

目 录

前言

名词符号对照表

第一章 气体的热力学性质	1
第一节 理想气体与理想气体混合物	1
一、理想气体状态方程	1
二、理想气体混合物	2
第二节 真实气体状态方程	5
一、真实气体的特性	5
二、维里方程	7
三、两常数状态方程	8
四、多常数状态方程	10
第三节 普遍化压缩因子图	14
一、两参数普遍化压缩因子图	14
二、三参数普遍化压缩因子图	15
三、普遍化第二维里系数关系式	17
第四节 热力学性质的计算	19
一、理想气体的热力学性质	20
二、剩余性质	21
三、用真实气体状态方程求热力学性质	25
第五节 普遍化热力学图表	26
一、由普遍化维里系数计算焓与熵	27
二、由普遍化压缩因子关系求焓与熵	28
第六节 气体的逸度和普遍化逸度系数图	32
一、逸度和逸度系数	32
二、纯气体逸度的计算	33
三、逸度与压力、温度的关系	35
四、理想的气体混合物的逸度	36
第七节 真实气体混合物	37
一、虚拟临界参数	37
二、真实气体混合物的状态方程	38
三、多元气体混合物的维里系数	39
四、真实气体混合物的热力学性质计算	39
参考文献	42
第二章 热力学第一定律及其应用	43
第一节 能和能量传递的两种形式	43
一、物质的能	43
二、能量传递的两种形式	43

第二节 总能量平衡方程式	44
一、能量守恒与转化定律	44
二、稳流体系热力学第一定律的表达式	44
三、轴功及其计算	46
四、总能量平衡方程式在不同条件下的形式	48
第三节 气体的压缩功	52
一、等温压缩	53
二、绝热压缩	53
三、多变压缩	55
四、多级多变压缩	56
五、气体压缩的实际功耗	57
第四节 过程的热效应	58
一、显热	58
二、相变潜热	60
三、化学反应热	61
四、混合热	67
第五节 热量衡算	70
第六节 喷嘴	81
一、压缩性流体在喷嘴中的流动过程	81
二、临界状态参数	83
三、喷嘴和扩压器的截面变化	85
参考文献	88
第三章 热力学第二定律及其应用	90
第一节 可逆过程和不可逆过程	90
第二节 热转化为功的效率	94
一、热力学第二定律的陈述	94
二、热转化为功的效率	94
第三节 熵和熵增原理	98
一、熵	98
二、熵的物理意义	100
三、熵增原理	103
第四节 理想功和损耗功	106
一、理想功	106
二、损耗功	110
第五节 有效能和无效能	112
第六节 温熵(T—S)图及其应用	116
第七节 蒸汽动力循环的热力学分析	120
一、朗肯循环	120
二、提高朗肯循环热效率的措施	125
三、供给动力和热能相结合的循环	130

四、蒸汽动力装置的有效能效率	132
参考文献	134
第四章 溶液和相平衡	135
第一节 多元体系的偏摩尔性质	135
一、多元体系的偏摩尔性质	135
二、化学位	139
三、吉布斯-杜亥姆方程	140
四、混合变量	141
第二节 溶液的焓与溶解过程的热效应	144
第三节 焓浓图及其应用	147
第四节 逸度与活度	152
一、分逸度与分逸度系数	152
二、活度与活度系数	154
三、理想溶液Lewis—Randall定则的证明	158
第五节 判断平衡的准则和相律	159
一、平衡的概念	159
二、判断平衡的准则	159
三、相律	161
第六节 气液平衡相图的类型	163
第七节 过剩性质与活度系数	169
一、过剩性质	169
二、过剩自由焓与活度系数	169
三、活度系数与组成的关联式	171
四、气液平衡组成测定与活度	173
第八节 气液平衡组成的计算	175
一、气液平衡组成计算的通式	175
二、完全理想系气液平衡组成计算	176
三、低(中)压气液平衡组成的计算	177
参考文献	180
第五章 水盐体系相图及其应用	181
第一节 三元体系表示法	182
一、等边三角形表示法	182
二、直角等腰三角形表示法	183
三、直角坐标表示法	184
第二节 简单三元水盐体系相图	184
一、相图的绘制	184
二、相图上点、线、面的意义	185
三、简单三元水盐体系多温立体图	186
四、简单三元体系相变过程的分析	187
第三节 NaCl—KCl—H ₂ O 三元体系相图	189

第四节 复杂的三元水盐体系相图	193
一、生成水合物的三元体系	193
二、生成复盐的三元体系	195
三、向量法则介绍	197
第五节 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系相图	197
一、 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系相图	197
二、从光卤石中分离氯化钾	198
第六节 $\text{NH}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系相图	201
一、 $\text{NH}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系 (I) 恒温相图	202
二、 $\text{NH}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系 (I) 多温相图	203
三、“碳化法”氮肥生产中碳化过程分析	205
四、 $\text{NH}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系 (II) 相图	206
第七节 具有盐对的四元水盐体系相图	209
一、四元交互体系的表示方法	209
二、四元交互体系相图的理解和运用	211
参考文献	217
第六章 冷冻与空气分离	218
第一节 蒸气压缩制冷循环	218
一、理想压缩制冷循环	218
二、蒸气压缩制冷循环	219
三、冷冻能力	221
四、多级蒸气压缩制冷循环	221
第二节 吸收制冷循环	224
第三节 蒸汽喷射制冷循环	228
第四节 深度冷冻的制冷原理	230
一、不对外做功的绝热膨胀	230
二、对外做轴功的绝热膨胀	236
第五节 气体液化的最小功	240
第六节 气体液化的林德循环	241
一、简单林德循环	241
二、具有氨预冷的林德循环	246
三、具有二次节流膨胀的林德循环	247
第七节 气体液化的克劳德循环	248
第八节 气体液化的卡皮查循环	250
第九节 空气的深冷分离	251
一、空气分离过程的理想功	251
二、空气深冷分离的方法	252
三、上、下塔压力的确定	253
参考文献	254
第七章 化学平衡	255

第一节 反应进度	255
第二节 化学反应平衡常数及有关计算	260
一、标准自由焓变化和平衡常数	260
二、平衡常数的估算	261
三、绝对熵及其计算	263
第三节 平衡常数与平衡组成	264
第四节 液相反应和多相反应	268
第五节 温度对平衡常数的影响	272
第六节 影响平衡组成的因素	275
一、温度对平衡组成的影响	275
二、压力对平衡组成的影响	276
三、惰性气体对平衡组成的影响	276
第七节 同时反应的平衡	277
一、独立反应数	277
二、同时反应的平衡	281
第八节 绝热反应的平衡	288
参考文献	294
第八章 化工过程的热力学分析	295
第一节 热力学分析的内容与方法	295
第二节 传热过程的热力学分析	296
第三节 流体流动过程的热力学分析	299
一、等温压缩过程的热力学效率	300
二、绝热膨胀过程的热力学分析	300
第四节 致冷过程与循环的热力学分析	302
第五节 传质过程的热力学分析	307
一、混合与分离过程的热力学分析	307
二、吸收过程的热力学分析	310
三、扩散过程的热力学分析	312
四、精馏过程的热力学分析	313
第六节 化学反应过程的有效能	316
第七节 熵平衡	319
一、流动体系的熵平衡关系式	319
二、稳流体系的熵平衡	322
第八节 熵增量与过程的推动力	322
一、熵增量与过程的推动力	322
二、应用熵增量原理改进工艺和设备, 提高能量利用率	325
参考文献	325
附录	326
附录一 常用数据表	326
附录二 常用热力学图	333

第一章 气体的热力学性质

在化工生产中，经常遇到对气体物料（纯气体或混合气体）的加工处理，如气体的压缩和膨胀、加热和冷却、吸收和分离、以及其他各种物理的或化学的过程。因此，研究气体特别是高压下气体的性质及其变化规律是很重要的。本章在理想气体定律的基础上，分析真实气体对理想气体的偏离，阐述处理真实气体的P-V-T关系的方法，主要是真实气体状态的解析方程式法、对比状态法（普遍化压缩因子法）、维里方程展开法（普遍化第二维里系数的方法），然后用这些方法来推导出真实气体及其混合物有关热力学性质的计算公式与图表。

热力学性质包括容量性质和强度性质。前者与体系中物质的数量成正比，如体积、重量、内能、焓与熵等等，这类性质具有加和性。后者如温度、压力、密度、粘度等等，仅是体系本身的特性，与体系的总量无关，这类性质没有加和性。体系的一切物理性质和化学性质的总和规定了它的状态。因此，任何指定范围内由一种或几种定量的物质构成的体系，当已知其化学组成、聚集态，并且在一定的温度和压力下，体系就处于一定的状态。如果这些性质中的一种或几种有显著的改变，则表明体系的状态已经发生了变化。描述体系状态的变化称为状态参变数或状态参数。它们之间是相互关联的，其中某几个独立的参变数一旦被确定，体系的状态也就确定了。通常都是采用某些易于直接测定的状态参数，如温度、压力、摩尔体积和浓度等以标志体系的状态。用数学形式表示的P-V-T之间的关系式，称为状态方程。应用状态方程可以计算体系的热力学性质，从而作为设计计算和研究热力学问题的根据。我们在此以气体的热力学性质为第一章，作为本书的开始。

第一节 理想气体与理想气体混合物

如果气体分子之间没有任何力的作用，且气体分子不具有体积，这样的气体称理想气体。实际存在的气体，其分子具有一定体积，分子之间有引力和斥力的相互作用，这样的气体称真实气体。在高温低压下，气体的体积较大，气体分子本身所占有的体积与总体积相比之下可以忽略不计；分子间作用力由于分子间距离较大而忽略不计，这样真实气体可达到一种状态，即理想气体定律可以适用于这种状态，并达到要求的精确度。这时我们就可以把真实气体当作理想气体。

一、理想气体状态方程

理想气体的温度、压力、体积之间的关系可用下述理想气体状态方程表示：

$$PV = nRT \quad (1-1)$$

式中 P——气体的压力，Pa或 $N \cdot m^{-2}$ ；

T——气体所处的温度，K；

n——气体的摩尔数，mol；

V——n摩尔气体在压力为P，温度为T时占有的总体积， m^3 ；

R——常数，因其与气体种类无关，称为通用气体常数。

R的数值与单位，因P、T、n、V等采用的单位不同而不同。用SI单位制时，则R为

8.314J·mol⁻¹·K⁻¹。在科技书籍中还常用其它单位制表示的R值，现分列如下，以供参考。

C. G. S制 $8.314 \times 10^7 \text{erg} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

M. K. S制 $0.0848 \text{kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

848 $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

其它公制单位 $0.08206 \text{atm} \cdot \text{l} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

82.06 $\text{atm} \cdot \text{ml} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

1.987 $\text{cal} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 或 $\text{kcal} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

英制单位 $1.987 \text{Btu} \cdot \text{lb} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\text{°R})^{-1}$

如气体为一摩尔，则气体的体积为摩尔体积，于是(1-1)式成为

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

理想气体状态方程用于真实气体当然有一定误差。对于一些难以液化的气体(如N₂、H₂、O₂)，在常温、压力在几十个标准大气压(即10³kPa数量级)的范围内，作为理想气体，偏差不大。但对于一些容易液化的气体(如NH₃、CO₂、SO₂等)，如温度较低，虽压力在1标准大气压(即101.325kPa)左右，作为理想气体，已有显著的偏差。在实际计算中，如缺乏数据，对低压与高温下的真实气体，可近似地作理想气体。

二、理想气体混合物

在化工生产中，常见由几种气体形成的混合气体，例如空气、水煤气、石油气等等。对于混合气体来说，如果其中的各组分气体在所处的状态下和理想气体接近，那么就可以将其整体当作理想气体看待，称为理想气体混合物。这时理想气体状态方程式当然也是适用的。

若某一理想气体混合物由1、2、3…i种气体所组成，其总体积为V，总压力为P，温度为T，各组分气体的摩尔数分别用n₁，n₂，n₃…n_i表示，各组分气体的分压分别以p₁，p₂，p₃…p_i表示，式(1-1)用于气体混合物：

$$PV = NRT \quad (1-3)$$

式中 N——混合气体总的摩尔数；

P——混合气体的总压。

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum n_i$$

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum p_i$$

而

$$\frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

y_i——气体i的摩尔分数。

所以

$$p_i = Py_i \quad (1-4)$$

(1-4)式表明在理想气体混合物中，任一组分气体i的分压等于混合气体的总压力乘以该气体的摩尔分数，这就是分压定律。

分压定律从各组分气体表现出不同的分压力这个角度出发得出分压的加和性，若从各组分气体占有不同的分体积出发，则可引出分体积的加和性——分体积定律，即：

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_i \quad (1-5)$$

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

或

$$V_i = Vy_i \quad (1-6)$$

上式表明，理想气体混合物中组分气体的分体积，等于总体积与摩尔分数的乘积，比较

(1-4) 与 (1-6) 式, 可以看到, 对于理想气体混合物, 压力分数、体积分数和摩尔分数都是一样的。这个概念在化工计算中很有用。

例题1-1 将一温度 $T_1=288.7\text{K}$ 、体积 $V_1=0.1624\text{m}^3$, 充有空气的容器加热。由于受热膨胀, 容器内部分空气逸出, 在 $T_2=287.2\text{K}$ 的水面上收集逸出的空气, 共得体积 $V_2=0.1143\text{m}^3$ 。实验时, 气压计保持在 $P_1=9.46 \times 10^6\text{Pa}$ 的读数恒定不变。如不考虑容器的热膨胀, 求受热容器的最终温度。

解

设 n_1 ——在容器中原始空气的摩尔数;

n_2 ——在水面上收集到的空气摩尔数=从容器中逃逸出来的空气摩尔数;

n_3 ——当容器加热到最终温度 T_x 后残留的空气摩尔数。

因为 $n_1=n_2+n_3$

$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1}$$

$$n_2 = \frac{(P_2 - P_{\text{H}_2\text{O}}) V_2}{RT_2}$$

$$n_3 = \frac{P_1 V_1}{RT_x}$$

则

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{RT_1} = \frac{(P_2 - P_{\text{H}_2\text{O}}) V_2}{RT_2} + \frac{P_1 V_1}{RT_x}$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{(P_2 - P_{\text{H}_2\text{O}}) V_2}{P_1 V_1 T_2} + \frac{1}{T_x}$$

将有关数据代入, 因水的饱和蒸汽压以 mmHg 为单位, P 也以 mmHg 表示, 得

$$\frac{1}{288.7} = \frac{(709.6 - 127) 0.1143}{709.6 \times 0.1624 \times 287.2} + \frac{1}{T_x}$$

解得 $T_x = 689.2\text{K}$

故受热后气体温度 $t_x = 689.2 - 273.2 = 416^\circ\text{C}$

例题1-2 生产半水煤气时, 煤气发生炉在吹风阶段的某种情况下, 76%的碳生成二氧化碳, 其余的生成一氧化碳, 试计算:

(1) 100kg 的马鞍山焦炭 (含碳量 81.38%), 能生成 303K, 1atm 的吹风气若干立方米?

(2) 所得吹风气的组成和各气体分压。

已知: 空气的体积百分组成为 21% O_2 , 79% N_2 。

解 (1) 煤气发生炉内在吹风阶段的化学反应式为



由题意知: 100kg 马鞍山焦炭中含碳 $100 \times 81.38\% = 81.38\text{kg}$, 碳的分子量为 12, 故 81.38kg 碳相当于 6.78kmol。已知 76% 的碳和氧反应生成 CO_2 , 即:

$$n_{\text{CO}_2} = 0.76 \times 6.78 = 5.15\text{kmol}$$

24% 的碳与氧反应生成 CO , 即:

$$n_{\text{CO}} = 0.24 \times 6.78 = 1.63\text{kmol}$$

从而炉内要进行两个化学反应所需要的氧量为

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{CO}_2} + 0.5n_{\text{CO}} = 5.15 + 0.815 = 5.97\text{kmol}$$

而氧是由吹入的空气供给的, 因此, 所需吹入的空气量为

$$n_{\text{空气}} = 5.97 \times \frac{100}{21} = 28.4\text{kmol}$$

吹入炉内的空气中的氧全部被烧掉, 只剩下氮, 其量为

$$n_{\text{N}_2} = 28.4 \times 79\% = 22.44\text{kmol}$$

故吹风气中共含有CO、CO₂和N₂三种气体，吹风气的量为：

$$\begin{aligned} n_{\text{吹风}} &= n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{N}_2} \\ &= 1.63 + 5.15 + 22.44 = 29.22 \text{ kmol} \end{aligned}$$

因

$$PV = nRT$$

其中 $P = 1 \text{ atm}$;

$$n = 29.22 \text{ kmol};$$

$$R = 0.08206 \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$T = 273 + 30 = 303 \text{ K}.$$

则

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{29.22 \times 0.08206 \times 303}{1} = 726.9 \text{ m}^3$$

(2) 吹风气的组成为

$$y_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n} = \frac{1.63}{29.22} = 5.58\%$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{5.15}{29.22} = 17.62\%$$

$$y_{\text{N}_2} = \frac{22.44}{29.22} = 76.80\%$$

吹风气中各气体的分压为：

$$P_{\text{CO}} = P y_{\text{CO}} = 1 \times 0.0558 = 0.0558 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}_2} = P y_{\text{CO}_2} = 1 \times 0.1762 = 0.1762 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = P y_{\text{N}_2} = 1 \times 0.768 = 0.768 \text{ atm}$$

对于混合气体，无法用分子式表达其组成和性质。分子量是用来表示分子的相对重量的，因此，严格地说，混合气体没有真正的分子量。可是在混合气体中，同时存在着好几种气体，我们不能用任何一种气体的分子量来表示其它气体的分子量。为了方便起见，用一种假想的平均分子量（或表观分子量）的概念，把混合气体当作某一种纯气体来处理。

现设 \bar{M} 代表混合气体的平均分子量，则：

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \frac{G}{\sum n_i} = \frac{G_1 + G_2 + \cdots}{n_1 + n_2 + \cdots} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots}{\sum n_i} \\ &= y_1 M_1 + y_2 M_2 + \cdots = \sum y_i M_i \end{aligned} \quad (1-7)$$

上式指出：混合气体的平均分子量等于各组分气体的分子量和它们的摩尔分数乘积的总和

对单组分气体，由

$$PV = nRT = \frac{G}{M} RT$$

可得气体的密度

$$\rho = \frac{G}{V} = \frac{GM}{RT} \quad (1-8)$$

上式表明，气体的密度与压力及气体的分子量成正比，与温度成反比。

同样对于混合气体其密度的计算式为

$$\bar{\rho} = \frac{P\bar{M}}{RT} \quad (1-9)$$

式中 \bar{M} ——气体的平均分子量。

例题 1-3 试计算在温度 $T = 328 \text{ K}$ ，总压力 $P = 0.986 \text{ atm}$ 和相对湿度 $\varphi = 70\%$ 时的湿空气密度。已知

在标准状态下干空气的密度 $\bar{\rho}_0 = 1.293 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3)^{-1}$ 。

解 在 55°C 时 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1605 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2} = 0.1605 \times 0.9678 = 0.1553 \text{ atm}$

已知

$$P_{\text{总}} = P_{\text{干空}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.986 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \varphi P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.7 \times 0.1553 = 0.109 \text{ atm}$$

$$P_{\text{干空}} = 0.986 - 0.109 = 0.877 \text{ atm}$$

$$\bar{\rho}_0 = 1.293 \text{ kg}(\text{m}^3)^{-1}$$

故干空气的平均分子量为

$$\bar{M}_{\text{干空}} = \frac{\bar{\rho}_0}{P} RT = \frac{1.293 \times 0.082 \times 273}{1} = 28.9 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

因

$$\bar{M}_{\text{湿空}} = \frac{P_{\text{干空}} \bar{M}_{\text{干空}} + P_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{总}}}$$

$$\bar{\rho}_{\text{湿空}} = \frac{P_{\text{总}} \bar{M}_{\text{湿空}}}{RT}$$

则

$$\bar{\rho}_{\text{湿空}} = \frac{P_{\text{干空}} \bar{M}_{\text{干空}} + P_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} = \frac{0.877 \times 28.9 + 0.109 \times 18}{0.082 \times 328} = 1.02 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3)^{-1}$$

第二节 真实气体状态方程

随着现代科学技术的发展，在科学研究和工业生产中愈来愈多地采用高压低温技术。如合成氨和合成甲醇，均在 150 atm 、 300 atm 或更高的压力下进行，并在原料气的制备和净化中采用深度冷冻过程分离空气，以甲醇或液氮作吸收剂在低温（ $-243 \sim -203 \text{ K}$ 乃至 83 K ）下进行物理吸收等等。由于压力提高和温度降低，真实气体与理想气体的偏离越来越显著。因此有必要研究真实气体的状态方程。

一、真实气体的特性

实验技术的不断改进，使人们掌握了真实气体与理想气体的偏差，逐步建立各种真实气体状态方程。图 1-1 表示实测的纯二氧化碳的压力与体积的关系。以压力 P 和摩尔体积 V 为坐标，以 T 为参数。图中除拱形曲线 ACB 外每一条曲线都是在一定的温度下测定的，故称为等温线，整个图形称为 $P-V$ 图或等温线图。可以看出，这个图由三个部分构成：（1）拱形曲线 ACB 的右上部分（未画阴影线）是均相流体区。这个区内二氧化碳完全是气体状态，仅当靠近 BCG 线时，气体分子才凝集成近于液体状态。（2）拱形曲线 ACB 的左面画十字线阴影区是液态区。（3）在 ACB

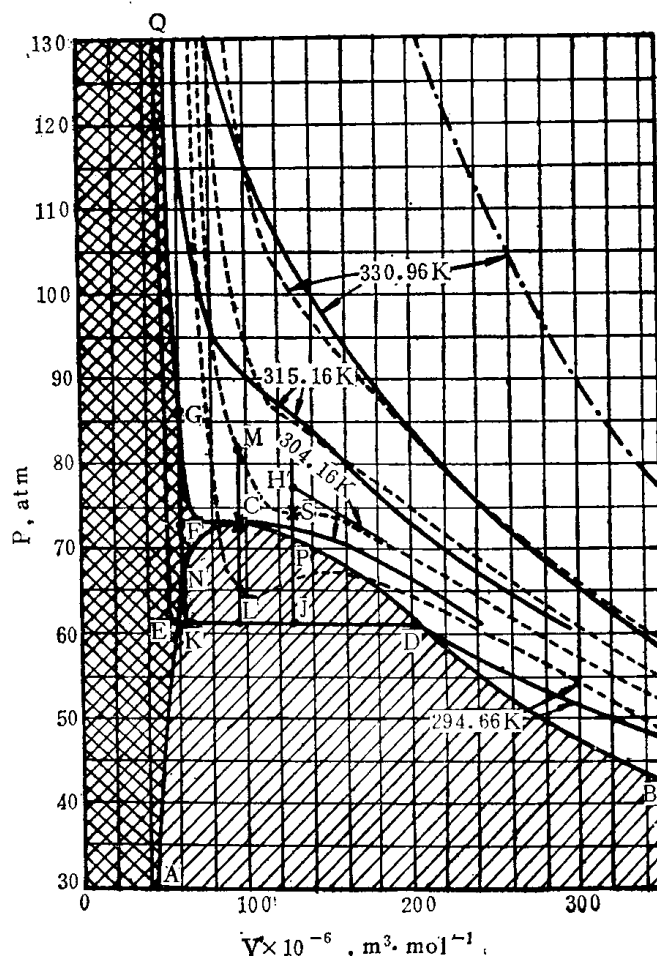


图 1-1 二氧化碳的 $P-V$ 图

—— 实验值
 - - - - 按 $PV = RT$ 计算值
 - - - - 按 Van der Waals 方程

以下的斜线阴影区是气相与液相共存的区域。在曲线ACB上，气液相达到平衡，故ACB线称为饱和曲线或气液共存线。其中AC段表示的是饱和液体的气化线，AC上的每一点代表在该点压力下饱和液体的气化温度，该点的横坐标则是相应的摩尔体积。这一点的压力也即是饱和蒸汽压BC段表示的是饱和蒸汽的冷凝温度，BC上每一点的压力也是冷凝温度下的饱和蒸汽压。AC与BC之间的水平线从左向右表示的是在一定压力下等温蒸发(反之即为冷凝)过程。

由图1-1中的各等温线可看到在不同温度下二氧化碳的体积随着压力而变化的情形。330.96K时，压力增大使体积被压缩的过程全部在气相区内进行，整个过程中不出现任何液相。但温度降至294.66K时，随着压力增大，曲线逐渐靠近饱和线，至D点进入气液两相共存区，开始出现液相。此时由于气体不断液化，体积减小，而温度与压力仍保持不变，直到沿水平线变化至E，在E点全部变成液体。此后，压力增加，体积变化甚微，其P—V关系在图中呈稍有倾斜的直线，反映了液体的可压缩性很小这一事实。

由图还可以看出，随着温度的升高，等温线在气液两相共存区内的水平线段逐渐缩短。在接近ACB曲线的拱顶时，只有极短的一段水平线。最后到达C点时，这一点成为等温线的一个“拐点”。在C点，气相与液相不能分辨，它们的性质完全一样。C点称为临界点。C点所对应的温度是临界温度 T_c ，二氧化碳的临界温度 T_c 等于304.16K。C点所对应的压力是临界压力 P_c ，对二氧化碳 P_c 等于73.0atm。同样，C点对应的摩尔体积称为临界体积 V_c ，二氧化碳的 V_c 等于 $9.40 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $94 \text{ml} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 T_c 、 P_c 、 V_c 这三个临界值是各种不同

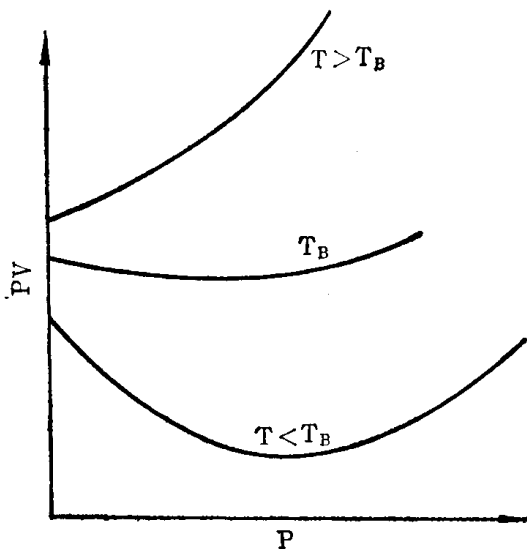


图 1-2 真实气体的PV—P图

物质所特有的，统称为临界参数(其它物质的临界参数参看附录一中附表二)。临界参数反映了气液两相共存的最高温度与压力、体积的关系，在临界温度以上，不论如何压缩，气体不能被液化。

二氧化碳的这种P—V等温线具有典型性。对于其它纯气体，温度、压力和体积的具体数值虽各不相同，但P—V曲线的变化规律则大体一样。

除P—V图外，把真实气体的PV乘积与P的关系绘图(图1-2)，尤其可以看出真实气体与理想气体的关系及其偏离。图中所示真实气体与理想气体的差别可归纳为以下三点：

(1) 每种单纯气体都有一个特性温度，在该温度时，如压力不超过几个大气压，真实气体的PV乘积等于RT。压力提高，PV的值就要超过RT，且超过RT的值随着压力上升而增加。在零至几个大气压以内，曲线斜率接近为零，几个大气压以外，曲线斜率都是正的，而且随着压力增高而加大。这个特性温度称为波义尔温度，以 T_B 表示。

(2) 在波义尔温度以上的任何温度，真实气体的PV值仅当 $P \rightarrow 0$ 时等于RT。 $P > 0$ 时PV的值总是大于RT，而且超过RT的值也随着压力的增高而增加。在PV—P图中，曲线的斜率也总是正值，并随着压力增高而加大。不过有些气体的曲线斜率增加很慢，在相当大的压力范围内成为直线。

(3) 温度低于波义尔温度时, 真实气体的PV值和P的关系如下: 当 $P=0$ 时, PV的值等于RT; 此后PV的值先是随压力的增加而下降, 经过一最小值, 然后又随P的增加而上升; 当P升至某一定值时, PV又等于RT; P超过这一定值时, PV变成大于RT。在PV—P图中, 曲线的斜率开始是负的, 这个负值随P的增加而减至零, 过此点后, 曲线的斜率又变为正值。

在气体中, 氢和氮的波义尔温度分别约为103K及15K, 所以在室温下这两种气体的PV—P图属于 $T > T_B$ 类型, 即 $PV > RT$ 。其它气体的波义尔温度差不多都在室温以上, 因而它们的PV—P曲线都属于 $T < T_B$ 类型, 即曲线有一个最低点。

上述真实气体所表现的这些特性是人们用以建立真实气体状态方程的主要实验依据。

二、维里方程

由上所述, 真实气体在恒定温度条件下PV乘积与P有关, 所以, 我们可以把PV乘积(在一定温度T时)表示为压力P的无穷幂级数。这样表达真实气体的状态参数关系的方程称为维里方程(Virial equation)。它的形式为:

$$PV = a + bP + cP^2 + \dots$$

当 $P \rightarrow 0$ 时, $PV = RT$, 由上式得 $a = RT$ 。设 $b = B'/RT$, $c = C'/RT \dots$, 代入上式, 则

$$PV = RT(1 + B'/P + C'/P^2 + \dots) \quad (1-10)$$

令 $Z = \frac{PV}{RT}$, Z称为压缩因子, 则可将维里方程写成以下形式:

$$Z = 1 + B'/P + C'/P^2 + \dots \quad (1-11)$$

式中 B' 、 $C' \dots$ 等是与气体(物质)种类及温度有关的常数, 分别称为第二、第三……维里系数。

维里方程也可写成体积多项式:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (1-12)$$

由于压力易于测量, 故(1-11)式用得较多。在(1-11)与(1-12)的系数之间存在如下关系:

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

当压力趋近于零时, V的值达到极大, 则(1-12)式右端第二项以后均可略去不计, 于是变成理想气体状态方程式 $PV = RT$ 。与实验事实一致。低压时, (1-11)式右端第二项远大于第三项, 因而可在(1-11)式右端截取两项:

$$Z = 1 + B'/P \quad (1-13)$$

在较低压力情况下, 一般真实气体P—V—T的计算用(1-13)式已足够准确。当压力达到几十个大气压时, 第三维里系数渐显重要。如以氮为例, 在273.16K时其维里方程的第二项随压力而变化的情况如表1-1。

由于实验技术的困难, 维里系数的数值直接由实验测定的还比较少, 目前比较精确测得的只有第二维里系数, 少数物质也测得了第三、第四维里系数。理论分析计算维里系数也不够精确。因而影响了维里方程的应用。但维里方程有着严格的理论基础, 随着分子相互作用理论的进展, 将可能从有关物质分子的基本性质精确计算维里系数, 维里方程的应用还是有希望的。

表 1-1 273.16K 时氮的 $\frac{B}{V}$ 与 $\frac{C}{V^2}$ 值^①

压 力/atm	$\frac{B}{V}$	$\frac{C}{V^2}$
1	-0.0005	+0.000003
10	-0.005	+0.0003
100	-0.05	+0.03

① Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. and, Bird, R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954.

三、两常数状态方程

自1873年范德华 (Van der Waals) 方程提出以后, 曾发表了许多修正方程。由于这一类真实气体状态方程都具有两个常数, 统称为两常数方程。又因其中V是立方项, 通常也称为立方型状态方程。这种型式状态方程用得较多, 因为它既可表示液态, 又可表示蒸汽的P-V-T关系, 适于气液平衡组成计算, 而且用于混合物时所需常数少, 计算比较简单。截至1978年为止, 在已经提出来的两常数状态方程中, 最为成功, 并获得广泛承认与应用较多的一种, 即是O. 雷德利克 (Redlich) 与J. N. S. 克旺 (Kwong) 在1949年提出的雷德利克-克旺方程 (简称R-K方程)。这个方程如下:

$$\left[P + \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \right] (V-b) = RT \quad (1-14)$$

式中 a、b 是两个因物质而异的常数, 其值取决于真实气体的临界常数 T_c 与 P_c 。在真实气体的P-V图 (图1-1) 上, 等温线在临界点C呈现水平“拐点”, 故从数学关系可知, 在C点的等温线的一阶导数与二阶导数均应为零, 即

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_c = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_c = 0$$

由 (1-14) 式取导数, 令其为零, 得到 a 与 b 的表达式为:

$$a = 0.4278 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} \quad b = 0.0867 \frac{R T_c}{P_c}$$

(1-14) 式也可写成下面的形式:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \left(\frac{A}{B} \right) \frac{h}{1+h} \quad (1-15)$$

式中 Z——压缩因子;

$$h = \frac{BP}{Z};$$

$$A = \frac{a}{R^2 T^{5/2}} = 0.4278 \frac{T_c^{5/2}}{P_c T^{5/2}} \text{ atm}^{-1};$$

$$B = \frac{b}{RT} = 0.0867 \frac{T_c}{P_c T} \text{ atm}^{-1}.$$

(1-15) 式便于用计算机计算。计算采用简单迭代法, 先假定一Z的初值 Z_0 , 算出气体在一

定温度与压力下的 h 、 A 、 B 的值，代入 (1-15) 式，算出 Z 值。若算出的 Z 值不等于 Z_0 ，取一定步长计算新的 Z 值，重复进行迭代计算，直至算出的 Z 值与代入的 Z 值之差小于规定的误差限（例如 10^{-5} ）为止。这样的电子计算机计算框图如图 1-3。

因 V 是三次方，在一定的 T 与 P 时， $R-K$ 方程解出的 V 可以有一个实根，也可以有三个实根。当存在三个实根时，最大的实根是蒸汽态的摩尔体积，最小的实根则代表液体的摩尔体积。居中的实根没有物理意义。

(1-15) 式中的 A 、 B 是温度的函数，所以，(1-15) 式是气体沿等温线变化的 $P-V-T$ 关系的数学式。令 $T_r = \frac{T}{T_c}$ ， $P_r = \frac{P}{P_c}$ ， T_r 与 P_r 为对比温度与对比压力，则 A 、 B 也可表示成 T_r 与 P_r 的函数式，即：

$$A = 0.4278 \frac{1}{P_c (T_r)^{5/2}}$$

$$B = 0.0867 P_r \frac{1}{P T_r}$$

$$\frac{A}{B} = 4.934 \frac{1}{T_r^{1.5}}$$

(1-15) 式也可写成

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{4.934 h}{T_r^{1.5} (1+h)} \quad (1-15A)$$

$$\text{式中 } h = 0.0867 \frac{P_r}{Z T_r}$$

当仅知任何气体的临界常数时可用 (1-15A) 式计算该气体的压缩因子、体积等性质。状态方程的这种形式称为普遍化形式。也可将 Z 与 P_r 的函数以 T_r 为参数绘图，这种图对任何气体都适用，故称为普遍化图。

两常数状态方程主要由于计算比较简便。用得较多。虽然在应用范围与精确度方面有一定限制，仍受到化工热力学工作者的极大注意。 $R-K$ 方程提出后，历年都有各种不同的修正形式发表，以提高其精确度，或使其适合于各种具体的应用条件。同时也不断有人研究提出一些新的两常数状态方程，如 1976 年的彭杰-鲁宾逊 (Peng-Robinson) 方程 (简称 $P-R$ 方程) 等等。

例题 1-4 计算在 40atm、673K 时甲烷的摩尔体积。试用 $R-K$ 方程和理想气体状态方程计算，并比较其结果。

解 (1) 用 $R-K$ 方程计算

由 (1-15) 式

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

$$A = 0.4278 \frac{1}{P_c T_r^{5/2}}$$

$$B = 0.0867 \frac{1}{P_c T_r}$$

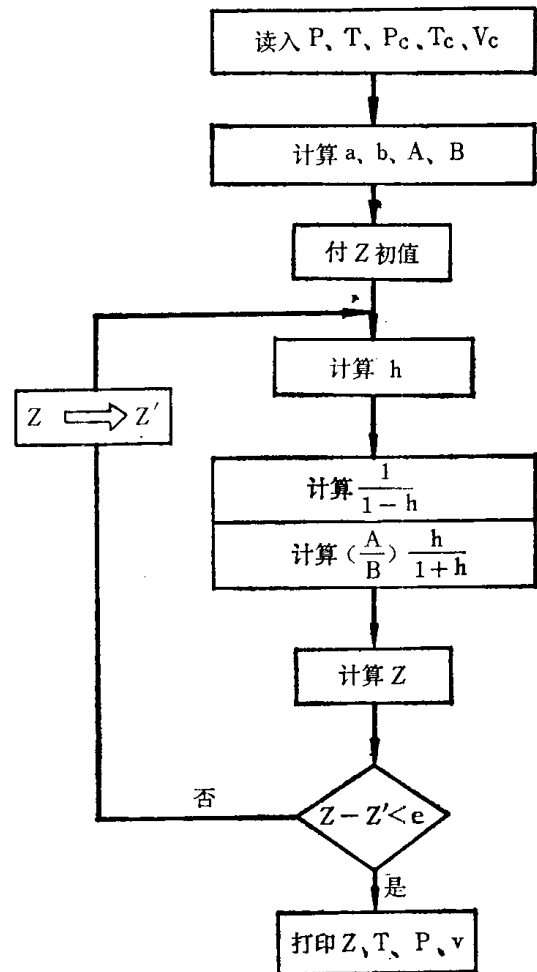


图 1-3 用 $R-K$ 方程计算的电算框图

查附录一附表2, 甲烷的 $T_c=190.6\text{K}$, $P_c=45.4\text{atm}$, 即 $T_r=3.531$, 代入上式, 得

$$A = \frac{0.4278}{(45.4)(3.531)^{2.5}} = 4.022 \times 10^{-4} \text{atm}^{-1}$$

$$B = \frac{0.0867}{45.4 \times 3.531} = 5.408 \times 10^{-4} \text{atm}^{-1}$$

$$h = \frac{BP}{Z} = \frac{5.408 \times 10^{-4} \times 45.4}{Z} = \frac{0.02455}{Z}$$

于是(1-15)式成为

$$Z = \frac{Z}{Z - 0.02455} - \frac{0.02455 \times 4.022 \times 10^{-4}}{5.408 \times 10^{-4}(Z + 0.02455)}$$

$$Z = 0.9935$$

则
$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.9935 \times 82.06 \times 673.16}{40} = 1372 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 按理想气体状态方程计算:

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{82.06 \times 673.16}{40} = 1381 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

可见在这种情况下按理想气体状态方程计算与按R-K方程计算, 结果极为接近。

例题1-5 将1kmol甲烷压缩贮于323.16K的钢瓶内, 钢瓶的容积为0.125m³。问此时甲烷产生的压力多大? 分别用(1)理想气体状态方程; (2)R-K方程计算。

解 (1) 按理想气体状态方程计算:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1000 \times 8.314 \times 323.16}{0.125} = 2.150 \times 10^7 \text{Pa} = 212.2 \text{atm}$$

(2) 按R-K方程计算:

由(1-14)式

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}$$

$$a = 0.4278 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} = 0.4278 \frac{(0.08206)^2 (190.6)^{5/2}}{45.4}$$

$$= 31.82 \text{atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 0.0867 \frac{RT_c}{P_c} = 0.0867 \frac{0.08206 \times 190.6}{45.4} = 0.02987 \text{l}$$

则
$$P = \frac{0.08206 \times 323.16}{0.125 - 0.02987} - \frac{31.82}{(323.16)^{1/2} \times 0.125(0.125 + 0.02987)}$$

$$= 187.3 \text{atm} = 1.898 \times 10^7 \text{Pa}$$

实验数据为185atm, 可见理想气体状态方程计算误差较大, 真实气体状态方程比较接近实际情况。

四、多常数状态方程

多常数状态方程用多个常数使状态方程在较大范围内与物质的特性及理论分析的要求相符合, 因而精确度高, 应用范围广阔, 一般均能用于气态, 又用于一定密度范围的液体。但因常数多, 计算工作极其繁杂, 必须借助电子计算机方能进行。这是以前多常数状态方程未能获得普遍推广应用的根本原因。随着电子计算技术的发展, 这种方程用于工程计算日益增多。然而, 实际上对于一般工程计算无需高度精确, 多常数状态方程计算工作量太大, 这种情况下往往仍采用两常数状态方程。

现在应用较为普遍的多常数状态方程有B-W-R方程和马丁-侯方程。

1. B-W-R方程

B-W-R方程系1940年提出, 是一个八常数方程。其形式如下:

表 1-2 一些气体的B-W-R方程常数及其适用范围①

气体名称	适用范围				常数							
	蒸气		液体		a	A ₀	b	B ₀	C	C ₀	a	γ
	密度 mol·l ⁻¹	温度 K	压力 atm	温度 K								
甲 烷	2.0	203	4.5	133	4.9400E-2 ^②	1.85500	3.38004E-3	4.26000E-2	2.54500E+3	2.225700E+4	1.24359E-4	6.0000E-3
	18.0	473	41.8	188								
	0.75	273	—	—	4.35200E-2	1.79894	2.52033E-3	4.54625E-2	3.58780E+3	3.18382E+4	3.30000E-4	1.05000E-2
	12.5	623	—	—								
乙 烷	0.5	298	5.5	223	3.45160E-1	4.15556	1.11220E-2	6.27724E-2	3.27670E+4	1.79592E+5	2.43389E-4	1.18000E-2
	10.0	548	41.4	298								
丙 烷	1.0	370	2.0	248	9.4700E-1	6.87225	2.25000E-2	9.73130E-2	1.29000E+5	5.08256E+5	6.07175E-4	2.20000E-2
	9.0	548	28.0	348								
正 丁 烷	0.5	423	1.2	277	1.88231	1.00847E+1	3.99983E-2	1.24361E-1	3.16400E+5	9.92830E+5	1.10132E-3	3.40000E-2
	7.0	573	22.5	394								
异 丁 烷	0.5	377	1.0	261	1.93763	1.023264E+1	4.24352E-2	1.37544E-1	2.86010E+5	8.49943E+5	1.07408E-3	3.40000E-2
	7.0	511	27.2	392								
正 戊 烷	0.46	413	2.1	333	4.07480	1.21794E+1	6.68120E-2	1.56751E-1	8.24170E+5	2.12121E+6	1.81000E-3	4.75000E-2
	4.8	553	25.5	453								
正 庚 烷	1.0	548	1.0	373	1.036475E+1	1.75206E+1	1.51954E-1	1.9900E-1	2.47000E+6	4.74574E+6	4.35611E-3	9.00000E-2
	4.0	623	13.6	494								
乙 烯	1.0	273	2.1	183	2.59000E-1	3.33958	8.6000E-3	5.56833E-2	2.1120E+4	1.31140E+5	1.78000E-4	9.23000E-3
	12.8	471	31.0	263								
丙 烯	0.5	298	2.1	303	7.74056E-1	6.11220	1.87059E-2	8.50647E-2	1.02611E+5	4.39182E+5	4.55695E-4	1.82900E-2
	8.0	573	24.9	333								

气体名称	适用范围						常数							
	蒸气		液体		固体		a	A ₀	b	B ₀	C	C ₀	a	γ
	密度 mol·l ⁻¹	温度 K	压力 atm	温度 K	温度 K									
异丁烯	1.0	423	1.0	266			1.69270	8.95325	3.48156E-2	1.16025E-1	2.74920E+5	9.27280E+5	9.10889E-4	2.95945E-2
	7.0	548	27.2	396										
苯	0.6	513	—	—			5.570	6.509772	7.663E-2	5.030055E-2	1.176418E+6	3.42997E+6	7.001E-4	2.930E-2
	8.1	628	—	—										
氨	0	300	—	—			1.0354029E-1	3.7892819	7.1938516E-4	5.164621E-2	1.575329E+2	1.7857089E+5	4.6541779E-5	1.9805156E-2
	2.6	580	—	—			1.6797763E-5	2.0259528	2.8513822E-3	3.3649627E-3	1.7232401E+2	26.0409764E+4	1.6797770E-5	6.251015E-4
	—	—	20	310										
	—	—	800	400										
氮	0.02	103	—	—			2.5102E-2	1.053642	2.3277E-3	4.07426E-2	7.2841E+2	8.05900E+3	1.272E-4	5.300E-3
	24.34	366	—	—										
二氧化碳	0	—	0	250			1.36814E-1	2.73742	4.1239E-3	4.99101E-2	1.49180E+4	1.38567E+5	8.47E-5	5.394E-3
	14.5	431	66	304										
一氧化碳	0.15	133	3.13	93			3.665E-2	1.34122	2.63158E-3	5.45425E-2	1.040E+3	8.56209E-3	1.35E-4	6.0E-3
	9.0	248	34.53	248										
氧	0.0	300	—	—			1.62889940E-19	6.0851963E-13	3.58834736E-33	5.3288505E-8	1.28273741E+4	3.26435918E+4	3.927058894	3.01E-2
	2.4	1000	—	—										

① Cooper, H. W., and Goldfrank, J. C., Hydrocarbon Processing, 46 (12), 141 (1967); 也可参看 Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K., The Properties of Gases and Liquids, 3rd ed., pp. 44-46, McGraw-Hill, 1977.

② 为便于计算机计算, 表中常数均以浮点式表示, E代表10, E后为10的乘方。