

化工相平衡

〔美〕斯坦利 M. 瓦拉斯 著

PHASE EQUILIBRIUM IN
CHEMICAL ENGINEERING

中國石化出版社

化 工 相 平 衡

〔美〕斯坦利M.瓦拉斯 著

韩世钧 等译

中 国 石 化 出 版 社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书对化工生产过程中有关相平衡的问题进行了全面和详细的论述,并对最新的发展给与了较多的介绍。本书共分十二章,第一章到第四章讨论了状态方程、基本的热力学、逸度和活度,这是本书的重要基础部分。第五章至第八章分别讨论了关于相平衡的各个不同的部分,包括汽-液平衡、液-液平衡、液-固平衡。第九章讨论了一些不能归之于以上这些分类的专题,如吸附、电解质水溶液、聚合物、液晶和胶束,在超临界条件下的混合物等等。第十章讨论了化学平衡,因为许多实际情况同时包含有化学平衡和相平衡。第十一章讨论非理想物质和混合物的焓变和熵变。第十二章简要地介绍和阐述有关相平衡的实验方法。本书在每一章中都包含有大量的联系实际的例题,大大提高了本书的可读性,本书最后有十分详细的附录包括各种基础数据和参数,各种方程以及单位的换算等等。

本书可作为相平衡课程的教材,或化学工程学科中有关课程的补充教材。由于本书的可读性好且便于自学,又可作为自学材料和参考书。对于从事溶液热力学和相平衡研究的科研单位,与分离技术和过程设计的实践有关的设计院中的科技人员将会发现这是一本很有用的书。

Phase Equilibria in Chemical Engineering

Stanley M. Walas 著

Butterworth 1985年 第一版

化 工 相 平 衡

〔美〕斯坦利M.瓦拉斯 著

韩世钧 等译

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 46⁵/₁₆印张 1169千字印1—1900

1991年10月北京第1版 1991年10月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-137-1/TQ·079 定价:22.50元

译 者 的 话

在化学工业日新月异迅猛发展的今天,作为化学工业中的一个重要组成部分——分离技术——亦愈加显出它的重要作用。这是由于当前化学工业的原料和产品的纯度要求愈来愈高所决定的。要正确合理地设计出特定体系的分离流程和设备,相平衡这一重要的基础数据是必不可少的。因此,如何探索相与相平衡之间的规律性,找出其间所遵循的关系式,特别是如何研究微观的模型,掌握问题的本质,以达到预测的目的,更是国内外有关人士所特别关注的问题。当前在研究溶液热力学和相平衡问题上有两个方面。其一为从状态方程出发计算逸度和逸度系数,进而到预测相平衡的数据。由于状态方程的建立具有较强的理论基础,因此基础较扎实,但目前尚需继续开发不但能符合汽相而且同时能很好地符合液相规律的状态方程,并且仍然必须有二元交互参数作为可调参数以拟合实测数据,因而只能达到数据的关联。另一方面为用活度和活度系数来解决实际溶液的相平衡行为,这类方法现在大多是半理论半经验的关联式。事实上一些溶液模型的模型参数都需要从二元体系的相平衡实验数据通过优化方法获得,然而最近开发的一些模型方程如威尔逊、NRTL、UNIQUAC可以从相应的二元参数来推算多组分体系的相平衡行为。总之,两方面都在为着同一目标为真正达到预测的目的而努力着,相信通过不断地努力研究,这一目的最终是能达到的。

本书对化工生产过程中有关相平衡的问题进行了十分详细的分析和讨论,对两方面的内容都进行了深入的阐明,而且对最新的一些发展都给以了较多的重视,是一部内容丰富,范围广泛且涉及到最新发展的好书。本书一开始第一章就用很长的篇幅讨论了状态方程这一专题,第二章讨论了基本的热力学,第三章逸度,第四章活度。这四章是本书的重要基础部分,有了这些基础和根据逸度和活度来分析讨论非理想性的材料之后,第五章至第八章就主要地分别讨论了关于相平衡的各个不同的部分,包括汽-液平衡、液-液平衡、液-固平衡。第九章则将一些不能归之于以上这些分类的以及至今尚未能达到定量发展的专题综合在一起进行讨论。第十章讨论了化学平衡,这是因为许多实际情况同时包含有化学平衡和相平衡。第十一章是对非理想物质和混合物的焓变和熵变的讨论,因为这对任何一个完整的相平衡设计程序是不可缺少的一部分。最后第十二章是简要地介绍和阐述有关相平衡的实验方法,这样可使读者对他们所用的数据是怎样获得的有所了解,因为实验方法是多种多样的,这一章只能提供有关实验工作的大致概念。本书在每一章中都有大量的联系实际的例题。这些例题不但更具体地阐明所讨论的问题,而且对如何联系实际生产问题进行应用,具有很大的说服力,使读者能清楚地认识到相平衡在实际化工生产中的重要和必不可少,并且亦因为有了这些例题使本书可读性大大提高,便于自学。为了解决本书中的例题和习题的运算和解答,本书的最后有十分详细的附录,包括各种所必须的基础数据和参数的查找,各种方程的表,以及单位的换算等等。特别本书最后摘引了大量的参考文献可供读者进一步深入学习和研究时查找。

本书可作为相平衡课程的教材,或者化学工程学科中有关课程的补充教材,由于本书的可读性好,且便于自学,因此又可作为自学材料和参考书。对于从事溶液热力学和相平衡研

究的科研单位，本书是一本极有价值的参考用书，与分离技术和过程设计的实践有关的设计院中的科技人员也会发现这是一本很有用的书。

我们浙江大学化学系溶液热力学和流体相平衡科研组，在溶液和相平衡的领域中进行了长达三十余年的研究工作，在结合我国的生产实际为各有关化学工业、炼油工业已研究并提供了大量生产上急需的相平衡基础数据，为化工、炼油工业中新技术的开发，现有装置的技术改造，增产挖潜，提高质量与节约能耗，以及引进技术的吸收消化中起到了添砖加瓦的作用。长期的工作中使我们深切体会到最好有一本有关相平衡问题的比较全面而且详细的专著。为了满足各方面读者的需要，我们特将本书译出。参加本书翻译的有陈庚华（第一章），刘伊芙（第二、三、四、九章），应琰（第五、八章），傅慧（第六、七章），李乾顺（第十、十一、十二章），韩世钧对全部译稿进行了校订并对全稿作了统稿整理。限于译者的水平，译文中的缺点和错误之处在所难免，恳请读者批评指正。

前 言

在我们周围的所有事物中都存在着相平衡,且正在继续发展中。绝大多数的工业过程是在近平衡条件下进行设计和运行的,即使在不符合上述条件的情况下,能知道在平衡时将会发生什么情况也是重要的。头等重要的化工过程是那些包括气体、液体和固体的混合、转化和分离过程。本书讨论的是和这些过程相关的在多相平衡条件下进行计算的热力学基础和实际方面的问题。

当前,以相平衡为基础的过程设计的理论和实践日异地变化和发展,而相平衡问题的精确解或唯一解却不能经常得到,很少有任何一个特定的方法总是优越的。因此,本书尽力地为足够多的理论和实践提供指导作出努力——虽然由于目前技术水平的限制不总是明确的。在这一前言之后紧接着附有这些指导的简单概要。

因为作者的兴趣和经验大多是在指导设备建造的过程设计方面,因此,本书倾向于应用者而不是相平衡理论和关联的开发者。在一定程度上采用了实例的方法,用数值计算的例题来阐明主要的理论结果或算法,或者用习题由读者来求解以完整本书的内容。这些习题是在可编程的计算机和便携式计算机的能力范围之内的,但从指导者的观点看来,许多习题能够扩展到能满足32K或效力更大的计算机的需要。把这些材料应用于多级平衡过程的设计已超过本书范围,在其他的书中将有对这一课题的详细讨论。

虽然许多从经典热力学和统计热力学中得到的结果是需要的,特别是和混合物相关的部分,但本书没有尝试对这些课题进行详细的阐述,相反,本书已编写了使用者手册,其中具有足够的说明,使材料合理或使读者能回忆起已经历过的背景。本书对一些课题的标准工作提供了丰富的参考文献,这些背景材料在需要更为详细时能够进行研究。而且本书已经小心地注意指出所引用的结果的局部意义和其局限性。

从目录表中可清楚地看出本书的格局,它已包含了一些历史的材料,它们对那些现在已经知道或不久将会研究的课题都具有指导的意义,而且也因为它本身是十分有趣的,由于状态方程和热力学的发展有着密切的关系,所以本书一开始用很长的一章来讨论这一专题。在紧接着基本的热力学以及根据逸度和活度对非理想性的材料之后,主要地是关于相与相之间平衡的有关个别章节,一些不能归之于这些分类的以及至今尚未定量地发展的专题,已被单独归属列为一章,化学平衡这一章是具有相关性的,因为许多过程同时包含有化学平衡和相平衡。

对非理想物质和混合物的焓变和熵变的评价这一章,是对任何完整的相平衡设计程序包的一部分。作为本书的结束是简要的有关实验方法的一章,这一专题的编入是由于许多人想知道他们所用的数据是怎样得来的。虽然实验方法是多种多样且十分复杂的,但也许这里所提供读者的这些材料,至少可以提供如何能够进行这些工作的大致概念。

本书既可作为参考书和自学材料,同时也可以作为相平衡整个课程的教材或化学工程学科中有关课程的补充教材。与分离技术和过程设计的实践有关的工程师也会发现这一本书是有用的。考虑到在许多化工领域中这些内容的重要性,随着实际或者理论性质的更多教科书的出现,将会讲授相平衡的全课程。

由于对许多工业问题的接触,本书中所包括的内容对工业问题的重要性激励了作者对相

平衡的兴趣。G. W. Swift教授在Kansas大学低温实验室所做的实验工作作为例题，也是一种鼓舞。

许多图是由C. W. Nofsinger Bompany的Harold Bushnell所画，计算机作图是由研究生Chyi-Gang Huang, Carlos Rocha, Lanny Schoeling, 特别是Shahin Negahban所作。后者对第7章的进展也有特别的贡献。

初稿由Notre Dame大学的J. P. Kohn教授审阅，他的意见对本书稿的进一步改进作出了显著的贡献，而后，Texas大学的Keith Jahnston教授，Pennsylyania大学的Allan Myers教授和Florida大学的John P. O'Connell教授对手稿的前六章提出了有益的审阅意见，对其他学术界和工业界同事们的鼓励，以及编辑Greg Franklin和 Kathleen A. Benn的帮助也在此表示深深的感谢。

对复杂情况的指引

关于相平衡关系的各个不同方面的计算评价具有极丰富的观点和方法步骤，这对于熟悉这方面的或者是本书的读者都是显然的。很少有任何一种方法总是特别优越，虽然当一定要获得某个答案时会感到困扰，但这是要必须忍受的技巧问题。于是在这里提供了一个简要的提纲目录和二套更进一步的指导路线，这些方法通常至少能给出中等的精度且足以作为开始起步之用。

1. 对液体和气体的 PVT 关系，用Soave和Peng-Robinson方程；当参数为已知且上机时间允许，则可用BWRS方程。

2. 对逸度，用Soave或Peng-Robinson方程；只对汽相时，则可选用以Tsonopoulos关联的截取至 B 的维里方程。

3. 烃类以及缔合的无机气体的汽化平衡比，用Soave或Peng-Robinson方程，有时用改进的Chao-Seader方程；对点校，则可用NGPSA或API图表法。

4. 对广阔的 T 和 P 范围内的液体密度，用Thomson、Boobst和Hankinson法；如在对于蒸馏计算中，当要求与汽相的性质相一致时，Peng-Robinson方程是合适的。

5. 对二组分和多组分混合物的活度系数进行关联，可采用Wilson方程。

6. 对从基团贡献法求活度系数，UNIFAC方法已被高度开发，但当对两者数据都已知时，ASOG法也是同样相当的。溶解度参数法只有有限的应用范围。

7. 对液-液平衡，通常具有 $\alpha_{12}=0.2$ 的NRTL方程能关联得很好，甚至在只有二元参数时也如此，但当已获得一些多组分的数据时，则对参数的求得会更好些。

8. 对液-固熔融平衡，当适用时可采取以实验的或结构上的数据所修正的Schröder方程导出的活度系数。

9. 对化学平衡，当化学计量方程的数目少于6个时，采用松弛法是合适的；对于更复杂的问题，则需要用吉布斯能最小化的计算机求解。

10. 对焓和熵与理想状态的偏差采用Lee-Kesler方法最好，但通常较简单的Soave或Peng-Robinson方程也是可接受的。

对汽-液平衡的指导路线

Chao-Seader-Grayson-Streed步骤

这一方法是适用于表示高氢体系，如加氢处理和重整。它对于炼油厂的塔顶蒸出轻油和塔底出重油的单元设计是令人满意的，并且对合成燃料体系也发现是有用的。温度范围为 -20 至 450°C ，压力范围为低于 20.3MPa (200atm)。

Soave和Peng-Robinson方程

为了有最高的精确度，需要二元交互参数，有了这些信息，将方程应用于脱硫气和含硫气单元的设计 (H_2S 可高达25%)，结果是令人满意的。能够预测在临界区域中的相行为，虽然这一计算在其本身的临界点是不怎么稳定的。对氢气和饱和烃类混合物的计算结果是好

的,对芳香烃的结果要差一些,但可通过适当的二元交互参数得以改进。液体压缩因子的预测对逸度的计算可足够地准确,但对液体的密度则不行,Soave方程可能偏小10~20%,P-R方程则较之稍许更准确些。这些方法对低温的条件,炼制的混合物和压力高达约35.5MPa (350atm)都是可用的。

BWR和BWRS方程

对相对来说较少的那些参数已被确定的物质,这些方程可作为比较的标准。由于其较大的复杂性,当设计过程包括有很多迭代计算时,它不如Soave或P-R方程有用。

Lee-Kesler和Lee-Kesler-Plöcker方程

这些方法具有较以上方法突出的优点是具有普遍适用的参数,但为了进行通常的重复计算它们也显得相当繁复。

对液相活度系数的指导路线

这些模型是威尔逊, T-K-威尔逊, NRTL, UNIQUAC, 马居斯和范拉方程。其中最后二个方程不能仅用二元参数来表示多组分混合物, 威尔逊方程不能表示液-液平衡。所有的模型在表示二元烃类平衡时,或多或少地都相当好,低分子量的醇类体系用威尔逊方程表示最好,但当碳原子数大于3时,其优越性就不甚显著了。对水溶液体系,虽然威尔逊方程和马居斯方程也常常是合适的,但NRTL方程常是最好的。具有氢键相互作用的物质组成的混合物,用马居斯方程表示最好,而用威尔逊方程表示则最差。马居斯方程和范拉方程就没有多重根所引起的复杂性。

就是对那些已经考虑温度因素的方程,温度的影响最好是进行单独地回归。已经采用的关联形式为

$$\ln \gamma_i = A_i + B_i/T + C_i/T^4$$

二元液-液平衡除了威尔逊方程以外,所有的方程都能够模型化。DECHEMA的液-液平衡项目所推荐的方程是UNIQUAC和 $\alpha_{12}=0.2$ 的NRTL,因为它们只需要二元数据就可应用于多组分体系,至少可作为第一次近似结果。对分子大小差异很大的混合物,采用UNIQUAC方程可能更好。

目 录

第一章 状态方程	1	1.6.1 引言	69
1.1 历史的回顾	1	1.6.2 BWR方程	69
1.2 非理想气体	10	1.6.3 对应状态和Lee-Kesler 方程	76
1.2.1 与理想性的偏差	10	1.6.4 其他的一般方程	82
1.2.2 分子间作用力	11	1.6.5 液体	82
1.2.3 范德华方程	12	1.6.6 个别物质	85
1.3 对应状态	21	1.7 分子间力和状态方程	87
1.3.1 因次相似	21	1.7.1 能量关系	87
1.3.2 参考物质	23	1.7.2 实际物质	88
1.3.3 蒸气压和偏心因子	23	1.7.3 势能函数	88
1.3.4 极性	28	1.7.4 维里系数	91
1.3.5 分子的缔合和氢键	29	1.7.5 微扰硬球状态方程	94
1.3.6 虚拟临界性质	31	1.8 临界状态和临界性质	96
1.3.7 结合规则	35	1.8.1 引言	96
1.3.8 二元相互作用参数	37	1.8.2 纯物质	99
1.3.9 PVT 行为的关联	41	1.8.3 混合物	100
1.4 维里方程	42	1.8.4 从状态方程求临界 性质	101
1.4.1 截尾形式	45	1.9 比较和尝试性的推荐	107
1.4.2 维里系数	45	1.9.1 引言	107
1.4.3 混合物	45	1.9.2 推荐	107
1.4.4 维里形式的其他状态 方程	46	1.9.3 文献评述	109
1.4.5 二聚作用	46	1.10 关于状态方程的回顾评述 文献	112
1.4.6 维里方程的适用性	48	1.11 习题	114
1.5 立方型方程	48	第二章 热力学函数和平衡	124
1.5.1 引言	48	2.1 能量函数	124
1.5.2 参数的估算	48	2.2 基本方程	126
1.5.3 立方型方程的普遍 形式	49	2.3 总性质和比性质	130
1.5.4 立方型方程的根	50	2.4 偏摩尔性质	131
1.5.5 Redlich-Kwong方程	50	2.5 摩尔分数的导数	133
1.5.6 Soave方程	60	2.6 齐次函数	140
1.5.7 Peng-Robinson方程	64	2.7 性质随温度和压力的 变化	141
1.5.8 其他立方型状态方程	66		
1.6 复杂的状态方程	69		

2.8 混合函数和过量函数.....	143	4.9.3 方程的改进式.....	223
2.9 吉布斯-杜亥姆方程和 热力学一致性.....	147	4.10 NRTC (RENON) 方程.....	228
2.10 平衡的条件.....	150	4.10.1 参数的求取.....	229
2.10.1 混合物.....	154	4.10.2 α_{12} 的数值.....	230
2.10.2 相平衡.....	154	4.10.3 优点和缺点.....	231
2.10.3 化学平衡.....	154	4.10.4 温度的影响.....	231
2.10.4 化学势的计算.....	155	4.11 UNIQUAC (UNI- VERSAL QUASI- CHEMICAL)方程.....	232
2.11 习题.....	156	4.11.1 温度的影响.....	233
第三章 逸度和逸度系数	161	4.11.2 单参数形式.....	233
3.1 定义和基本关系式.....	161	4.11.3 优点和缺点.....	233
3.2 纯物质.....	163	4.12 多元混合物.....	234
3.3 混合物.....	170	4.13 方程的比较.....	236
3.3.1 导数.....	174	4.14 多根.....	239
3.3.2 实验数据.....	175	4.15 无限稀释.....	242
3.4 理想混合物.....	175	4.16 从纯组分性质求活度系数.....	244
3.5 液相和固相.....	179	4.16.1 正规溶液和溶解度参数.....	244
3.5.1 液态和固态溶液.....	183	4.16.2 温度的影响.....	246
3.5.2 作为参考态的过冷 液体.....	184	4.16.3 应用.....	246
3.6 应用.....	185	4.16.4 结构贡献: ASOG 模型.....	247
3.7 习题.....	187	4.16.5 UNIFAC法(UN- IQUAC Functional Group Activity Coefficients).....	248
第四章 活度系数	193	4.16.6 ASOG和UNIFAC 的比较.....	249
4.1 活度与活度系数.....	193	4.17 从平衡的测定中得到的 活度系数.....	254
4.2 标准态.....	193	4.17.1 基本的考虑.....	254
4.3 含有活度系数的热力学 关系.....	194	4.17.2 共沸.....	257
4.4 活度系数的测定.....	201	4.17.3 液体的相互溶解度.....	259
4.4.1 渗透压.....	201	4.17.4 $P-x$ 或 $T-x$ 数据.....	261
4.4.2 凝固点下降.....	202	4.18 温度影响和过量焓.....	263
4.4.3 沸点升高.....	203	4.19 习题.....	270
4.4.4 非挥发性溶质的蒸 气压降低.....	203	第五章 相图	284
4.5 活度系数和状态方程.....	204	5.1 几何表示法.....	286
4.6 数据的关联.....	207	5.1.1. 单组分.....	286
4.7 马居斯及其有关方程.....	214		
4.8 范拉方程.....	218		
4.9 威尔逊方程和某些改进.....	220		
4.9.1 参数的求取.....	221		
4.9.2 优点和缺点.....	223		

5.1.2 二组分	287	6.3.4 固定焓时的闪蒸	349
5.1.3 杠杆规则	287	6.3.5 等熵闪蒸	349
5.1.4 三组分	288	6.3.6 汽相与不相溶的 液相	356
5.1.5 多元组分	291	6.4 K_i 与组成有关的平衡	361
5.2 相律	293	6.4.1 泡点	361
5.3 单元体系	294	6.4.2 露点	363
5.4 二元体系	296	6.4.3 固定 T 、 P 时的闪蒸	363
5.4.1 汽-液平衡	297	6.4.4 固定 H 和 P 时的闪蒸	363
5.4.2 液-液体系	302	6.4.5 Chao和Seader法	365
5.4.3 液-固溶解平衡	304	6.4.6 焓为 T 、 P 和组成的 函数	366
5.4.4 固体与超临界流体 之间的平衡	314	6.5 气体在液体中的溶解度	375
5.4.5 压力对溶化平衡的影响	315	6.6 二元汽-液平衡图	381
5.4.6 平衡和真实性	317	6.7 吉布斯能的极小化	384
5.5 三元体系	317	6.8 习题	386
5.5.1 汽-液体系	318	第七章 液-液平衡	394
5.5.2 汽相和两液相	321	7.1 液体混合物	394
5.5.3 多个液相	321	7.2 相图	394
5.5.4 液-固溶解平衡	324	7.3 可溶性和热力学稳定性	395
5.6 多于三个组分	327	7.4 二元混合物	403
5.7 有关相图方面的精选 书籍	327	7.4.1 参数的求取	404
5.8 习题	328	7.4.2 组成的求取	405
第六章 汽-液平衡	333	7.4.3 温度的影响	415
6.1 汽相和液相	333	7.5 三元和多元混合物	418
6.1.1 一个液相	333	7.5.1 参数的求取	418
6.1.2 几个液相	333	7.5.2 组成的求取	419
6.1.3 临界温度之上的汽相	334	7.5.3 亚稳平衡和稳定平衡	425
6.2 汽化平衡比	334	7.5.4 液-液平衡计算的文献	425
6.2.1 状态方程	335	7.6 用UNIFAC或ASOG法 预测LLE	427
6.2.2 蒸气压法	336	7.7 液体的溶解度	427
6.2.3 纯液体逸度系数的 关联	336	7.8 汽-液-液平衡	429
6.2.4 维里方程法	338	7.8.1 二元混合物	429
6.2.5 图表法	339	7.8.2 三元体系	431
6.2.6 几种方法的比较	342	7.8.3 吉布斯能的极小化	435
6.3 K_i 与组成无关的平衡	347	7.8.4 有关多相平衡的文献	436
6.3.1 泡点	347	7.9 汽-液-固平衡	437
6.3.2 露点	348	7.10 习题	438
6.3.3 固定 T 、 P 时的闪蒸	348	第八章 液-固平衡	444

8.1 引言	444	10.4 平衡常数与参比态	524
8.2 固体在液体中的溶解度	444	10.4.1 气体	524
8.2.1 温度和压力的影响	447	10.4.2 纯凝聚相	525
8.2.2 混合溶剂	448	10.4.3 凝聚相溶液	530
8.2.3 不混溶溶剂	448	10.4.4 混合相	530
8.2.4 活度系数	449	10.4.5 不同时存在于两相中的组分	533
8.3 熔化平衡	454	10.4.6 压力的影响	533
8.4 二元混合物	456	10.4.7 温度的影响	534
8.4.1 低共熔组成	458	10.5 平衡组成	536
8.4.2 活度系数	459	10.6 多重反应	538
8.4.3 分子间化合物的熔化焓	463	10.6.1 化学计量法	539
8.4.4 部分混溶相和其他复杂性	463	10.6.2 松弛法	540
8.5 多组分体系	464	10.6.3 求吉布斯能的最小值	547
8.5.1 三元低共熔体	464	10.6.4 三种方法的比较	555
8.5.2 低共熔通道	465	10.7 化学平衡和相平衡的结合	556
8.5.3 等温线	465	10.7.1 两个液相	556
8.5.4 冷却途径	466	10.7.2 液相与汽相	558
8.5.5 两相的组成和数量	467	10.8 习题	561
8.6 在超临界气体中固体和液体的溶解度	474	第十一章 焓变和熵变的计算	567
8.7 习题	478	11.1 基本关系式	567
第九章 其它专题	488	11.2 剩余性质的计算	569
9.1 吸附作用	488	11.3 特定的状态方程	574
9.1.1 测量	490	11.4 P 和 T 两者均发生变化的结果	587
9.1.2 气体吸附平衡	491	11.5 混合物	589
9.1.3 吸附热力学	492	11.6 液体的混合	594
9.1.4 液体	495	11.7 汽化焓	596
9.2 电解质的水溶液体系	499	11.8 烃类混合物	597
9.3 模糊的化合物和混合物	500	11.9 习题	599
9.4 聚合物	502	第十二章 相平衡实验方法的原理	603
9.5 液晶和胶束	504	12.1 在液体中的溶解度	604
9.6 超临界条件下的混合物	510	12.2 沸点和蒸气压	606
9.7 水合物	515	12.3 气-液平衡	606
9.8 习题	517	12.4 液-固(熔化)平衡	611
第十章 化学平衡	520	12.5 相平衡实验方法的一般参考书	616
10.1 引言	520	附录	617
10.2 化学反应的进度	521		
10.3 平衡方程式	521		

附录A	一般的热力学公式	617
附录B	数值计算法	624
附录C	计算机程序	636
附录D	物理性质	652

附录E	参数和关联	668
附录F	符号说明索引	706
附录G	单位和换算	710
附录H	参考文献	711

第一章 状态方程

物质的力学状态不同于热或热力学，当压力、温度和体积一定时，其状态是已知的。由于这三个性质可用一个称之为状态方程的 $f(P, V, T) = 0$ 关联，因此，其中仅有两个性质是独立的。同样，热力学基本方程是以任意一组三个性质相联系的。例如 $f(U, S, V) = 0$ ，从这方程可求得所有其他热力学性质，包括 PVT 关系。然而，如第二章中所表明的， PVT 数据与理想气体热容和温度的函数关系相结合，也可组成一个基本方程。

一个合适的 PVT 状态方程能用于计算许多纯物质和混合物的重要性质，包括：

1. 液相和汽相的密度；
2. 蒸气压；
3. 混合物的临界性质；
4. 汽-液平衡关联；
5. 焓与理想性的偏差；
6. 熵与理想性的偏差。

目前，还没有一个状态方程能同时适用于众多物质的所有这些性质，但是，已获得了许多在一定范围内有用的结果。在以后几章中将涉及这些应用。本章将叙述一些状态方程，有些是在历史上有影响的，而大多数方程是当今在理论和实际上有重要意义的。

1.1 历史的回顾

热力学史上几个关键时期的压力、温度和体积之间的定量关系，已列于表1.1。这一历史起始于波义尔(Boyle, 1662)对空气的实验，从中他推论出在给定温度时气体的体积与压力成反比，即 $PV = \text{常数}$ 。查理(Charle)和盖·吕萨克(Gay-Lussac, 1802)定量确定了温度的影响，他们发现了此类关系是线性的， $V = V_0(1 + kT)$ 。克拉伯龙(Clapeyron, 1834)结合上面两个结果，得出了理想气体定律的第一种叙述， $PV = R(T + 267)$ 。以后的工作表明，当温度以 $^{\circ}\text{C}$ 为单位时，式中的数字应为273.2。理想气体状态方程的立体图示于图1.1。为了比较，图中作出了改进的状态方程，即范德华方程和真实物质水的相同形式的立体图。这些图描述了在合适的温度和压力下液相的存在，而理想气体是不存在液相的。

对混合气体的研究引出了道尔顿分压定律(1801)：在混合气体中，每种气体的行为象它单独充满整个容器时一样。亚马加定律(1880)指出，混合气体的体积为各种组分在混合气体的温度和压力下的体积之和。凡适用于 $PV = RT$ 和分压、分体积具有加和性的气体或混合物，称为理想或完善气体。理想气体的其他性质，例如压力与内能、焓无关，都可从这些基本特性推得。

虽然早在约二百年前，Van Helmont就认识到通过降温能使某些气体冷凝，但气液两相的转变自Faraday(1823)后才受到人们的关注。每种物质在其特有的温度和压力下，液体和气体变得不可区分，在趋近这种冷凝状态时，有些性质发生显著变化，这种状态称为临界

状态，它是 Cagniard de La Tour (1822) 发现的。Andrews 对纯物质和混合物的临界现象作了全面深入的研究，并延续至今。二氧化碳在临界状态附近的某些异常性质示于图 1.28。

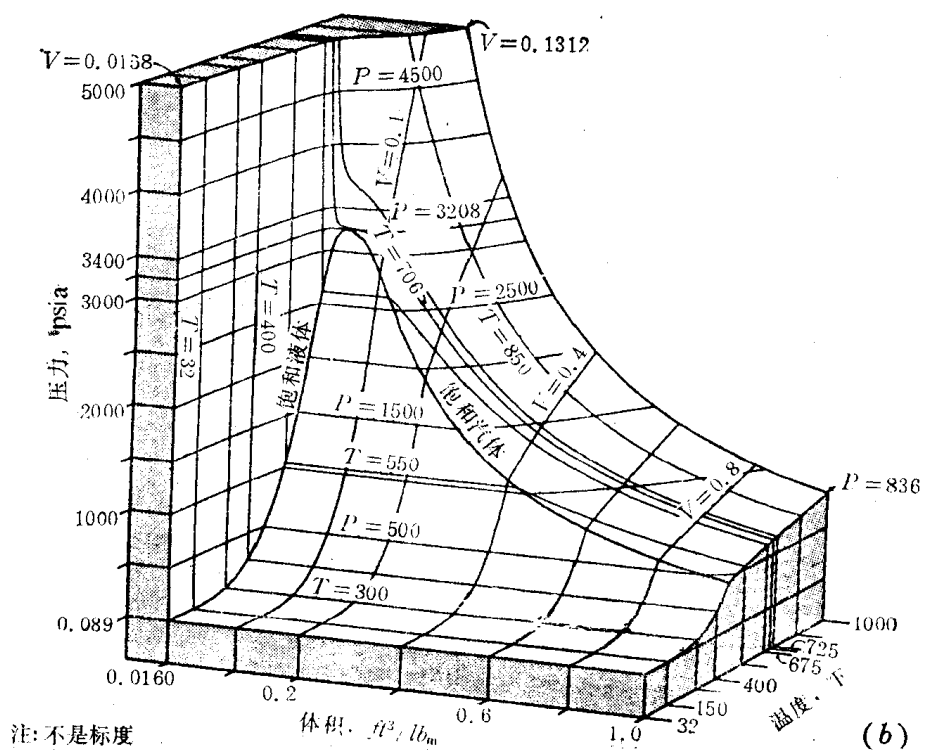
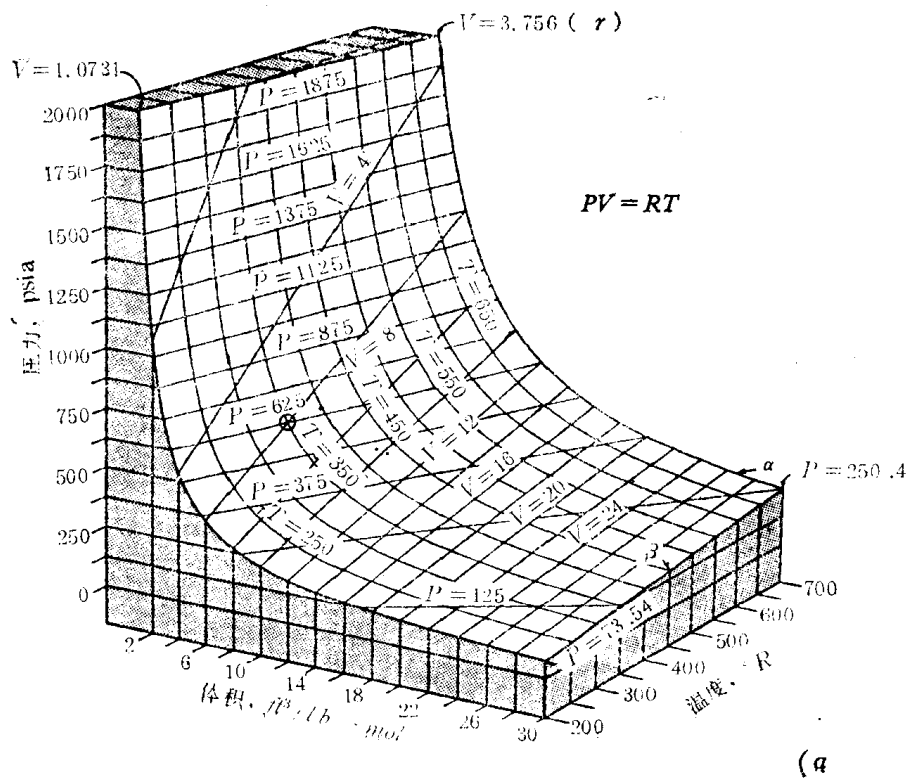
人们开始就认识到，理想气体定律仅仅是真实行为的粗略近似，偏差是由气体分子本身占有一定的体积和分子间的斥力和引力所引起的。在范德华 (1873) 方程中，都已定量地考虑了这些因素。该方程是许多目前通用的 PVT 关系的基础。从定性意义上说，范德华方程预测了汽液两相的共存和临界现象。该工作的一个巨大成就是对应状态原理 (见 1.3 节)。

现已提出了数百种代表气体 PVT 性质的方程，有些是在范德华方程以前，但绝大多数是在其后提出的。其中有些方程是与很著名的名字联系在一起的 (如 Rankine、Clausius、Boltzmann、Plank 等等)。表 1.2 收集了一些 50 多年来在历史上有影响的方程。

Ursell (1927) 通过对分子间力的继续研究，用统计力学导出了维里状态方程。该方程实际上是由 Thiesen (1855) 在完全经验的基础上提出的，并由 Onnes (1901) 作了深入研究。这种推导方法的特殊功绩是为混合物的行为与纯组分的组成和性质之间的关系提供了合理的基础。Benedict、Webb 和 Rubin (1940)，接着 Beattie 和 Bridgeman (1927) 的早期工作，开发了一个似乎与维里方程有点关系的方程式。经某些修改后，该方程能广泛应用于轻烃类和无机气体、液相和汽相以及混合物。某些形式的状态方程有多至 30 个常数，因此，它们只适用于计算机计算。

表 1.1 历史上早期的气体定律

1662	波义尔定律：温度和质量一定时， $PV = \text{常数}$
1787	查理定律：恒压时 ΔV 与 ΔT 成正比
1801	道尔顿 (Dalton) 分压定律：在混合物中，每种气体的行为象它单独充满容器的整个体积时一样
1802	盖·吕萨克：证实查理定律
1822	Cagniard de la Tour：发现临界状态
1834	克拉伯龙：将波义尔定律和查理定律结合成 $PV = R(t + 267)$
1863	Andrews：广泛研究临界性质
1873	范德华：关于气态和液态、状态方程和对应状态概念的重要论述
1880	亚马加 (Amagat) 定律：混合气体的体积等于每种组分气体在混合物的温度和压力下的体积之和
1901	Onnes：以一种经验关系式开发了维里方程
1901	G.N.Lewis：逸度概念
1927	Ursell：维里方程的统计力学发展
1937	Mayer：维里方程的进一步理论发展
1940	Benedict、Webb 和 Rubin：一个状态方程
1949	Redlich-Kwong：一个改进的两参数状态方程
1955	Pitzer：偏心因子作为一个对应状态的参数



注: 不是标度