



高等院校石油天然气类规划教材

化工热力学

陈光进等 编著



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

高等院校石油天然气类规划教材

化 工 热 力 学

陈光进等 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书共分七章,第1章绪论;第2章介绍流体物态变化的基本规律和常用的状态方程以及热力学函数基本关系式和热力学性质的计算方法;第3章介绍热力学第一定律及其在化工过程中的应用;第4章介绍热力学第二定律及其应用,包括一些典型的动力循环过程和制冷过程的原理;第5章介绍有效能分析;第6章介绍溶液热力学的基础理论和方法,包括常用的活度系数模型;第7章介绍相平衡的类型及相平衡计算的基本方法,重点介绍汽(气)—液平衡的计算方法。

本书适合化学工程、化学工艺、环境工程、应用化学等专业本科学生教学用书,也可作为相关专业研究生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学/陈光进等编著.

北京:石油工业出版社,2006.10

高等院校石油天然气类规划教材

ISBN 7-5021-5714-X

I. 化…

II. 陈…

III. 化工热力学—高等学校—教材

IV. TQ 013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 106097 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里2区1号 100011)

网 址: www.petropub.com.cn

发行部: (010) 64210392

经 销: 全国新华书店

印 刷: 石油工业出版社印刷厂

2006年10月第1版 2006年10月第1次印刷

787×1092毫米 开本: 1/16 印张: 14

字数: 357千字 印数: 1—3000册

定价: 20.00元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

化工过程以及装备的设计和模拟涉及最多的是流体相态和物性的计算以及能量平衡计算，而要完成这些计算均需要热力学的理论和方法。因此化工热力学日益受到化学工程工作者的重视，已经是公认的化学工程专业的专业基础课程，为该专业本科生所必修。近几十年来，在引进国外优秀教材的基础上，国内也出版了许多优秀的化工热力学教材，它们各具特色。但随着时代的进步，化工热力学也在不断发展，教材也必须跟上时代的步伐。基于这样的考虑，中国石油大学（北京）和辽宁石油化工大学、西安石油大学等，编写了这本具有石油天然气特色的化工热力学教材。

编写本教材时，我们依循了以下原则：（1）强化基本概念和基本方法，降低基础理论诠释方面的抽象性，便于学生接受；（2）突出本时代的计算机特色，淡化传统教材中的图版法和手算法，即增加热力学模型和关联式的分量，并注重介绍与之相关的计算机算法；（3）注重各章节之间的贯通性和一致性，特别是在理论公式推导思路方面的类同性，便于学生的理解；（4）例题和习题编排以帮助学生理解基本概念、掌握基本方法为目标，降低复杂程度；（5）为体现石油天然气的特色，编排了多元流体相变规律，包括反冷凝和反蒸发等概念，另外还编排了天然气水合物方面的内容。

编者希望通过本课程的学习，使学生能达到以下目标：

- （1）掌握经典热力学基本理论，培养热力学的理念和思维方式；
- （2）掌握常用状态方程和活度系数模型的特点和适用范围，拥有自己的百宝箱（热力学模型库——解决实际问题的工具）；
- （3）掌握热力学性质、能量平衡和相平衡计算的基本方法，具备应用状态方程或活度系数模型解决具体问题的能力。

本书编写分工为：第3章由辽宁石油化工大学张强执笔，第5章由西安石油大学黄风林执笔，第6章由中国石油大学（北京）郭绪强执笔，第7章由中国石油大学（北京）孙长宇执笔，其他章节主要由中国石油大学（北京）陈光进编写。陈光进同时对全书进行了统稿。

本书在编写过程中参考了国内外现有的优秀化工热力学教材，它们已在参考文献部分列出，在此深表谢意。

由于时间仓促和水平有限，谬误之处在所难免。衷心希望读者给予批评指正，以便进一步修改。

编著者
2006年7月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 化工热力学的功能及其局限性	1
1.2 热力学的发展历程和趋势	3
1.3 热力学的常用术语	4
第 2 章 流体的热力学性质	6
2.1 纯物质物态变化的基本规律	6
2.2 流体的状态方程式	8
2.3 PVT 关系的普遍化计算	22
2.4 热力学函数关系	27
2.5 理想气体的热力学性质	30
2.6 真实流体的热力学性质	31
习题	37
第 3 章 热力学第一定律及其应用	39
3.1 功和热	39
3.2 热力学第一定律及其分析	40
3.3 热力学第一定律在封闭体系中的应用	41
3.4 热力学第一定律在敞开流动体系中的应用	43
3.5 稳流过程的能量平衡方程	45
3.6 稳流过程的轴功	50
3.7 热量衡算	53
3.8 气体压缩过程	55
习题	61
第 4 章 热力学第二定律及其应用	63
4.1 热力学第二定律的功能及其物理内涵	63
4.2 熵的定义与熵变的计算	65
4.3 熵产和功损	69
4.4 热力学图表	75
4.5 压缩机和膨胀机的计算	77
4.6 蒸汽动力循环	78
4.7 制冷	83
习题	89
第 5 章 化工过程的有效能分析	91
5.1 能量的级别	91
5.2 理想功、损失功和热力学效率	91
5.3 烟及炆	94

5.4 节能分析.....	98
5.5 能量合理利用的基本准则	106
习题.....	107
第6章 溶液热力学基础	109
6.1 溶液体系的热力学性质	109
6.2 偏摩尔性质和 Gibbs-Duhem 方程	111
6.3 混合性质与理想气体混合物	115
6.4 逸度与逸度系数	117
6.5 理想溶液与标准态	123
6.6 活度与活度系数	126
6.7 过量函数	128
6.8 活度系数模型	130
6.9 活度系数的实验测定与可靠性检验	144
习题.....	150
第7章 相平衡及其计算方法	152
7.1 相平衡的基本知识	152
7.2 相平衡计算的基本方法	154
7.3 汽—液平衡的计算类型与算法	161
7.4 气—液平衡	176
7.5 液—液平衡	179
7.6 气体水合物相平衡热力学	180
习题.....	186
附录	188
附录 I 单位换算表.....	188
附录 II 纯物质物性参数表.....	189
附录 III 理想气体热容参数表.....	194
附录 IV 纯物质饱和蒸气压关联式及参数表.....	199
附录 V 水蒸气热力学性质表.....	204
附录 VI 三次代数方程的求根子程序.....	214
附录 VII Newton-Raphson 迭代求根法简介	217
参考文献	218

第 1 章 绪 论

热力学是自然科学的几大分支学科之一。热力学最初起源于人们对热和功相互转换的研究。做功是需要力的,由热产生的力称为热力,这就是热力学这一称谓的来历。描述热和功相互转化规律的热力学第一定律和热力学第二定律是热力学的基石。如何提高热/功转换效率,即开发高效热机或冷机成为早期热力学研究的主要任务。但随着科学技术的发展,热力学的功能已不再限于指导高效热机或冷机的开发,它已应用于众多物理和化学问题的解决。特别是在化学方面,热力学帮助它由定性向着定量化发展,使化学日益成为一门精确的科学。化工热力学是将热力学基本理论应用于化工过程而逐步发展起来的一门科学。

1.1 化工热力学的功能及其局限性

1.1.1 化工热力学的特点

(一) 经典热力学基本理论的普遍适用性和化工热力学的经验近似性

热力学的基石——热力学第一定律和热力学第二定律是人们通过长期生产实践和科学实验总结出来的,是可以普遍适用的,其正确性也是不可怀疑的。经典热力学的基本理论体系是基于这两大定律,通过严格的数学推演建立起来的,因而其正确性也是没有任何限定的。热力学的基本理论的普遍正确性是热力学的最大特点。我们任何时候都不要去怀疑热力学基本理论的正确性,这一点必须贯穿到热力学的学习和今后的工作中。不仅如此,在我们的科学研究和工作中还要经常地衡量一下自己的思想和方法是否违背了热力学的基本原理,这可以帮助我们少走弯路。培养严谨的热力学思维方法也是我们通过学习热力学这门课程所要达成的目标之一。

但必须指出,经典热力学回答的只是自然界物质变化和能量转换的普遍规律,这些基本原理只有和具体研究对象的特殊性结合起来才能解决实际问题。化工热力学就是经典热力学基本原理和化学工业中的实际问题相结合而发展起来的一门科学。由于自然界物质种类繁多、不同物质体系的个性差别很大,人类对它们的认识必然是渐进的、近似的和经验性的。因此化工热力学提供给化学工程师的各种方法和手段又常常是经验性的、近似的和具有特殊适用背景的。

(二) 热力学只能解决化学或物理变化进行的方向与限度,不能描述其历程

只关心过程进行的方向和限度,而不去描述过程的历程是热力学的另一个特点,也是其最大的局限性。例如,热力学可以帮助我们回答一个过程发生并终结后体系和环境所交换的净功,但不能回答该过程实际进行中的某一时间间隔内体系和环境交换了多少功,即热力学没有时间概念。又如,热力学可帮助我们判断一个可逆反应在特定的条件下是向正反应方向进行,还是向逆反应方向进行,确定何种情况下将达到反应平衡,达到反应平衡后体系的状态

态等，但不能回答反应进行的速度问题，不能确定反应达到平衡所需的时间。但热力学是建立反应动力学方程的基础。在实际工作中，热力学常用来回答能不能的问题，而动力学则是回答可行性的问题。有时一个过程从热力学角度分析是可能发生的，但从动力学角度分析，可能因过程进行的速度十分缓慢而没有实际意义，因而是不可行的。但“可能”是前提，只有在具有可能性的前提下才有探讨其可行性的必要，这也是我们通过热力学的课程学习必须掌握的分析和解决问题的方法和原则。

1.1.2 化工热力学的基本功能和学习这门课程的意义

化工热力学的基本功能可归纳成以下几点：

- (1) 描述能量转换的规律，确定某种能量向目标能量转换的最大效率；
- (2) 描述物态变化的规律和状态性质；
- (3) 确定相变发生的可能性及其方向，确定相平衡的条件和达到相平衡时体系的状态；
- (4) 确定化学反应发生的可能性及其方向，确定反应平衡的条件和平衡时体系的状态。

图 1-1 是典型的化工过程示意图。一个化工过程主要包括化学反应过程和产品的分离纯化过程。反应是龙头，分离则是体积庞大的龙身。例如一套乙烯生产装置，其中承担反应部分的裂解炉占地并不大，而裂解产物的分离纯化则十分复杂庞大，占去了乙烯装置建设投资和运行费用的绝大部分。反应过程主要涉及化学热力学知识，分离过程则直接涉及化工热力学知识；而化学热力学和化工热力学知识有很大一部分是交叉重叠的，没有绝对的界限。

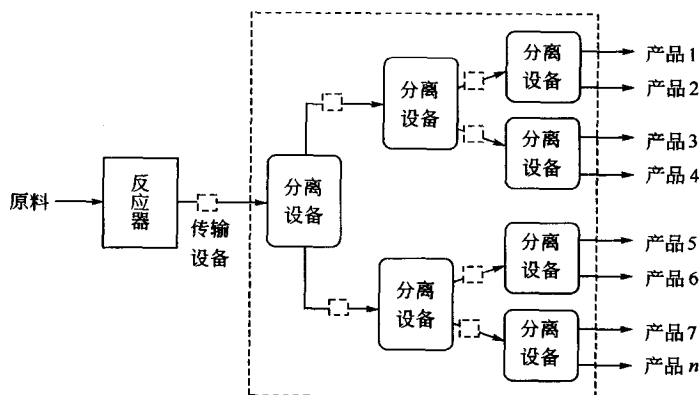


图 1-1 典型的化工过程示意图

反应过程和装备设计中涉及的热力学问题可以有：

- (1) 能量平衡计算，需按热力学第一定律进行；
- (2) 化学反应平衡计算，需应用化学热力学知识；
- (3) 反应速率方程中热力学参数如分逸度和活度的计算，因为反应速率方程常会以下面的形式出现：

$$r = k a_A^a a_B^b \quad \text{或} \quad r = k \hat{f}_A^a \hat{f}_B^b \quad (1-1)$$

其中的组分的活度 a 和分逸度 $\hat{f}$ 需由热力学模型（活度系数模型或状态方程）依据反应体系的温度、压力和组成等条件计算。

分离过程装备设计中涉及的热力学问题最直接，不仅涉及能量平衡计算，还涉及相平衡计算，因为常见的分离过程均是以不同类型的相平衡原理为基础。例如：平衡闪蒸、蒸馏和精馏以气-液平衡原理为基础；萃取以液-液相平衡原理为基础；吸收以气-液相平衡原理为基础；吸附以气-固吸附平衡原理为基础。

此外，化工过程中不同设备内的压力是不同的，物流要连续流动，需要压缩机、膨胀机、泵、管道和阀门等传输设备。这些设备的计算主要涉及能量平衡计算，需要直接用到热力学第一定律。而能量平衡计算中往往涉及物流焓变和熵变的计算，这又需要用到热力学模型，如状态方程等。可见化工热力学问题是伴随整个化工过程的。

化工热力学是化学工程学科领域的基础课，其基本原理和方法渗透到化学工程的其他分支科学，如反应工程、分离工程、传递过程和化学工艺等，并被广泛地直接应用于化工过程设计和模拟。目前大型的化工过程模拟软件，如 HYSIS 和 PROCESS 等都包含大量的热力学模型和算法，其计算结果的可靠性也取决于这些模型和算法的可靠性。有人估计过，一个化工过程模拟计算所费的机时中，80% 以上花在热力学方面的计算上。另一方面，化工热力学在所有化学工程分支科学中理论性是最强的，我国化学工程领域的科学院院士和知名学者大多具有很深的热力学背景。因此，作为一名化学工程师或化学工程领域的研究人员，无论从服务于社会的目标出发，还是从自身的发展去考虑，都应该学好化工热力学这门专业基础课。

通过本课程的学习，同学们要达成以下基本目标：

- (1) 掌握经典热力学基本理论，培养热力学的理念和思维方法；
- (2) 掌握常用状态方程和活度系数模型的特点和适用范围，拥有自己的百宝箱（热力学模型库——解决实际问题的工具）；
- (3) 掌握热力学性质、能量平衡和相平衡计算的基本方法，具备应用状态方程或活度系数模型解决具体问题的能力。

本教材也正是本着帮助学生达成上述目标的意愿而编写的。

1.2 热力学的发展历程和趋势

热力学的发展经历了以下四个阶段：

- (1) 经典热力学基本定律的诞生（19 世纪中期）；
- (2) 基于热力学基本定律建立了经典热力学理论体系；
- (3) 在大量的实验数据积累之上，开发了大量的具有特殊适用背景的热力学模型方法，并将其用于化工过程设计；
- (4) 利用统计热力学开发理论基础更强的热力学模型方法。

经典热力学最大的不足在于其不能定量地预测物质的宏观性质。统计热力学通过配分函数的概念把分子体系的微观运动行为和物质的宏观性质联系起来，并预测这些性质。统计热力学也是一门严谨的科学，具有普遍适用性。但当将统计热力学理论应用于具体体系时，会遇到一些物理和数学上的问题，主要包括对粒子体系的物理描述，即对微观粒子之间的相互作用行为的物理描述还不成熟。其二是当采用反映粒子间微观相互作用的较复杂的数学模型

时, 会使宏观性质计算的数学过程显得十分复杂, 所以很长一个时期内, 统计热力学只能被用来解决像理想气体和晶体等简单体系的热力学描述, 对复杂体系则很难直接应用。近几十年来, 随着分子热力学理论和计算机分子模拟技术的发展, 统计热力学在解决复杂的实际问题方面也取得了长足的进步。分子热力学面向具体对象, 是一门带有经验性的科学, 其特点是把经典热力学、统计热力学、分子物理、物理化学和有限的实验数据合成起来, 获得经验性的物理模型, 从而进行宏观热力学性质的计算。分子热力学模型的构建步骤, 大体上可作如下描述:

——尽量利用统计热力学的成就, 至少以此为出发点来构建模型;

——运用合适的分子物理和物理化学的概念来建立模型, 用真实可测量的性质来表达抽象的热力学函数;

——从非常少量、但有代表性的实验数据来得到模型参数;

——借助已获得模型参数计算在不同条件和要求下的热力学性质。

分子热力学模型的理论性较强, 需要的实验数据又较少, 并且可以随时利用物理和化学理论上的最新成就对模型进行改进, 从而扩展其应用范围, 或提高其关联和推算的精度。

计算机分子模拟技术的特点是利用近代物理理论, 特别是量子力学理论, 建立比较可靠的分子间微观作用模型, 然后直接利用统计热力学理论来计算宏观性质。其关键是建立一些在有限时间内能在现代计算机上完成的模拟微观运动状态的算法, 从而获取宏观性质。计算机分子模拟技术目前主要包括 Monte Carlo 模拟和分子动力学模拟两条途径。计算机分子模拟技术发展很快, 已应用到多相、高分子、多孔介质等复杂体系。

1.3 热力学的常用术语

体系和环境: 体系是我们关心的对象, 体系之外的空间及其内容物称为体系的环境, 环境往往被看做是一个无穷大的体系。体系和环境共同组成自然界。体系的选择是人为的, 选择的标准是便于问题的处理。目前体系大致按其和环境的关系划分为孤立体系、封闭体系和敞开体系。

均相体系和非均相体系: 均相体系是指体系内部各点的性质均完全相同的体系, 均相体系一定是单相体系, 但单相体系不一定是均相体系。自然, 不是均相体系就是非均相体系。

化合物和溶液: 化合物是指元素间的相对组成恒定的纯物质, 而溶液则是组成可任意变化的、由几种不同化合物组成的均相混合物。

可逆过程和内部可逆过程: 可逆过程是指推动力无限接近于零的过程。可逆过程是一种物理抽象, 现实的过程严格上说都是不可逆的。内部可逆过程是指所研究的体系在所经历的过程中一直保持热力学平衡态, 但外部过程可能是不可逆的。

状态、性质、变量和函数: 状态是体系所处的一种可描述的内外形态。体系状态固定后, 相应的热力学性质也就固定下来。但体系的某种热力学性质固定下来, 其状态却不一定是确定的。对于一个封闭体系, 要确定其状态, 需要给定两个独立的热力学变量(性质)。一般被直接调节或改变的热力学性质称为热力学变量, 随之而变化的热力学性质称为函数。可见热力学变量和热力学函数均是热力学性质。

广度性质和强度性质: 广度性质是指能够随着体系质量的增加而成比例地增加的性质。强度性质是指与物质的量无关的性质, 如温度、压力、密度等。对于均相体系, 各点的强度

性质必须相同。任何一个广度性质都有其对应的强度性质，反之则不一定成立。例如，内能对应的强度性质为摩尔内能。

平衡状态：平衡状态是指在没有外力干扰的情况下，体系能长时间保持的状态。当单相体系处于平衡态时，各点的强度性质必须相同。当多相体系处于平衡态时，各相的质量、各相的摩尔组成、各相的强度性质保持恒定，不随时间而变化。

摩尔性质：1mol 物质所具有的性质，它属于强度性质。

单位和量纲：单位和量纲是同一个对象的不同描述。单位或量纲是准确描述一个热力学性质不可缺少的组成部分。

第 2 章 流体的热力学性质

在化工生产中，多数场合涉及流体。分离过程中的蒸馏、吸收、萃取等单元操作，处理的都是流体。蒸发、结晶和吸附则部分涉及流体。对于反应过程，均相反应物料完全是流体。多相反应如焙烧和多相催化也要遇到流体。因此，流体性质的研究对化工过程的开发和设计是必不可少的基础工作。

流体通常包括气体和液体两大类。一般将流体的压力 p 、温度 T 、体积 V 、内能 U 、焓 H 、熵 S 、自由能 A 和自由焓 G 等统称为热力学性质。其中压力、温度和体积易于直接测量，这三者称为容积性质；其余的则不能直接测量。从广义上讲，流体的逸度和热容 (C_p 与 C_v) 等也属热力学性质。

经典热力学的最大贡献在于它提供了由可测的热力学量及其相互关系推算不可测的热力学量的严格的数学方法。譬如化工计算经常碰到的热和功往往用焓变求得。焓不能直接测量，但可通过能直接测量的 p 、 V 、 T 和 C_p 等性质及其相互关系来计算。流体的 PVT 关系既是计算其他热力学性质的基础，又可用于设备或管道尺寸及强度的设计。可以说，只要有可靠的 PVT 关系，除化学反应平衡以外的热力学问题原则上均可得到解决。由此可见学习流体 PVT 关系相关知识的重要性。本章的学习要把握好三个环节。第一个环节是定性认识流体物态变化的基本规律，即 p 、 V 、 T 三个基本热力学变量之间的依存关系，掌握几种常见的描述流体 PVT 关系的状态方程；第二个环节是掌握用经典热力学给出的热力学函数基本关系式，由 PVT 关系推算其他不可测的热力学函数的方法；第三个环节是要掌握流体热力学性质计算的具体方法。

2.1 纯物质物态变化的基本规律

在建立 p 、 V 、 T 之间的定量关系前，我们首先应从定性上把握纯物质物态变化的基本规律，建立起感性认识。这对于我们下面学习和理解描述流体 PVT 关系的状态方程是大有裨益的。

图 2-1 所示为纯物质的 p - T 相图。图中 12、2C 和 23 三条相分界线将纯物质的物态分成三个相区。三线的交汇点 2 称为三相点。从相律可知，在三相点 2 处，自由度为零。在两相平衡线 12、2C 和 23 上，只有 1 个自由度。在单相区自由度为 2。临界点 C 代表纯物质能保持汽-液平衡的最高温度和压力。在临界点，两相难于分辨，气相和液相间没有清晰的界限。气相是指在等压条件下，降低温度可以冷凝的相。气相区又可分成两部分，在虚线的左面，三相点 2 的右面，不论在等温条件下增压，或是在等压条件下降温，都会出现冷凝，这一区域通常称为蒸汽；在虚线的右边，通常称为气体。液相是指等温条件下，降低压力可以汽化的相。

一般认为流体是气体和液体的总称。但图 2-1 用虚线划出的压缩流体却有另外的含义。无论是从液体到压缩流体，还是从气体到压缩流体，都是一个渐变的过程，不存在相变。另外，由液相点 A 经过压缩流体区到气相点 B（如图 2-1 所示）也不会有相变发生。因此，

它既不同于液体，也不同于气体，而是气体、液体之间能进行无相变转换的、高于临界温度和临界压力条件下存在的物质，被称为超临界流体。

图 2-1 所反映的物质物态变化最宏观的规律是：在临界温度以下，随着温度、压力的变化，物质可能经历气态、液态和固态等相态变化；在临界温度之上，则不会出现相态的变化。据此我们需要建立的最一般的感性认识是：纯物质都具有一个三相点和一个临界点；降压或升温到一定程度，液体会汽化、固体会熔化；升压或降温到一定程度，气体会液化、液体会凝固；临界点是纯物质汽-液相变的终结点，临界温度是可能出现汽-液相变的最高温度、临界压力是最大的饱和蒸汽压；超过临界温度我们再也观察不到相变。在这些粗略的认识基础上，我们可以建立一些更细致的认识，图 2-2 可以帮助我们做到这一点。

图 2-2 所示为流体的 $p-V$ 相图，由一系列指定温度下的 $p-V$ 曲线组成，这些 $p-V$ 曲线称为 $p-V$ 等温线，它反映了在温度恒定的情况下，压力随流体体积而变化的规律。大于临界温度的等温线 T_1 、 T_2 和相界线不相交，曲线十分平滑。小于 T_c 的等温线 T_3 、 T_4 呈现出三个部分。水平部分表示汽、液平衡混合物，变化范围从 100% 饱和蒸汽到 100% 饱和液体。曲线 AC 为饱和液体，曲线 BC 为饱和蒸汽。在曲线 ACB 下为两相区，其左、右分别为液相区和气相区。由于压力对液体体积变化的影响很小，故液相区等温线的斜率很陡。曲线 AC 和曲线 BC 相交于 C 点，此点称为该物质的临界点。此时体系的压力、体积和温度分别称为临界压力、临界体积和临界温度。

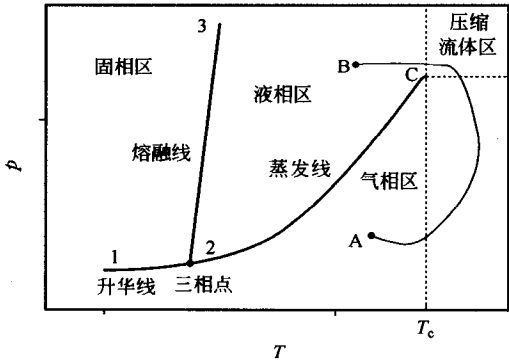


图 2-1 纯物质的 $p-T$ 相图

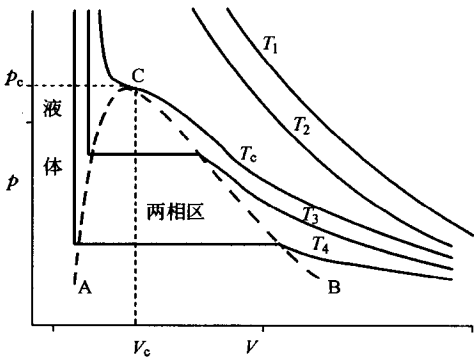


图 2-2 纯物质的 $p-V$ 相图

两相区中水平等温线的长度随着温度升高而缩短，到临界点时，C 点成为临界等温线的拐点。从图上看，临界等温线在临界点的斜率和曲率都等于零，数学上可表示为：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=T_c} \bigg|_{V=V_c} = 0 \quad (2-1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} \bigg|_{V=V_c} = 0 \quad (2-2)$$

一个要求能同时描述汽相和液相及超临界区物态变化规律的状态方程至少要满足以上这两个约束条件。这两个方程也常被用来确定状态方程式中的物性参数。从 $p-V$ 图上我们可以看出流体物态变化的大致规律。尽管具体到每种物质， $p-V$ 等温线各不相同，但大致形状及其随温度的变化规律是相近的。对流体物态变化大致规律的了解是开发流体状态方程的基础。

2.2 流体的状态方程式

人们在对流体物态变化规律认知不断深化的过程中，开发了大量的状态方程。这些方程中有些比较简单，有些很复杂；有些有一定的理论基础，有些则是经验性的。它们都有各自不同的适用范围，没有一个状态方程是能普遍适用的。本节我们将介绍几种在石油天然气工业和化学工业中常用的几个状态方程。通过学习，我们要掌握这些状态方程的理论基础、基本特点、适用范围和具体应用方法。

从相律知道，纯态流体 p 、 V 、 T 三者中任意两个指定后，就完全确定了其状态。相当于 p 、 V 、 T 三者之间存在下面的函数关系式：

$$f(p, V, T) = 0 \quad (2-3)$$

此式称为状态方程式，可用来关联平衡状态下流体的压力、摩尔体积和温度间的关系。习惯上状态方程都写成压力的显函数形式，即

$$p = F(T, V) \quad (2-4)$$

函数 F 的具体表达式随流体的不同而不同。

2.2.1 理想气体状态方程

理想气体是一种科学的抽象，实际上并不存在，可以视其为一种模型气体。这种气体由没有大小、没有相互作用的质点组成。理想气体在任何压力和温度范围内都不会出现相变，永远处于气体状态。理想气体的状态变化严格地遵循下面的理想气体状态方程：

$$pv = RT \quad (2-5)$$

式中 p 和 T ——压力与温度；

v ——摩尔体积；

R ——通用气体常数。

要注意通用气体常数的单位必须和 p 、 v 、 T 的单位相适应。表 2-1 列出了不同单位组合时的 R 值。除非特别需要，建议采用标准的国际单位制，此时 R 的值为 8.314，在表 2-1 中用粗体示出，这个数值需要牢记。

表 2-1 通用气体常数 R 的值

R	单 位	R	单 位
8.314	J · mol⁻¹ · K⁻¹ 或 m³ · Pa · mol⁻¹ · K⁻¹	83.14	cm ³ · bar · mol ⁻¹ · K ⁻¹
1.987	cal · mol ⁻¹ · K ⁻¹	82.06	cm ³ · atm · mol ⁻¹ · K ⁻¹
8.314 × 10 ⁷	erg · mol ⁻¹ · K ⁻¹	8.206 × 10 ⁻⁵	m ³ · atm · mol ⁻¹ · K ⁻¹

没有一种真实气体能在很大范围内服从理想气体状态方程，液体就更不用说了。单原子气体尚比较符合，气体分子越复杂，偏差也就越大；温度越高高于临界点温度，越符合此状态方程。虽然理想气体状态方程很简单，却是一个有严格理论基础的状态方程，可由统计力学理论进行严格推导得到。

虽然理想气体在实际中并不存在,但理想气体的概念对开发状态方程和各种热力学性质的计算却是十分重要的,这主要通过以下的理想气体定律得以体现。

理想气体定律:任何真实流体,当压力趋于零或摩尔体积趋于无穷大时,都表现出理想气体的状态行为。也就是说,任何真实流体,当压力趋于零或摩尔体积趋于无穷大时,均可将其当作理想气体看待。因此,一个真实气体状态方程在低压(低密度)下都要能够简化为理想气体状态方程,这是衡量一个状态方程是否可靠的一个最起码的指标。另外,由于理想气体的性质较易描述,因此理想气体状态常常被作为计算真实流体热力学性质的参考态,这样可使问题大为简化。以后我们会经常使用这种处理和解决热力学问题的方法。

2.2.2 维里 (Virial) 方程

真实流体的 PVT 行为和理想气体状态方程存在偏差,人们通过引入压缩因子来衡量这种偏差。引入压缩因子后,真实流体的状态方程可写为:

$$pv = ZRT \quad (2-6)$$

式中 Z 即为压缩因子,有的文献中也称其为偏差系数。压缩因子也是状态函数,它往往是温度和摩尔体积的复杂函数。

$$Z = \frac{pv}{RT} = Z(T, v) \quad (2-7)$$

有时为了方便,我们也可以用摩尔密度代替摩尔体积,即将压缩因子看做温度和摩尔密度($\rho=1/v$)的函数:

$$Z = Z(T, \rho) \quad (2-8)$$

根据理想气体定律,当密度趋于零时,压缩因子应等于 1,即

$$Z(T, 0) = 1 \quad (2-9)$$

以 $\rho=0$ 为原点,在温度恒定的情况下,将压缩因子展开为关于密度 ρ 的泰勒级数:

$$\begin{aligned} Z &= Z(T, \rho=0) + \frac{1}{1!} \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_T \Big|_{\rho=0} \rho + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2} \right)_T \Big|_{\rho=0} \rho^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 Z}{\partial \rho^3} \right)_T \Big|_{\rho=0} \rho^3 + \dots \\ &= 1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_T \Big|_{\rho=0} \rho + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2} \right)_T \Big|_{\rho=0} \rho^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 Z}{\partial \rho^3} \right)_T \Big|_{\rho=0} \rho^3 + \dots \end{aligned} \quad (2-10)$$

很显然,上式中各幂项的系数都只是温度的函数。为简单起见,分别用 B 、 C 、 D 代替,得到下面的表达式:

$$Z = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \dots \quad (2-11)$$

以 $\rho=1/v$ 代回上式,即得到著名的维里方程:

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (2-12)$$

式中 B 、 C 、 D 分别称为第二、第三、第四维里系数,它们只是物性和温度的函数,和摩尔体积无关。

维里方程由荷兰人翁内斯 (Onnes) 在 1901 年首先提出,以上是维里方程的严格数学推导。另外,从统计力学也可以推得维里方程,并赋予维里系数以明确的物理意义:如 B/v

项反映了双分子相互作用的贡献； C/v^2 反映了三分子相互作用的贡献，如此等等。第二维里系数很重要，在热力学性质计算和汽-液平衡计算中都有应用。

当压力趋近于零时， v 趋于无穷大，式 (2-12) 右端第二项以后均可略去，于是变成了理想气体方程。低压时，式 (2-12) 右端第二项远大于第三项，因而可以截取两项，即有：

$$Z = \frac{pv}{RT} \approx 1 + \frac{B}{v} \quad (2-13)$$

此式在 $T < T_c$ ， $p < 1.5 \text{ MPa}$ 时用于一般真实气体 p 、 V 、 T 的计算已是足够准确。当 $T > T_c$ 时，满足此式的压力还可适当提高。为便于工程计算（即已知 T 、 p 求 v ），可将此式右端的自变量由 v 转换为 p ：

$$Z = \frac{pv}{RT} \approx 1 + \frac{Bp}{RT} \quad (2-14)$$

式 (2-14) 有较大的实用价值，其适用范围和精确度较式 (2-13) 要高。

第二维里系数 B 可以用统计热力学理论求得，也可以用实验测定，还可用普遍化方法计算。由于实验测定比较麻烦，而用理论计算精度又不够，故目前工程计算大都采用比较简便的普遍化方法。

当压力达到几个 MPa 时，第三维里系数渐显重要，其近似的截断式为：

$$Z = \frac{pv}{RT} \approx 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \quad (2-15)$$

式 (2-13) 至式 (2-15) 均称为维里截断式。

目前能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和第四维里系数。维里方程的理论意义大于实际应用价值。对于密度不是很大的气体，维里截断式具有实际应用价值；对于稠密流体，特别是液体，高阶维里项迅速发散，维里方程不再具有实际应用价值。

【例 2—1】 维里方程的另一种形式为 $Z = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots$ ，称为第二类维里方程，请用第一类维里方程的系数 B 、 C 、 D 表示 B' 、 C' 。

解：由第一类维里方程

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (\text{I})$$

导出压力 p 的表达式：

$$p = RT \left(\frac{1}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} + \dots \right) \quad (\text{II})$$

将上面压力的表达式代入第二类维里方程，得到：

$$Z = 1 + B'RT \left(\frac{1}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} + \dots \right) + C'R^2T^2 \left(\frac{1}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} + \dots \right)^2 + \dots \quad (\text{III})$$

将上式按 $\frac{1}{v}$ 的级数形式进行整理（注意上式的余项中 $\frac{1}{v}$ 的最低幂次为 3），得：

$$Z = 1 + \frac{B'RT}{v} + \frac{B'BRT + C'R^2T^2}{v^2} + \dots \quad (\text{IV})$$

式 (I) 和式 (IV) 均是压缩因子关于摩尔体积的幂级数展开式，应该是等价的，即两个方程右边的级数是恒等的。自然的，级数中各项的系数也应该是相等的。因此有：

$$B = B'RT \rightarrow B' = \frac{B}{RT} \quad (\text{V})$$

$$C = B'BRT + C'R^2T^2 \rightarrow C' = \frac{C - B^2}{R^2T^2} \quad (\text{VI})$$

如果在式 (III) 中考虑更高的维里项, 可以得到 D' 、 E' 等的表达式, 读者可自己做一下。将式 (V) 代入第二类维里方程, 可以得到第二类维里方程的截断形式:

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} \quad (\text{VII})$$

这也就是式 (2-14) 的来历。

2.2.3 立方型方程式

目前实际应用较多的是半理论、半经验的状态方程, 可以将其分成两类。第一类是在维里方程基础上发展起来的多参数状态方程, 如 B-W-R 方程及其改进形式 B-W-R-S 方程和 Martin-Hou 方程等。这类方程通常有很多可调参数, 需要由大量实验数据拟合得到。由于可调参数多、灵活性大, 在拟合 p 、 V 、 T 数据时可以获得很高的精度。其最大的缺陷是计算复杂, 且需机算, 耗时多, 又很难得到适合混合物计算的普遍化形式。第二类是立方型状态方程。它们大部分是在范德华方程的基础上建立起来的。其特点是可以展开成体积的三次方程, 能够用解析法求解。与多参数状态方程相比, 虽然这类方程拟合 p 、 V 、 T 实验数据的精度略低, 但已能满足一般的工程计算需要, 而且计算耗时少, 还可进行手算。因此, 这类状态方程颇受重视, 近年来发展很快, 各种新型的立方型状态方程不断出现, 在 p 、 V 、 T 关系计算及汽-液平衡计算中已占有不容忽视的地位。

(一) 范德华方程 (van der Waals Equation)

第一个立方型方程是在 1873 年由 van der Waals 提出的 van der Waals (vdW) 方程:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2-16)$$

式中, a 和 b 称为状态方程的参数, 它们只与物性有关, 与热力学变量 p 、 V 、 T 等无关。它们通常由能反映物质特性的临界参数 T_c 、 p_c 和 v_c 来确定。具体方法是利用临界等温线在临界点出现水平拐点的特征:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T=T_c} \bigg|_{v=v_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T=T_c} \bigg|_{v=v_c} = 0 \quad (2-17)$$

对式 (2-16) 求关于摩尔体积 v 的一阶偏导数和二阶偏导数, 并在 $p=p_c$, $T=T_c$, $v=v_c$ 的条件下令其为零, 这样就可得到两个用临界参数表示的方程, 解之可得到用临界参数表达的状态方程参数 a 、 b 的表达式:

$$a = \frac{9RT_c v_c}{8} \quad (2-18)$$

$$b = \frac{v_c}{3} \quad (2-19)$$

因 v_c 的实验值误差较大, 通常要将其消去, 以能够准确测定的 p_c 和 T_c 来表达 a 、 b 。这一变换需要用到状态方程本身。将 p_c 、 v_c 和 T_c 及式 (2-18)、式 (2-19) 代入 vdW 状态方程可得到: