气体的导热系数 .....       | (555)        |
| 四、温度对于低压气体的导热系数的影响 ..... | (578)        |

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| 五、压力对气体导热系数的影响·····       | (582) |
| 六、低压气体混合物的导热系数·····       | (597) |
| 七、高压气体混合物的导热系数·····       | (604) |
| 八、液体的导热系数·····            | (615) |
| 九、纯净液体导热系数的估算·····        | (619) |
| 十、温度对液体导热系数的影响·····       | (627) |
| 十一、压力对液体导热系数的影响·····      | (629) |
| 十二、液体混合物的导热系数·····        | (633) |
| 符号说明·····                 | (643) |
| 参考文献·····                 | (646) |
| <b>第十一章 扩散系数</b> ·····    | (651) |
| 一、范围·····                 | (651) |
| 二、基本概念和定义·····            | (651) |
| 三、低压二元气体体系扩散系数的理论预测·····  | (655) |
| 四、低压二元气体体系扩散系数的经验关联式····· | (661) |
| 五、压力对气体的二元扩散系数的影响·····    | (664) |
| 六、温度对气体中扩散作用的影响·····      | (672) |
| 七、多组分气体混合物中的扩散·····       | (672) |
| 八、液体中的扩散理论·····           | (674) |
| 九、无限稀释二元液体扩散系数的估算·····    | (674) |
| 十、二元液体扩散系数与浓度的关系·····     | (689) |
| 十一、温度和压力对于液体中扩散的影响·····   | (692) |
| 十二、多组分液体混合物中的扩散·····      | (695) |
| 十三、电解质溶液中的扩散·····         | (698) |
| 符号说明·····                 | (703) |
| 参考文献·····                 | (706) |
| <b>第十二章 表面张力</b> ·····    | (711) |
| 一、范围·····                 | (711) |
| 二、引言·····                 | (711) |
| 三、纯液体表面张力的估算·····         | (712) |
| 四、表面张力随温度的变化·····         | (720) |
| 五、非水混合物的表面张力·····         | (720) |

|                                            |       |
|--------------------------------------------|-------|
| 六、水溶液的表面张力.....                            | (730) |
| 七、建议.....                                  | (733) |
| 符号说明.....                                  | (734) |
| 参考文献.....                                  | (735) |
| <b>附录A 性质数据库</b> .....                     | (738) |
| <b>附录B 根据粘度数据确定的Lennard-Jones势能①</b> ..... | (815) |

# 第一章 物理性质的估算

## 一、引言

不了解钢材和水泥的性质，建筑工程师无法设计一座桥梁。同样，科学家和工程师经常需要气体和液体的特性。特别是化学或工艺工程师发现，流体特性的知识对于设计多种工业设备至关重要。甚至理论物理学家，有时也必须将理论与测量结果进行比较。

每种物质的物理性质直接与物质分子的本质有关。因此，最终归纳流体的物理性质，必需对分子特性彻底了解，这一点目前尚未做到。虽然分子学说起源于古代，但直到大约19世纪初才被普遍接受，但即便这样，直至20世纪初实验证据证实这个理论之前，一直存在着异议。如今分子行为的许多疑点已得到解释，但至今仍不可能建立一个完整的普遍学说。

19世纪，Charles定律及Gay-Lussac定律与Avogadro假设相结合，得出气体定律， $pV = NRT$ ，这可能是第一个重要的特性关联式。虽然对理想气体定律的偏离通常很小，但这种偏离与气体分子的基本特性紧密相关。范德华方程、维里方程、以及其它状态方程定量地表征了这类偏差。理想气体定律的这些扩展不但推进了分子理论的发展，而且对本书所要解决的问题而言更为重要的是，对于关联流体物理特性，提供了概念和方法上的基本构思。

最初的气体“硬球”运动理论对推进了解由大量分子构成的体系的统计特性是一重大贡献。将热力学性质和传输性质与分子大小和分子速率定量地进行了关联。与气体硬球运动理论的偏差

导致了对分子间相互作用的研究，分子彼此处于中等距离时相互吸引而在非常接近时则相互排斥，这一认识是此类研究的基础。半经验性的Lennard-Jones势能函数以及其它势能函数，以近似定量的方式表征了这种吸引和排斥作用。更近代的位能函数则考虑了分子形状和极性分子中非对称的电荷分布。

尽管考虑到分子间引力和斥力的理论主要是20世纪发展的，但并非新概念。约在1750年Bosovich就提出了“分子（当时他称之为原子）具有势能力，即任何两个原子彼此以因其间距离而异的作用力，相互吸引或排斥。当距离大时，吸引力与距离的平方成正比。最终的作用力，是随距离的无限减小而无限加大的排斥力，所以两个原子永远不能重合”<sup>[3]</sup>。

从数学物理观点看来，全面的分子理论的建立似乎已经完成。J. C. Slater<sup>[4]</sup>作了如下的评论：我们仍在探索核物理规律的同时，“在原子、分子及固体物理方面我们已找到了规律，并正在根据这些规律揭示着一些推论”。然而，原则上（量子力学的Schrödinger方程）关于分子的一切皆已了解的这种见解、对于需要确知某些新化学品的特性，以设计生产厂的工程师而言，尚很难感到满意。

与分子学说的不断完善同时并进的是热力学的发展及其对物性方面的应用。两者紧密联系并相互依赖。Carnot是兴趣在于蒸汽机的工程师，但Clausius, Kelvin, Maxwell, 和Gibbs证明了热力学第二定律在所有科学领域都有广泛的应用。

热力学本身并不能给出物理性质，而只有分子学说或通过实验才能导出物理性质。但是热力学将一个物理性质与另一个相联系，从而减轻了实验或理论工作。例如Clausius-Clapeyron方程提供了一个有用的方法，可以从易于测定的蒸汽压得到汽化焓。

第二定律导出的化学势概念，是理解化学平衡与相平衡的基础，而Maxwell方程则提供了自PVT<sub>x</sub>关系求得某物质的重要热力学性质的方法。因为经常需要导出值，所以PVT<sub>x</sub>关系必须准确了解。

虽然分子学说获得了令人瞩目的发展，但工程师们经常需要一些尚未测定，且无法自现有理论予以计算的物性。ICT表，Beilstein，Landolt-Börnstein以及其它许多手册提供了方便的数据来源，而且越来越多的杂志致力于汇编及评述物性数据。此外，计算机化数据库正成为计算机辅助流程设计的常规组成部分。但是，可能引起兴趣的化合物已然为数甚巨，这些化合物形成的混合物，数目更加巨大，在这种情况下，对科学和工业所关心的成百上千的化合物总有现成所需的全部实验数据，是不可思议的。

对于准确设计数据的需求不断增加，而相应的新数据累积速度的增长却不够快，多组分混合物的数据尤为缺乏。常常接到要求设计生产新化学品（或用新工艺生产某种知名化学品）的工厂的工艺工程师往往感到不具备所需的物性数据。有可能从新的实验测定中得到所需的数据，但这往往是不现实的，因为这种测定常常是既昂贵又费时。为满足财经预算和日程要求，工艺工程师几乎总是必须至少估算一些设计所需的物性数据。

## 二、物性估算

常发生的情况是手边没有所需物性的实验数据，而必须进行估算或推算。“估算”和“推算”常被当作同义语使用，诚然前者恰如其分地具有如下的直接涵义，即其结果只是近似的。估算的依据可以是理论、或是实验数据的关联式、或以上两者的结合。一种理论关系，即使不是普遍成立的，但都可能恰当地应用于某一具体实例。

欲求得通过空调机的空气质量流量与体积流量之间的关系，工程师利用 $pV = NRT$ 是合理的。同样，利用Dalton定律和水的蒸汽压，计算饱和空气中水的质量分数的作法，也是正确的。然而，如果这种简单计算得出不能容忍的误差时，工程师必须能够判断有效压力。

纯经验关联式常是有用的，但必能避免将这些关系式用在作

为其成立的基础的物性的某一特定窄范围之外。一般而言，理论基础愈坚实，关联愈可靠。

大多数较好的估算方法所用的方程是基于如下的形式，即一种不完美的理论与并非该理论所提供的某些常数的经验式的关联。将经验处理引入理论关系的某些部分中提供了建立可靠关联式的一种有效方法。例如，范德华状态方程便是简单的  $pV = NRT$  的改进，令  $N=1$ ，

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad (1.1)$$

方程 (1.1) 以如下的概念为基础，即由分子碰撞而施加在容器壁上的压力，由于体相气体中大量分子对上述碰撞分子的吸引作用而减小，这种吸引作用随密度而增加，而且由于分子本身有一定的尺寸，故分子运动可利用的空间小于总体积，差值为体积  $b$ 。因此，“常数”  $a$  和  $b$  具有某些理论基础。根据物质的其它性质关联  $a$  和  $b$  是经验修正的理论形式的一个应用实例。

理论的经验式扩展往往可得出有用的估算关联式。例如，估算低压二元气体体系扩散系数的几个方法便是简单动力学给出的方程式的经验修正。几乎所有较好的估算方法都是基于以这种方式建立的关联式。

### 三、估算类型

理想的估算物理性质的方法应能：(1) 为纯物质和混合物提供任何温度、压力、和组成下可靠的物理性质和热力学性质；(2) 指明状态（固、液或气态）；(3) 要求最少的输入数据，(4) 选择最小误差路线（即最佳估算方法）；(5) 指出可能的误差；以及 (6) 减少计算时间。现存的方法很少达到如此理想，但有些方法应用起来显然还是很成功的。

在大量实践中，最准确的方法可能并不是最符合要求的。许多工程应用恰如其分的要求仅是近似的估算值，因而需要极少甚

至不需要输入数据的简单估算方法往往比一个复杂但较为准确的方法更受欢迎。虽然有一些更准确的关联式,但在低压或中压下,简单气体定律是很有用的。遗憾的是,关于在何种情况下,较为简便的方法不再优于较为复杂(但更为准确)的方法,往往难于给出指导。

虽然多种分子理论可用于数据的关联,但有一种特别有用的理论。这种理论称之为对比状态理论,最初是以宏观论据为基础,但其现代形式具有分子的基础。

### 1. 对比状态定律

1873年范德华提出的对比状态定律,表明如下的普遍法则,即取决于分子间力的平衡性质以普通方式与临界性质相关联。对比状态对于建立关联式和估算方法提供了单一的最重要的基础。1873年,范德华证明,对于PVT性质可以用2常数状态方程,如方程(1.1),来表示的所有纯物质,该定律在理论上是成立的。正如Pitzer在1939年所证明的,如果分子间位能函数只需要两个特性参数,该定律同样是成立的。对比状态很适合于含简单分子的流体,基于半经验式的扩展,亦适用于分子取向无关紧要的许多其它物质,即并非强极性或形成氢键的分子。

在恒定温度下,不同物质的压力与体积的关系是不相同的,然而,对比状态理论认为,如果压力、温度、体积与相应的临界特性相联,那么对比压力与对比体积的函数关系对所有的物质均是相同的。对比性质通常表示为临界特性的分数式:  $p_r = p/p_c$ ;  $V_r = V/V_c$ ;  $T_r = T/T_c$ 。

为说明对比状态,图1.1表示了甲烷和氮PVT数据的对比状态定律。实际上,临界点取作原点。对上述两物质,饱和液体和饱和蒸气数据吻合良好。它们的等温线( $T_r$ 恒定)等同程度良好,图中只示出其中的一条。

对比状态定律对于关联PVT数据的成功应用,促进了对于主要取决于分子间力的其它性质的类似关联处理。其中已有不少被证明对实业工程师是很有价值的。对该定律的修正一般在于提高