

高等学校試用教科書

基本有机合成理論基础

天津大学等校合編



中国工业出版社



高等学校試用教科書

基本有机合成理論基础

天津大学等校合編



中国工业出版社

基本有机合成理論基础

13.12.11
中国工业出版社

13.12.11

2

版
社

本书为高等工业学校基本有机合成专业基础理论课的试用教科书。它为学习“基本有机合成工艺学”和“基本有机合成工厂装备”等专业课程提供基础理论知识。本书的内容包括：压力对流体的焓、熵、热容等热力学性质的影响，热力学基本数据及其求取方法，压力下的化学平衡和气液相平衡，化学反应在动力学上的竞争问题，非均相催化理论、催化剂的选择、制备、使用、再生、中毒和性质测定等有关问题，流动系统均相反应和非均相反应动力学方程式和反应机理的确定以及进行反应器基础计算的基本方法。附录中有若干基本数据的附表和热力学图表。

本书也可供基本有机合成工业及高分子化学工业的工程技术人员、设计人员和科学研究人员参考之用。

本书是由化学工业部委托天津大学召开的教材选编会议上根据天津大学、华东化工学院、天津化工学院和成都工学院等院校的有关讲义和教材编写而成的。参加选编的有大连工学院、天津化工学院、天津大学、北京化工学院、北京石油学院、华东化工学院、成都工学院、吉林化工学院、河北工学院等校。

基本有机合成理论基础

天津大学等校合编

*

化工部图书编辑室编辑(北京安定门外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路丙10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

中国工业出版社第二印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张 $11^{1/8}$ ·插页1·字数262,000

1961年8月北京第一版·1962年6月北京第三次印刷

印数9,164—13,223·附插图一袋·定价(10-5)1.85元

*

统一书号：K15165·316(化工-26)

目 录

緒論	5
第一章 压力对流体热力学性质的影响	
第一节 真实气体及其混合物的PVT关系···7	
一、真实气体 PVT 的关系	7
二、真实气体混合物的 PVT 关系	8
第二节 液体在压力下的 PVT 关系	10
第三节 流体在压力下的某些热力学性质···11	
一、气体的焓、熵、热容随压力的改变···12	
二、液体的焓、熵、热容随压力的改变···18	
第二章 热力学数据及热力学图表	
第一节 热力学的基本数据·····21	
第二节 热力学基本数据的获得·····21	
第三节 热力学图表·····27	
第三章 化学平衡及气液相平衡	
第一节 压力下的气相化学平衡·····29	
一、标准等压位与平衡常数的关系·····29	
二、各种因素对化学平衡的影响·····31	
三、复杂反应系统中的化学平衡·····39	
第二节 高压下的气液相平衡·····40	
第四章 化学反应在动力学上的竞争	
第一节 决定化学反应竞争的动力学因素···49	
第二节 分子反应与自由基反应的竞争···54	
一、按不同反应机理进行反应时速度的对比·····54	
二、谢苗诺夫所建议的近似判别标准·····57	
第三节 自由基反应与离子反应间的竞争···58	
第四节 自由基反应间的竞争·····59	
一、从反应的能量效应估计自由基反应间的竞争·····59	
二、反应条件对自由基反应间竞争的影响···62	
第五章 非均相催化反应理论	
第一节 催化剂表面的非均一性和活性中心···67	
第二节 活性集团理论·····70	
第三节 多位理论·····75	
第四节 电子-自由基理论	79
第六章 催化反应的分类和催化剂的选择	
第一节 催化加氢·····85	
第二节 催化脱氢·····87	

第三节 催化氧化·····90	
第四节 水合和脱水·····91	
第五节 卤 化·····92	
第六节 烷基化·····93	
第七章 催化剂	
第一节 催化剂的制备·····95	
第二节 催化剂的活性、使用和再生·····98	
第三节 催化剂的中毒·····100	
第四节 载 体·····102	
第五节 研究催化剂的方法·····102	
一、催化剂的化学组成·····102	
二、催化剂的晶体结构·····103	
三、催化剂的外部物理结构·····103	
第八章 非均相催化反应的动力学历程	
第一节 外扩散过程和表面过程·····113	
第二节 催化反应的总反应速度方程式···116	
一、一般方程式·····116	
二、用界面压力所表示的总反应速度方程式·····117	
三、具有特定控制步骤的总反应速度方程式·····117	
第三节 在多孔催化剂上的内扩散和内扩散效应·····122	
第九章 反应速度方程式和反应机理的确定	
第一节 均相反应速度方程式的建立和反应机理的确定·····125	
一、流动系统均相反应的基本计算方程式···125	
二、空间速度及反应时间·····126	
三、化学动力学数据的整理·····127	
四、确立反应速度方程式和反应机理·····128	
第二节 非均相催化反应速度方程式的建立和反应机理的确定·····134	
第三节 流态化床动力学实验数据的处理···144	
第四节 结焦因子和活性因子·····146	
第十章 反应器的基础计算	
第一节 管型反应器·····150	
一、均相反应·····150	
1. 等温反应器的计算·····150	

2. 絕热反应器的計算.....	158	V. 某些鍵的鍵能数据.....	174
3. 非絕热反应器的計算.....	160	VI. 卡拉西公式的热量修正数.....	175
二、气-固非均相催化反应	161	VII. S°_{298} 的变化与分子結構变化之間的 关係.....	175
第二节 槽型反应器.....	165	VIII. $\Delta Z^\circ_{298}(\text{生成})$ 的变化与分子結構变 化之間的关係.....	176
一、稳定連續操作的槽型反应器.....	165	IX. 用数群分配法計算热力学性質的数据 表.....	176
二、半連續操作的槽型反应器.....	166	X. 逸度係数~对比温度~对比压力表.....	179
参考文献.....	169	XI. 石墨和某些气体的标准等压位函数 $\left(-\frac{Z^\circ - H^\circ_0}{T}\right)^\ominus$	180
附录表.....	170	XII. 石墨和某些气体的 $H^\circ - H^\circ_0$ 值	181
I. 范德华方程式中的常数.....	170	附图 (另装)	
II. 某些液体的临界数据.....	170		
III. 培太~勃里其曼方程式中的常数.....	171		
IV. 某些有机物的热容、标准生成热、标 准生成等压位和标准熵.....	172		

高等学校試用教科书

基本有机合成理論基础

天津大学等校合編



中国工业出版社

基本有机合成理論基础

15.12.11
中国工业出版社

Q201

版
社

目 录

緒論	5
第一章 压力对流体热力学性质的影响	
第一节 真实气体及其混合物的PVT关系···	7
一、真实气体 PVT 的关系	7
二、真实气体混合物的 PVT 关系	8
第二节 液体在压力下的 PVT 关系	10
第三节 流体在压力下的某些热力学性质···	11
一、气体的焓、熵、热容随压力的改变···	12
二、液体的焓、熵、热容随压力的改变···	18
第二章 热力学数据及热力学图表	
第一节 热力学的基本数据·····	21
第二节 热力学基本数据的获得·····	21
第三节 热力学图表·····	27
第三章 化学平衡及气液相平衡	
第一节 压力下的气相化学平衡·····	29
一、标准等压位与平衡常数的关系·····	29
二、各种因素对化学平衡的影响·····	31
三、复杂反应系统中的化学平衡·····	39
第二节 高压下的气液相平衡·····	40
第四章 化学反应在动力学上的竞争	
第一节 决定化学反应竞争的动力学因素···	49
第二节 分子反应与自由基反应的竞争····	54
一、按不同反应机理进行反应时速度的对 比·····	54
二、谢苗诺夫所建议的近似判别标准····	57
第三节 自由基反应与离子反应间的竞争···	58
第四节 自由基反应间的竞争·····	59
一、从反应的能量效应估计自由基反应间 的竞争·····	59
二、反应条件对自由基反应间竞争的影响···	62
第五章 非均相催化反应理论	
第一节 催化剂表面的非均一性和活性中心···	67
第二节 活性集团理论·····	70
第三节 多位理论·····	75
第四节 电子-自由基理论	79
第六章 催化反应的分类和催化剂的选择	
第一节 催化加氢·····	85
第二节 催化脱氢·····	87

第三节 催化氧化·····	90
第四节 水合和脱水·····	91
第五节 卤 化·····	92
第六节 烷基化·····	93
第七章 催化剂	
第一节 催化剂的制备·····	95
第二节 催化剂的活性、使用和再生·····	98
第三节 催化剂的中毒·····	100
第四节 载 体·····	102
第五节 研究催化剂的方法·····	102
一、催化剂的化学组成·····	102
二、催化剂的晶体结构·····	103
三、催化剂的外部物理结构·····	103
第八章 非均相催化反应的动学历程	
第一节 外扩散过程和表面过程·····	113
第二节 催化反应的总反应速度方程式····	116
一、一般方程式·····	116
二、用界面压力所表示的总反应速度方 程式·····	117
三、具有特定控制步骤的总反应速度方 程式·····	117
第三节 在多孔催化剂上的内扩散和内扩散 效应·····	122
第九章 反应速度方程式和反应机理的 确定	
第一节 均相反应速度方程式的建立和反应 机理的确定·····	125
一、流动系统均相反应的基本计算方程式···	125
二、空间速度及反应时间·····	126
三、化学动力学数据的整理·····	127
四、确立反应速度方程式和反应机理····	128
第二节 非均相催化反应速度方程式的建立 和反应机理的确定·····	134
第三节 流态化床动力学实验数据的处理···	144
第四节 结焦因子和活性因子·····	146
第十章 反应器的基础计算	
第一节 管型反应器·····	150
一、均相反应·····	150
1. 等温反应器的计算·····	150

2. 絕热反应器的計算.....	158	V. 某些鍵的鍵能数据.....	174
3. 非絕热反应器的計算.....	160	VI. 卡拉西公式的热量修正数.....	175
二、气-固非均相催化反应	161	VII. S°_{298} 的变化与分子结构变化之間的 关系.....	175
第二节 槽型反应器.....	165	VIII. $\Delta Z^{\circ}_{298}(\text{生成})$ 的变化与分子结构变 化之間的關係.....	176
一、稳定連續操作的槽型反应器.....	165	IX. 用数群分配法計算热力学性質的数据 表.....	176
二、半連續操作的槽型反应器.....	166	X. 逸度係数~对比溫度~对比压力表...179	
参考文献.....	169	XI. 石墨和某些气体的标准等压位函数 $\left(-\frac{Z^{\circ}-H^{\circ}_0}{T}\right)^{\circ}$	180
附录表.....	170	XII. 石墨和某些气体的 $H^{\circ}-H^{\circ}_0$ 值	181
I. 范德华方程式中的常数.....	170	附图 (另装)	
II. 某些液体的临界数据.....	170		
III. 培太~勃里其曼方程式中的常数.....	171		
IV. 某些有机物的热容、标准生成热、标 准生成等压位和标准熵.....	172		

緒 論

基本有机合成工业生产的目的是从最简单的原料，如石油气、天然气、水煤气、乙炔等，用合成的方法，制成经济价值更高的产品。这些产品可以供作其他有机合成工业的原料，例如各种烃类、醇、酸、含羰基化合物等以及它们的衍生物；在这方面，应该特别提到供给高分子化合物——合成橡胶、塑料、合成纤维、合成树脂——生产的各种类型的单体。它们也可以有广泛的独立用途，如用作溶剂、冷冻剂、抗冻剂、防腐剂等。从这里可以看出，发展有机化学工业以满足国民经济有关部门的需要，就必须首先大力建立基本有机合成工业。因此，工业发展水平较高的国家，都根据本国的资源情况来建立巨大的基本有机合成工业基地。

随着我国工农业生产的大跃进，各种新工业、新技术对有机化学产品的需要不断增加，基本有机合成工业在国民经济中的重大作用日益显著。解放前，我国工业是十分落后的，作为有机合成工业基础的基本有机合成工业基本上是空白点。解放后，我国的化学工业和其他工业一样，得到了高速度的发展。在我国发展国民经济的第二个五年计划中，有机合成工业，包括基本有机合成工业，列为发展的重点之一。在第一个五年计划期间，在党和政府的正确领导下，已为发展基本有机合成工业进行了必要的准备；近年以来，大、中、小、型的基本有机合成工厂正逐步地在全国范围内建立起来。

基本有机合成工业的发展，是与它所需要的原料资源密切相关的。在这方面，我国具有很优越的条件，不但原料的类型和来源是多方面的，原料的储量也是很丰富的：截至59年为止，探明煤的蕴藏量已达千亿吨，1960年的产量已跃居世界第二位；有大量的天然气和石油；此外还有丰富的农副产品，可作为有机合成产品的原料来源。关于生产原料的选择，在一定时间和一定地区，应根据具体条件决定，因此基本有机合成的生产路线，和我国的资源条件一样，也是多样的。

基本有机合成工业生产的特点，除去它是最简单的原料出发以外，它的产品种类繁多，新产品不断增加，主要产品的需用量很大；在工业生产技术方面，也常有特殊要求，例如催化剂的使用，复杂混合物的分离，高压，高温，冷冻等。在生产中所进行的化学反应也往往是很复杂的。因此，基本有机合成工业的发展是建立在现代高度发展的科学技术基础之上的。

由此可以看出，为了学习掌握基本有机合成生产工艺，并在生产实践中能创造性地进行工作，必需先具备必要的专业理论知识。“基本有机合成理论基础”就是为了满足这种需要，在学生已学完其他课程特别是物理化学课程的基础之上而开设的。

本书的开始部分，包括压力对流体的热力学性质的影响，热力学的基本数据及热力学图表，压力下的化学平衡和气液相平衡。由于在压力下的热力学性质的实验数据往往很缺少，而在计算压力下的化学平衡、相平衡或进行设备计算时，常需要这方面的数据，所以对这方面的讨论是必要的。对于复杂的反应系统，如何从热力学观点分析各反应之间的竞争，也用实例进行了讨论。

上面已经提到，在基本有机合成生产中的化学反应往往是很复杂的，也就是说往往可能有很多的反应同时进行。控制化学反应按一定方向进行以获得所要求的产物的高产率，是工

业生产的首要問題。但是单从热力学分析來决定控制条件，並不一定能达到所要求的結果，在很多情况下，实际控制反应进行的关键問題是反应的速度，是动力学条件的問題。因此有必要討論有机化学反应在动力学上的竞争的問題。

为了更有效地有选择性地控制化学反应的速度，目前在基本有机合成生产中广泛地应用着催化剂，它是用来按生产的要求从动力学上控制反应竞争的物質手段。虽然在生产中还有其他方法可以用来控制反应的进行，但催化剂在现代基本有机合成生产中的重要性是十分明顯的。为了使学生在这方面有充分的理論和实际的知識，本書也将討論主要的催化学說、催化剂的选择、有关催化剂的制备和使用中的各种問題，以及对催化剂的研究方法。

正如上述，在很多情况下反应速度是控制反应的主要关键，因此为了更好地从动力学上掌握化学反应的特性，对化学反应进行动力学研究，以及由动力学实验数据，经过整理和分析，寻求有关反应速度的規律性，無論从实际上或从理論上都是很重要的。针对这样的目的，除对非均相催化反应的历程，进行了一般的分析和討論外；对如何由流动系統的动力学数据，确定具体的反应速度方程式和确定反应机理，結合了具体实例，也进行了較詳細的討論。

确定反应速度方程式的目的之一，是为了可以更合理地設計反应器。所以本書还討論了有关反应器的基礎計算，包括管型反应器和槽型反应器在不同溫度条件下的計算实例。关于反应器的具体的設計問題是属于“基本有机合成工厂装备”的范围，因此本書所討論的反应器基礎計算仅包括反应器容积或主要尺寸在較簡化的情况下的計算。

从上面的說明可以看出，本書的內容与“基本有机合成工艺学”和“基本有机合成工厂装备”是密切相关的，本書所包括的材料，为后两者所要討論的問題准备了必要的理論基礎。

最后必須指出，一切科学理論的发展，都是与生产的发展分不开的。一方面社会生产推动了科学理論的发展，同时科学理論也促进了生产技术的发展。在本書的选材上尽可能地注意到了与生产实际的联系；在学生學習本書时，也必須經常注意把理論知識和劳动实践緊密地联系起來，不断地用实践來驗證和巩固所学的理論知識，並使它不断地提高。

第一章 压力对流体热力学性质的影响

第一节 真实气体及其混合物的 PVT 关系

一、真实气体 PVT 的关系

对于理想气体根据波义耳和查理的实验结果, 得到理想气体状态方程式

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

或

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

在基本有机合成工业中, 经常遇到很多在高压下进行的过程, 例如自 $\text{CO} + \text{H}_2$ 在高压下合成醇类, 将高级烃在高压下裂化成低级烃, 烃类在高压下氧化成含氧化合物; 将石油气体在压力下进行深度冷冻分离等。在压力下, 一般真实气体都不服从理想气体定律, 因此在进行高压计算时, 必需採用符合于实际情况的真实气体状态方程式。目前所已提出的真实气体状态方程式为数甚多, 下面只提出几个重要的真实气体状态方程式。

1. 范德华方程式

范德华考虑到真实气体分子间的吸引力和分子体积, 将理想气体方程式加以修正, 提出下列范德华方程式:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1-2)$$

式中: V 表示克分子体积, a, b 是两个特性常数, 称为范德华常数。在附录表(I)中列出了某些物质的范德华数值。

若要求计算 V , 最好将式(1-2)转换为:

$$PV = RT - \frac{a}{V} + bP + \frac{ab}{V^2}$$

2. 别尔切罗方程式

在范德华方程式的基础上, 别尔切罗(Berthelot)提出下列方程式,

$$\frac{PV}{RT} = \left[1 + \frac{9}{128} \frac{PT_{\text{臨}}}{P_{\text{臨}}T} \left(1 - 6 \frac{T_{\text{臨}}^2}{T^2} \right) \right] \quad (1-3)$$

此式比范德华方程式有较广泛的应用范围, 可以相当正确地用于中级压力范围。另一方面, 它的形式很便于使用, 故在热力学运算中常被采用。

3. 培太——勃里其曼方程式

随着近代技术的发展, 在工业中所采用的压力愈来愈高, 以前所提出的一些气体方程式已不能适用, 因此就出现了各种为了进行准确计算的經驗方程式, 或半經驗半理論的状态方程式。其中之一, 即培太——勃里其曼方程式:

$$PV^2 = RT \left[V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \left(1 - \frac{c}{VT^3} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{V} \right) \quad (1-4_a)$$

或可写成:

$$PV = RT + \frac{\beta}{V} + \frac{\gamma}{V^2} + \frac{\delta}{V^3} \quad (1-4_b)$$

其中

$$\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2}$$

$$\gamma = -RTB_0b + aA_0 - \frac{RB_0c}{T^2}$$

$$\delta = \frac{RB_0bc}{T^2}$$

由上式可知，系数 β, γ, δ 均为温度的函数。

培太——勃里其曼方程式，可以用于更广泛的压力范围。在附录表(III)中列举了某些物质的培太——勃里其曼常数 A_0, a, B_0, b 及 c 之值。

4. 利用普遍性的压缩系数图计算真实气体的 $P-V-T$ 关系

普遍性的压缩系数图(图 1-1)在化工计算中有很重要的意义，一方面它能用于很广泛的温度和压力范围，另一方面它不需要如真实气体 $P-V-T$ 关系中所有的特性常数。

$$z = \frac{PV}{RT}$$

根据对比状态定律，在相同的对比状态下，所有气体应具有相同的压缩系数，即

$$z = \varphi(\pi, \tau)$$

所以可以用 $z = \varphi(\pi, \tau)$ 图(图 1-1)计算各种不同的真实气体的 $P-V-T$ 的关系。在采用 $T_{\text{临}}$ 和 $P_{\text{临}}$ 值时，对于 He, H_2 和 Ne，应相应地以 $P_{\text{临}} + 8$ 和 $T_{\text{临}} + 8$ 代替它们的 $P_{\text{临}}$ 和 $T_{\text{临}}$ 。

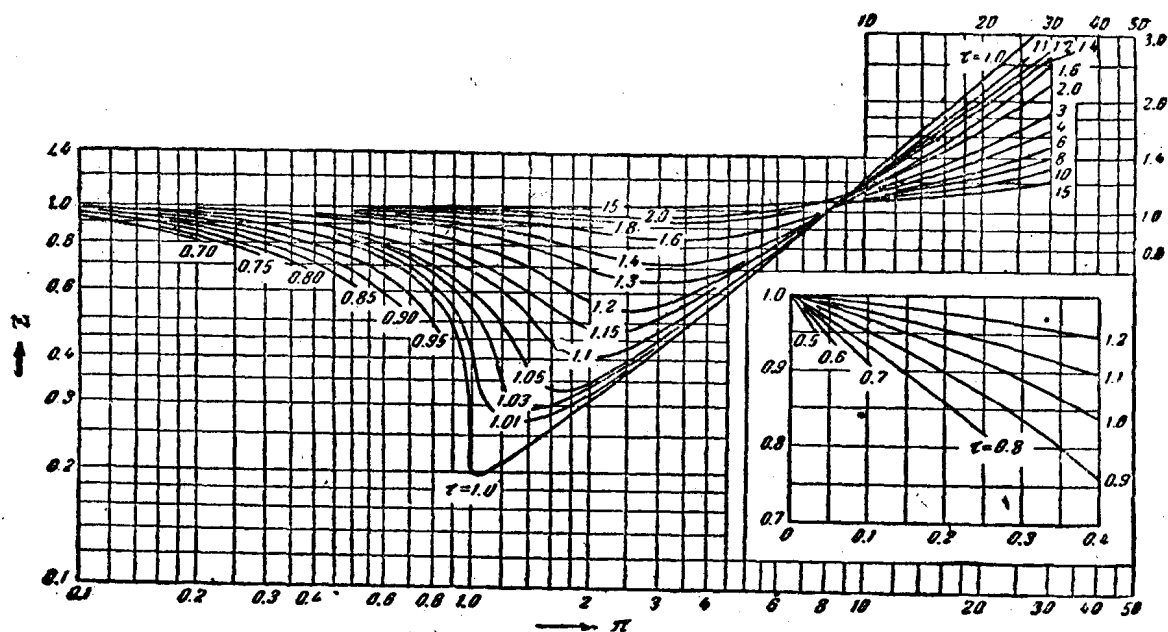


图 1-1 气体的压缩系数与对比压力和对比温度的关系

二、真实气体混合物的 PVT 关系

理想气体混合后，各组分彼此间无作用力，这样的系统将具有“分压的加和性”和“分体积的加和性”，即符合道尔顿定律和阿末格定律。

$$P = \sum p_i \quad \text{即} \quad P = \frac{RT}{V} \sum n_i \quad (1-5)$$

$$V = \sum V_i \quad \text{即} \quad V = \frac{RT}{P} \sum n_i \quad (1-6)$$

式中： p_i 表示各組分的分压， V_i 称为各組分的分体积，非理想气体混合物不符合式(1-5)及式(1-6)，或只符合两式中之一式。

1. 用范德华方程式计算真实气体混合物的 $P-V-T$ 关系

对压力下的真实气体混合物，不能简单地使用道尔顿定律或阿末格定律。人們曾提出了不同的方法来估计真实气体混合物的 $P-V-T$ 的关系：例如可以利用适于单一气体的状态方程式（如范德华方程式，培太——勃里其曼方程式等）来计算真实气体混合物的 $P-V-T$ 关系。这样作时，有关的方程式中的各个常数值可以由各该气体的相应常数而求得。例如：若用范德华方程式来计算某一气体混合物的 $P-V-T$ 时，其常数 $a_{混}$ 及 $b_{混}$ 可由下式求出：

$$a_{混} = (\sqrt{a_1} n_1 + \sqrt{a_2} n_2)^2$$

$$b_{混} = b_1 n_1 + b_2 n_2$$

式中： a_1 及 a_2 ——分别为范德华方程式中应用于气体 1 及气体 2 的常数 a 值。

b_1 及 b_2 ——分别为范德华方程式中应用于气体 1 及气体 2 的常数 b 值。

n_1 和 n_2 ——气体 1 及气体 2 的分子分数。

2. 用培太——勃里其曼方程式计算气体混合物的 $P-V-T$ 关系

对于气体混合物，培太——勃里其曼方程式(1-4)中的常数分别为，

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= (\sum n_i A_{0i})^2 \\ a &= \sum n_i a_i \\ B_0 &= \sum n_i B_{0i} \\ b &= \sum n_i b_i \\ c &= \sum n_i c_i \end{aligned} \right\} \quad (1-7)$$

式中： n_i 为分子分数。

用1.及2.中所讲的方法来进行计算，还是不够满意的，它们都只能在有限的范围内应用，培太——勃里其曼方程式也只有在 300—500 大气压以下才正确。

例(1-1) 合成甲醇的原料气为 H_2 与 CO 的混合物，两种气体的分子比为 2:1，试用培太——勃里其曼方程(1-4a 及 1-7)计算 $25^\circ C$ ，密度为 0.01166 时混合气体的压力。

解：按附录表(III)及公式(1-7)算出下述混合气体

$$\sqrt{A_0} = 0.667 \sqrt{0.12404} + 0.333 \sqrt{1.3445} = 0.621$$

$$a = 0.667 \times 0.05618 + 0.333 \times 0.02617 = 0.04618$$

$$B_0 = 0.667 \times 0.02022 + 0.333 \times 0.05046 = 0.0303$$

$$b = 0.667 \times (-0.00722) + 0.333 \times (-0.00691) = -0.007117$$

$$c = 0.667 \times 20000 + 0.333 \times 420000 = 153200$$

代入式(1-4a)得

$$P = \frac{0.08206 \times 298.2}{(0.08576)^2} \left(1 - \frac{153200}{0.08576 \times (298.2)^3} \right) \times \left[0.08576 + \right.$$

$$+0.0303\left(1 - \frac{-0.007117}{0.08576}\right) - \frac{(0.621)^2}{(0.08576)^2} \left(1 - \frac{0.04618}{0.08576}\right)$$

$$= 344.6 \text{ 大气压。}$$

上值与实验值(350大气压)相差1.59%若用分压加和性(式1-5)计算,则误差达18.5%。

3. 利用压缩系数图计算气体混合物的PVT关系

也可以利用压缩系数图(图1-1)来计算气体混合物的压缩性。这样作时,可以把混合气体当作这样一种气体,它具有混合物的平均分子量,并且具有所谓假想临界压力和假想临界温度。这里所谓的假临界压力和假临界温度可由下列关系计算:

$$T'_{\text{临}} = n_1(T_{\text{临}})_1 + n_2(T_{\text{临}})_2 + \dots$$

$$P'_{\text{临}} = n_1(P_{\text{临}})_1 + n_2(P_{\text{临}})_2 + \dots$$

$T'_{\text{临}}$ 和 $P'_{\text{临}}$ 即假临界温度和假临界压力, $n_1, n_2, \dots$ 是各组分的分子分数, $(T_{\text{临}})_1, (T_{\text{临}})_2$ 是各组元的临界温度, $(P_{\text{临}})_1, (P_{\text{临}})_2$ 是各组元的临界压力。

在计算假临界常数以后,就可以如对单一气体一样。按图 1-1 求混合气体的压缩系数采用上法计算的 $T'_{\text{临}}$ 及 $P'_{\text{临}}$, 同样地也可把对比状态方程式应用于气体混合物。

例(1-2) 某厂由乙醇脱水生产乙烯,反应器出口混合物的克分子组成如下:

乙醇5%, 乙醚14%, 乙烯72%, 水9%。

混合气体温度为 150°C, 压力为17大气压, 试计算每克分子气体所占容积。

解: 自附录表 II 查得各组份的临界数据, 列表计算如下:

组分	克分子分数 n	$T_{\text{临}}^{\circ}\text{K}$	$P_{\text{临}}$ 大气压	$n \cdot T_{\text{临}}$	$niP_{\text{临}}$
乙醇	0.05	516	63.0	25.8	3.15
乙醚	0.14	467.0	35.6	65.4	4.98
乙烯	0.72	282.5	50.0	203.5	36.00
水	0.09	647.3	218.4	58.3	19.67
总计				353.0	63.80

所以假临界温度 = 363°K, 假临界压力 = 63.80 大气压。

因此假对比温度 $\frac{150 + 273.2}{353} = 1.20$, 假对比压力 $= \frac{17}{63.8} = 0.267$, 按压缩因数图

(图1-1)查得, $z = 0.97$ 。

$$V = zRT/P = \frac{0.97 \times 0.08205 \times 423.2}{17} = 0.2 \text{ 升}$$

第二节 液体在压力下的PVT关系

对于液体可以写出与气体相同的压缩系数方程式:

$$PV = zNRT$$

对于单位重量的液体, 上式可写成

$$\rho = \frac{PM}{zRT} = \frac{\pi}{zR\tau} \cdot \frac{P_{\text{临}}M}{T_{\text{临}}} = \omega \frac{P_{\text{临}}M}{T_{\text{临}}} \quad (1-8)$$

其中 ρ 为密度, M 为分子量, $\omega = \pi/zR\tau = \phi(\pi, \tau)$ 。

若某一物质在 π , 及 τ , 具有 ρ_1 及 ω_1 , 在任何 π_1 及 τ_1 具有 ρ 及 ω , 则

$$\frac{\rho}{\rho_1} = \frac{\omega}{\omega_1} \quad (1-9)$$

根据实验, 已知各液体近似地有相同的 $\omega = \phi(\pi, \tau)$ 的函数关系并表示于(圖 1-2) 中, 該圖是按照異戊烷和戊烷的数据构成的。

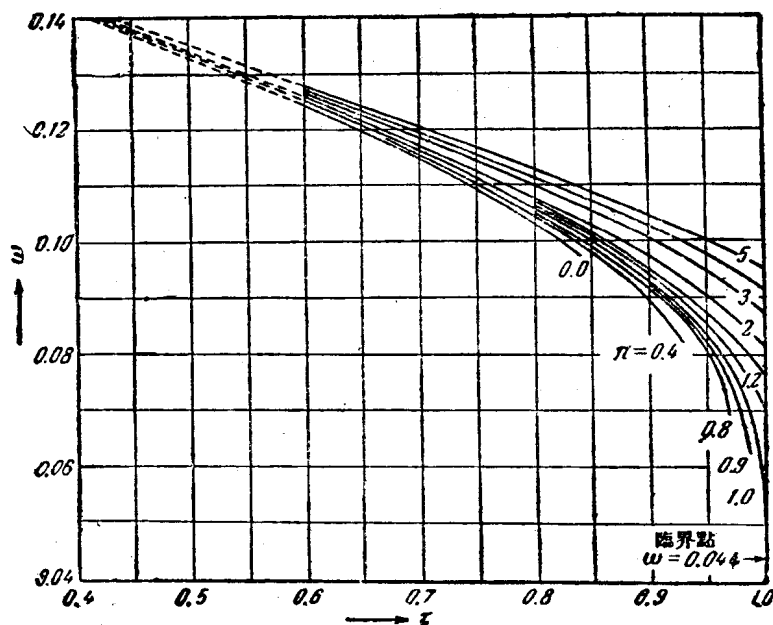


图 1-2 液体的压缩性与对比温度对比压力的关系。

若已知某一液体在某一温度及压力下的密度, 可以利用圖 1-2 及(1-9)式计算它在任何其他压力及温度下的密度。对于极大多数液体, 计算误差不超过 5%。

例(1-3) 已知乙醇在 20°C 1 大气压下的密度为 0.789 克/毫升。求乙醇的临界体积, 及乙醇在 180°C、100 大气压的密度。

解: 自附录表(II)查得, $T_{\text{临}} = 243.1^\circ\text{C}$

$P_{\text{临}} = 63.1$ 大气压

按题设数据及圖(1-2)得

故

$$\rho_1 / \omega_1 = 0.789 / 0.127 = 6.2$$

按式(1-9)

$$\rho_2 = \frac{\rho_1}{\omega_1} \times \omega_2 = 6.2 \times 0.0984 = 0.611 \text{ 克/毫升}$$

所以在 180°C 及 100 大气压下乙醇的密度为 0.611 克/毫升。

$$\rho_{\text{临}} = 0.0440 \times \frac{\rho_1}{\omega_1} = 0.0440 \times 6.2 = 0.273 \text{ 克/毫升}$$

所以乙醇的临界体积为, $V_{\text{临}} = \frac{1}{\rho_{\text{临}}} = 3.68 \text{ 毫升/克}$

第三节 流体在压力下的某些热力学性质

基本有机合成工业生产中使用的各种气体和液体, 而且常常在压力下操作, 因此了解压

	温度	压力 (大气压)	π	τ	ω
状态1	20°C	10	0.0159	0.568	0.127
状态2	180°C	100	1.59	0.878	0.0984

力对气体和液体的某些热力学性质的影响是很必要的。下面在进入主要的讨论以前,先提出某些热力学的基本关系式。

对于任何恒质量物系,只包括膨胀功效应,同时是可逆过程时,热力学函数之间的关系可以写成

$$dU = TdS - PdV \quad (1-10)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (1-11)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (1-12)$$

$$dZ = -SdT + VdP \quad (1-13)$$

以上是四个基本的,用八种热力学状态性质 Z, F, H, U, P, V, T 及 S 表示的热力学能量函数的微分方程式。

虽然在导出这四个方程式时曾限定了过程的可逆性,但由上可见它们只包括了代表物系的内在的点性质的各项,而这些项的数值的改变只决定于起始与最终状态,因此上述各式的应用并不限于可逆过程。

馬克斯威尔关系式

从数学里知道,若 z 是 x 及 y 的单值连续函数

$$z = f(x, y),$$

则 z 的全微分为

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx \quad (1-14)$$

若令 $D = (\partial z / \partial y)_x$ $M = (\partial z / \partial x)_y$,上式可写成

$$dz = Ddy + Mdx \quad (1-15)$$

由于

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

所以

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial D}{\partial x} \quad (1-16)$$

把上述关系应用于(1-10)至(1-13)热力学方程式,可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (1-17)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (1-18)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1-19)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1-20)$$

(1-17)式至(1-20)式就是所谓的馬克斯威尔关系式,它们对于推导其他热力学函数关系有很大的帮助。可以看出,上面(1-19)式就是熟知的克拉普郎——克劳齐烏斯方程式的基础关系式。(1-19)式及(1-20)式也表示了在恒温下熵随体积和压力而改变的关系。

一、气体的焓、熵、热容随压力的改变

1. 气体焓随压力的改变

从(1-11)式变换可得