



普通高等教育“十二五”精品规划教材

化工热力学 简明教程

李玉林 胡瑞生 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

化工热力学 简明教程

李玉林 胡瑞生 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书分9章。第1章介绍了化工热力学的概貌。第2章至第5章是均相和非均相流体(纯物质和混合物)的 P 、 T 、 V 和 G 、 S 、 H 等的计算。第6章讨论非理想系统化学平衡的规律。第7章对化工过程能量的有效利用进行了分析和评述;第8章讨论典型循环、气体的液化等过程的原理以及提高过程效率的途径等。所有这些都要用到系统的热力学性质,如焓和熵等。第9章列举了目前化工热力学的应用实例,陈述了化工热力学的研究现状及其展望。每章后面附有本章内容的小结和习题,为教学提供便利。本书具有内容丰富、言简意赅、实用性强等特点。

本书为化学工程与工艺专业本科教材,也能作为应用化学、化工制药等本科专业以及相关专业的研究生教学用书,对从事相关工作的工程技术人员也具有一定的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学简明教程 / 李玉林, 胡瑞生编著. — 北京: 中国水利水电出版社, 2011.1
普通高等教育“十二五”精品规划教材
ISBN 978-7-5084-8331-3

I. ①化… II. ①李… ②胡… III. ①化工热力学—高等学校—教材 IV. ①TQ013.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第012684号

书 名	普通高等教育“十二五”精品规划教材 化工热力学简明教程
作 者	李玉林 胡瑞生 编著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京市兴怀印刷厂
规 格	184mm×260mm 16开本 11.25印张 267千字
版 次	2011年1月第1版 2011年1月第1次印刷
印 数	0001—3000册
定 价	22.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

前言

化工热力学是化学工程的重要分支和基础学科，是化学工程与工艺专业的必修课程。

本书以加强基础，面向实际，引导思维，启发创新，便于自学为编写原则。内容宽松和深浅适度，便于不同水平的学生学习；同时，强化了教材的“教”与“学”的功能，以提高学习效率。本教材具有下列特点。

(1) 体系创新。以应用为目的，从应用与其所依据的热力学原理的对应关系来组织教材内容，有利于学以致用，掌握重点，了解全貌，提高学习效率。

(2) 简明扼要。从应用的角度来引用和深化已经学习过的内容，减少与物理化学等课程的重复。若增加课程信息量，学时可控制在 48 小时以内；若根据实际情况对部分内容略讲或自学，则学时可控制在 32 小时以内。

(3) 突出应用。本书十分重视实际应用能力的培养，不但加强了热力学原理和实际应用之间的联系，而且还注重列举生活和生产实例，加深了对概念和原理的理解，提高了解决实际问题的能力。

本书共有 9 章和 6 个附录，由内蒙古科技大学李玉林教授和内蒙古大学胡瑞生教授合作编写；最后，由胡瑞生教授对全书进行了审稿统稿。

本书主要用作化学工程与工艺专业本科生的教学用书，也可供应用化学、化工制药等专业学生以及相关专业的研究生和教师使用，还可作为从事相关工作的工程技术人员辅助学习材料。

本书的写作参考了大量的相关中外文著作和文献，同时还得到了内蒙古科技大学和内蒙古大学有关部门的支持；胡瑞生教授的研究生丁苒苒和卢天竹、武君、张泽同学等也给予了帮助，在此一并谨向他们表示衷心的感谢。

作者水平有限，书中不妥之处，敬请读者批评指正。

编者

2010 年 11 月

目录

前言

第1章 绪论	1
1.1 化工热力学的产生	1
1.2 化工热力学的研究目的	3
1.3 热力学性质计算的一般方法	3
1.4 化工热力学的研究对象	4
1.5 化工热力学的教学内容及安排	4
基本内容	5
习题	5
第2章 流体的 $P-V-T$ 性质	6
2.1 引言	6
2.2 纯物质的 $P-V-T$ 相图	6
2.3 纯流体的状态方程	7
2.4 对应态原理及其应用	14
2.5 纯物质的饱和热力学性质	15
2.6 均相定组成混合物的 $P-V-T$ 关系	18
基本内容	21
习题	21
第3章 单相封闭系统热力学性质的计算	23
3.1 单相纯物质热力学性质的计算	23
3.2 单相定组成混合物热力学性质的计算	35
基本内容	36
习题	36
第4章 均相变组成系统热力学性质的计算	39
4.1 均相变组成混合物热力学性质的关系	39
4.2 偏摩尔量	40
4.3 混合过程性质的变化	42
4.4 混合物中组分的逸度和逸度系数	44

基本内容	54
习题	55
第 5 章 相平衡	57
5.1 纯物质气液相平衡的计算	57
5.2 混合物气液平衡相图	59
5.3 混合物气液平衡的计算	61
5.4 活度系数模型参数的估算	66
5.5 气液平衡实验数据的热力学一致性检验	69
5.6 混合物相平衡移动的规律	72
基本内容	75
习题	75
第 6 章 化学平衡	78
6.1 化学平衡的条件	78
6.2 用标准态的热力学函数求化学反应的平衡常数	79
6.3 由平衡常数求平衡组成	80
6.4 化学平衡移动的规律	84
6.5 多个反应同时平衡	86
基本内容	87
习题	87
第 7 章 不可逆过程的能量分析	89
7.1 热力学第二定律	89
7.2 化工过程中的热力学效率	89
7.3 有效能	91
基本内容	100
习题	100
第 8 章 典型循环过程的能量分析	102
8.1 蒸汽动力循环	102
8.2 制冷循环	106
8.3 热泵	111
8.4 Linde 循环	111
基本内容	114
习题	114
第 9 章 化工热力学的应用及其展望	116
9.1 化工热力学的应用	116
9.2 化工热力学的研究现状及其展望	126
附录 1 一些物质的理想气体热容温度关联式系数	129

附录3 一些物质的标准热化学数据	133
附录3 一些物质的基本物性数据表	142
附录4 一些物质的 Antoine 方程系数	145
附录5 一些物质的液体热容温度关联式系数	158
附录6 水的性质表	161
附录 6.1 饱和水与饱和蒸汽表 (按温度排列)	161
附录 6.2 饱和水与饱和蒸汽表 (按压力排列)	163
附录 6.3 过热蒸汽性质	165
附录 6.4 超临界蒸汽性质	171
参考文献	174

第 1 章 绪 论

1.1 化工热力学的产生

1.1.1 热力学的产生与分类

人类最早接触的自然现象就是热现象。从远古的钻木取火、12 世纪和 13 世纪用火药燃烧向后喷气来加速火箭的飞行到如今的经典热力学完整理论，经历了漫长的发展过程。随着人们对热的认识的不断积累，近 300 多年从观察和实验总结出来热现象的规律，构成热现象的宏观理论，叫做热力学。19 世纪中叶，人们把热机生产实践和实验结果提高到理论的高度，确立了关于能量转化和守恒的热力学第一定律和关于热机效率的热力学第二定律，由这两个定律在逻辑和数学上的发展，形成了物理学中热力学部分。热力学理论的基础是热力学基本定律、热力学函数以及其他基本概念。

热力学发展的重要时期是 18 世纪末、19 世纪中叶和 20 世纪初，这与科学家们辛勤劳动和研究是分不开的。1798 年，英国物理学家和政治家 Benjamin Thompson (汤普逊) 通过炮膛钻孔实验开始对功转换为热进行了研究，指出热是一种运动。1799 年，英国化学家 Humphry Davy (戴维) 通过冰的摩擦实验研究了功转换为热，但还没有找到热功转换的数量关系。1842 年，德国医生 Julius Robert Mayer (迈耶) 主要受病人血液颜色在热带和欧洲的差异及海水温度与暴风雨的启发，提出了热与机械运动之间相互转化的思想，并从空气的比定压热容和比定容热容之差算出热的功当量。1847 年，德国物理学家和生物学家 Hermann Ludwig von Helmholtz (亥姆霍兹) 发表了《论力的守恒》一文，全面论证了能量守恒和转化定律。1843 ~ 1848 年，英国酿酒商 James Prescott Joule (焦耳) 以确凿无疑的定量实验结果为基础，论述了能量守恒和转化定律。焦耳的热功当量实验是热力学第一定律的实验基础。

1824 年，法国陆军工程师 Nicholas Léonard Sadi Carnot (卡诺) 发表了《关于火的动力研究》的论文。他通过对自己构想的理想热机的分析得出了结论——卡诺定理。1834 年，法国工程师 Benlt Paul Emile Clapeyron (克拉伯龙) 把卡诺循环以解析图的形式表示出来，并用卡诺原理研究了气液平衡，导出了克拉伯龙方程。根据热力学第一定律热功可以按当量转化，而根据卡诺原理热却不能全部变为功，当时不少人认为二者之间存在着根本性的矛盾。1850 年，德国物理学家 Rudolf J. Clausius (克劳希修斯) 进一步研究了热力学第一定律和克拉伯龙转述的卡诺原理，发现二者并不矛盾。他指出，热不可能独自地、不付任何代价地从冷物体转向热物体，并将这个结论称为热力学第二定律。克劳希修斯在 1854 年给出了热力学第二定律的数学表达式，1865 年提出“熵”的概念。1851 年，英国物理学家 Lord Kelvin (开尔文) 指出，不可能从单一热源取热使之完全变为有用功而不产生其他影响。这是热力学第二定律的另一种说法。1853 年，他把能量转化与物系的内能

联系起来,给出了热力学第一定律的数学表达式。热力学第一定律和第二定律奠定了热力学的理论基础。

1875年,美国耶鲁大学数学物理学教授吉布斯(Josiah Willard Gibbs)发表了《论多相物质之平衡》的论文。他在熵函数的基础上,引出了平衡的判据;提出热力学势的重要概念,用以处理多组分的多相平衡问题;导出相律,得到一般条件下多相平衡的规律。

1906年,Walter Nernst(能斯特)根据低温下化学反应的大量实验事实归纳出了新的规律,并与1912年将之表述为绝对零度不能达到的原理,即热力学第三定律。热力学第三定律的建立使经典热力学理论更趋完善。

20世纪初,G. N. Lewis(路易斯)提出逸度和活度的概念。至此,经典热力学建立起完整的理论体系。

热力学研究方法有宏观和微观两种。以宏观方法研究平衡态体系的热力学行为称为经典热力学,它讨论具体对象的宏观性质,所得到的结论具有统计意义,不适于个别分子的个体行为,不考虑物质的微观结构和反应进行的机理;用微观观点与统计方法研究热力学规律,称为统计热力学或分子热力学。经典热力学与分子热力学是关系密切而又各自独立的两门学科。在热力学现象的研究上,它们能起到相辅相成的作用。实际上,一定条件下大量粒子的群体行为或宏观性质如温度、压力、焓和熵等状态函数就是物质内部粒子微观运动状态的统计平均值。对于同一个体系,这两种不同的研究方法得出相同的结论。经典热力学得出的是可靠的结果,能检验微观理论的正确性,统计热力学分析可从微观上作出解释,使宏观理论获得物理意义。为便于工程应用,本书主要限于经典热力学。

经典热力学主要研究平衡态或准平衡(可逆)过程的性质,因此又称平衡态或可逆过程热力学。但自然界实际体系常是开放的、非平衡的,所涉及的物理化学过程通常是不可逆的。因此,研究包括非平衡态(或不可逆过程)的完整的热力学理论体系是热力学发展的一个重要方向。L. Onsager(昂萨格)因研究不可逆过程热力学理论和I. Prigogine(普里戈金)因创立热力学耗散结构理论而分别于1968年和1977年获诺贝尔化学奖,标志着非平衡态热力学研究所取得的突破性进展和辉煌成就,其重大意义已超越了物理学、化学、生物学而进入社会生活领域。

1.1.2 化工热力学的产生

热力学是研究能量及其转换的科学。它能预言物质状态变化的趋势,并能研究伴有热效应体系的平衡。热力学基本定律反映了自然界的客观规律,以这些定律为基础经过演绎、逻辑推理得到的热力学关系与结论,具有高度的普遍性、可靠性和实用性。将其应用于机械工程、化学和其相关工业的生产和科学实验中,就构成了工程热力学、化学热力学和化工热力学等主要分支。

化工热力学教学始于1944年,Dodge写了第一本《化工热力学》教材。几十年来,国内外在这方面都有很大的进展,除了Smith and Van Ness合写的出了四版《化工热力学导论》外,还有许多关于化工热力学的教材和辅导教材不断涌现出来,如今化工热力学已经成为化学工程的本科生和研究生的必修课,它是化学工程学的主要分支学科之一,在化学和相关工业中的应用逐渐扩大。

1.2 化工热力学的研究目的

化工热力学是用经典热力学原理,结合反映系统特征的模型,解决化工等工业过程,中热力学性质的计算和预测,相平衡和化学平衡的计算、能量的有效利用等实际问题。其中热力学性质的计算和预测是基础,它在解决其他问题中有重要作用。

平衡状态下热力学性质的计算,不仅可以克服实验测定所带来的数据不完整、存在误差等弊端,而且能够从局部数据推算系统的完整信息;从常温、常压下的物性数据推算苛刻条件下的性质;从容易测定的数据推测较难测定的数据;从纯物质的性质求取混合物的性质,还可以对实验数据的质量进行检验,作出评价和筛选。所有这些都会节省大量的人力、物力和财力。

相平衡状态下的各相性质以及它们之间的相互关系是化工分离过程的基础,可用于分离过程设计、优化和操作等。同样,化学反应的理论用于指导化学反应过程。虽然实际操作过程不可能在平衡条件下进行,但是,热力学平衡数据代表着极限状态,是对实际过程进行可行性分析、提高设计水平和优化操作条件的依据。

进行热力学性质计算的条件有三个:

(1) 经典热力学原理。化工热力学研究的系统是更接近实际的真实系统,计算就不能采用理想系统模型,基于分子间相互作用的理论还不够完善,故结合半经验模型的经典热力学是必须的。经典热力学原理就是系统中热力学性质之间的关系式,可以表示为 $M = f(T, P)$ 或 $M = f(T, V)$ 的形式,其中的 P 、 T 、 V 分别表示压力、温度和摩尔体积,它们是可以实验测定的、最容易获得的基本性质,而 $M = U$ 、 H 、 S 、 G 、 C_p 等,它们分别表示系统的摩尔内能、焓、熵、吉布斯函数和等压热容等,这些性质往往是难以实验直接测定的、但是在实际应用中最有用的性质。经典热力学原理是以热力学三大定律为基础,运用数学方法推得的。

(2) 模型。经典热力学原理必须与反映系统特征的模型相结合,才能解决实际问题。因为它只表示了上述两类热力学性质之间的普遍依赖关系,并不因具体系统而异。具体系统的这种关系还要由此系统的特征来决定,这种特征在实际应用过程中,常采用半经验模型来表达。本书涉及到的半经验模型主要有两种:一是状态方程(EOS),可以表示为 $P = P(T, V, a, b, \dots)$;二是活度系数模型,可以表示为 $\ln \gamma_i = f(x_i, A, B, \dots)$,式中的 a 、 b 、 A 、 B 都是特征常数,由系统的性质决定,有的也与温度有关。虽然有的状态方程可以用于气、液两相,但较多用于气相,而且准确性也高,而活度系数模型主要用于液体溶液。

(3) 计算。有了原理和模型,还需要用一定的数学方法甚至需要借助于计算机来完成有关计算。因为随着科学技术的高速发展,要求热力学性质数据具有高精度,不仅需要离散的、局部的信息,而且要获得解析化的、系统的信息,热力学数据及模型化越来越受到重视。

1.3 热力学性质计算的一般方法

化工热力学计算热力学性质时,一般通过以下三步来完成:

(1) 变量分析, 并推出原理式。首先应用相律, 对系统进行变量分析, 确定独立变量和要求的从属变量; 通过一定的数学推导, 将从属变量或要求的热力学性质表示成易测性质 (P 、 T 、 V 及理想气体的热容) 的函数。

(2) 引入表达系统特征的模型。本书的第2章将学习 EOS 模型, 在第4章将学到活度系数模型。

(3) 数学求解。将上述原理式与模型方程组合 (实际上是将模型方程带入原理式) 进行数学求解, 求得具体系统的从属变量。

以上三步可以相应概括为原理—模型—应用, 也可以理解为化工热力学内容的“三要素”。

1.4 化工热力学的研究对象

化工热力学研究的主要对象是封闭系统, 它又分为均相和非均相封闭系统。一个非均相封闭系统在尚未达到平衡时的各相都可视为均相敞开系统; 当达到平衡时, 相与相之间进行的物质和能量传递都已经处于动态平衡, 其各相都可视为均相封闭系统。正确理解这种关系, 不仅有助于非均相系统热力学性质的计算, 也能使不同系统的热力学性质计算与热力学原理一一对应起来。

上述均相与非均相系统, 对应于实际的纯物质和定组成混合物, 如图 1.1 所示。

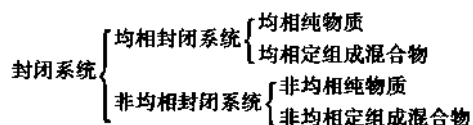


图 1.1 化工热力学研究对象

1.5 化工热力学的教学内容及安排

化工热力学所涉及到的流体性质主要有两类: 一类是基本性质, 如 P 、 V 、 T 等, 另一类是更重要的、难测的性质, 如 $M = U$ 、 H 、 G 、 C_p 等, 这些性质的计算主要由第2章至第5章来完成, 具体安排见表 1.1。

表 1.1 热力学性质计算的内容及其安排

项 目	P 、 V 、 T	$M = U$ 、 H 、 G 、 C_p 等
均相纯物质	第2章	第3章
均相定组成混合物	第2章	第4章
非均相纯物质	第2章 部分专用方程; 第5章	
非均相定组成混合物	第5章	

第6章 化学平衡, 讨论非理想系统化学平衡的规律。

第1章至第6章讨论各种系统在平衡状态下的规律, 以下两章讨论系统状态发生变化

的过程的规律。

第7章 不可逆过程的能量分析，以热力学第一、二定律为基础，对化工过程中的能量转化、传递和使用等进行质和量的分析，为化工过程能量的有效利用、减少能耗提供理论依据。

第8章 典型循环过程的能量分析，讨论新兴动力装置、制冷循环、气体的液化等工艺的原理、工作过程以及提高过程效率的途径等。所有这些都要用到系统的热力学性质，如焓和熵等。

第9章 化工热力学的应用及其展望，列举了目前化工热力学的应用实例，陈述了化工热力学的研究现状及其展望。

基 本 内 容

- (1) 化工热力学主要解决的问题。
- (2) 化工热力学的研究对象及教学内容安排。
- (3) 化工热力学计算热力学性质的步骤。

习 题

(1) 何为热力学？它有哪些分支学科？何为经典热力学和统计热力学？它们有何区别和联系？

(2) 封闭系统中有两个相 α , β 。在尚未达到平衡时， α , β 两个相都是均相敞开系统，达到平衡时，则 α , β 两个相为什么系统？

(3) 化工热力学主要解决哪些实际问题？

(4) 热力学性质计算的条件和方法步骤有哪些？

(5) 简述热力学性质的计算内容及其教学安排。

第2章 流体的 $P-V-T$ 性质

2.1 引言

用流体的 $P-V-T$ 性质, 结合一定的热力学原理式, 可以推算更有用的性质 M 。这是流体的 $P-V-T$ 性质的最重要的用途之一, 所以流体的 $P-V-T$ 性质的研究是重要的基础工作。

流体的 $P-V-T$ 性质的获得, 主要通过两种方法: 一是实验测定。虽然至今已经积累了大量的纯物质及其混合物的 $P-V-T$ 数据, 如水、空气、氨等, 但是实验测定不具有普遍性, 存在种种弊端, 如费时、费力又耗资; 测定所有流体的 $P-V-T$ 数据显然是不现实的; 离散的数据点不便于进行数学处理, 难以采用理论的方法获得数据点以外的或其他的 thermodynamic 性质。二是用流体的临界参数、正常沸点、饱和蒸汽压等基础数据来预测流体的 $P-V-T$ 性质。这是具有实际意义的工作, 因为绝大多数的纯流体的上述基础数据能够在有关手册中查到, 这正是本章要讨论的, 具体内容主要有:

- (1) 纯物质的 $P-V-T$ 相图;
- (2) 纯流体 $P-V-T$ 关系—状态方程 EOS (包括立方型和多常数型) 和对应态原理;
- (3) 纯流体饱和性质专用方程;
- (4) 均相组成混合物的 $P-V-T$ 性质。

2.2 纯物质的 $P-V-T$ 相图

纯物质的 $P-V-T$ 相图是用几何图形来描述纯物质的状态随着 P 、 V 、 T 的变化关系。根据相律, 纯物质的最大自由度为 3, 其相图原则上要用 P 、 V 、 T 为坐标, 表示成三维曲面的形式。但是三维图比较复杂, 实际使用的常常是将 $P-V-T$ 曲面分别投影到 $P-T$ 和 $P-V$ 平面上的、更加直观的二维图形。如图 2.1 和图 2.2 所示。

由于图 2.1 在物理化学中学过, 故主要对图 2.2 加以说明。图中的 S 、 L 、 V 、 G 分别表示固相、液相、蒸气 (可以液化) 和气相 (不能液化) 的单相区; 图中的 S/L 、 V/S 、 V/L 分别表示固/液、气/固和气/液两相平衡共存区; 曲线 AC 和 BC 分别表示饱和液体线 (泡点线) 和饱和蒸气线 (露点线), 它们与三相线 (通过 AB 的直线) 包围着气液两相平衡区, 并且在 C 点平滑相连; C 点是气液平衡共存的最高温度和压力点, 叫临界点。临界点对应的参数叫临界参数, 如临界温度 T_c 、临界压力 P_c 和临界体积 V_c 等。附录 3 中给出了部分物质的临界参数。高于临界温度和压力的区域叫超临界流体区。从液体到流体或从气体到流体都不存在相变化。超临界流体既不同于液体, 也不同于气体, 它的密度可以接近液体, 但具有类似气体的体积可变性和传递性质, 可以作为特殊的萃取溶剂和反应介

质，与此相应的开发技术有超临界萃取和超临界反应等。

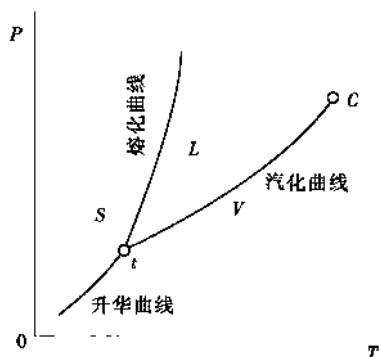


图 2.1 纯物质的 $P-T$ 图

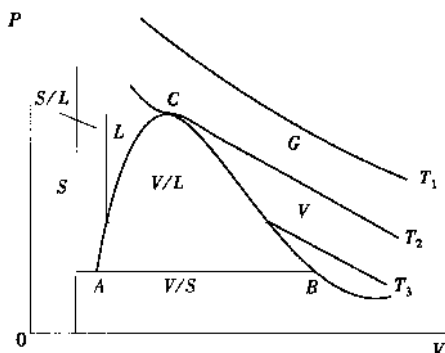


图 2.2 纯物质的 $P-V$ 图

通过 AB 的直线是三相线，线上的任意一点都表示气、液、固三相平衡。

$P-V$ 图上的等温线有两种：一是高于临界温度的等温线 T_1 ，曲线平滑，近于双曲线，即 $PV = \text{常数}$ ，符合理想气体的状态方程；二是小于临界温度的等温线 T_3 ，被 AC 和 BC 线截断为三部分，其中水平段表示气液两相平衡共存，在给定温度下，对应的压力为饱和蒸汽压。随着温度的升高，此水平段逐渐缩短，最后在临界温度缩成一点，这就是临界等温线 T_2 ，临界等温线上的临界点是数学上的一个拐点，它符合下列关系

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2-1)$$

2.3 纯流体的状态方程

状态方程是以数学解析式来描述流体的 $P-V-T$ 关系，主要有以下三类：

- (1) 立方型状态方程。如 Van der Waals、RK、SRK、PR 等；
- (2) 多常数型状态方程。如 Virial、BWR、MH 等；
- (3) 理论型状态方程。

上述 (1) 和 (2) 类方程，是下面将要重点讨论的内容。它们是以工业应用为目标，在分析和探讨流体性质规律的基础上，结合一定的理论指导，由半经验的方法建立起来的 $P-V-T$ 模型。模型中包含反映流体的特征的模型参数。方程中的模型参数越多，预测流体性质的准确性就越高，方程就越可靠。而 (3) 类状态方程是根据分子间的相互作用，用统计力学得到的。由于微观现象复杂，故在目前对此方程的实际应用还不成熟。

2.3.1 立方型状态方程

因立方型状态方程可以展开成为体积的三次方的形式，故而得名。主要有 Van der Waals、RK、SRK、PR 等，下面分别介绍这些方程的形式及其特点。

(1) Van der Waals (vdW) 方程。vdW 在 1873 年，以理想气体状态方程为基础，引入两个新的方程常数 a 和 b ，它们分别对应于分子的体积和分子间的相互作用的校正，提

出了第一个适用于真实气体的状态方程，其形式为

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

其中的方程常数 a 和 b 可以利用式 (2-1) 得到与纯流体临界点数据的关系

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \\ b &= \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c} \end{aligned} \right\} \quad (2-3)$$

vdW 方程有如下特点：形式简单，能同时表达气液两相和计算出临界点；准确度不高，其临界压缩因子 $Z_c = 0.375$ ，与大多数流体的（为 $0.23 \sim 0.29$ ）偏差较大。 Z_c 的值与方程的形式有关，它与实际测定值之间的偏差程度是衡量状态方程优劣的标志之一。尽管如此，建立 vdW 方程的理论和方法对以后立方型方程的发展产生了重大的影响，目前工程上广泛采用的立方型状态方程都是以 vdW 方程为基础逐步改善衍生出来的。

(2) RK 方程。RK 方程是 1949 年建立的，其形式为

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/\sqrt{T}}{V(V+b)} \quad (2-4)$$

其中的方程常数与 vdW 方程常数的导出方法类似，与纯物质的临界参数的关系为

$$\left. \begin{aligned} a &\approx 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \\ b &\approx 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \end{aligned} \right\} \quad (2-5)$$

RK 方程的特点：与 vdW 方程相比，其 Z_c （等于 $1/3$ ）较小，故预测流体性质的准确度提高了，但是，对液相 $P-V-T$ 关系的描述准确度还不够高。

(3) Soave-Redlich-Kwong (SRK) 方程。1972 年，Soave 修正了 RK 方程中常数 a ，使 a 不仅与临界参数有关，还与物质的蒸汽压及外界条件温度相关联，其方程的形式为

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (2-6)$$

式中的方程常数 b 与 RK 方程的相同，常数 a 的表达式为

$$a = a_c \alpha(T_r, \omega) \quad (2-7)$$

其中的 a_c 等于 RK 方程常数 a 再除以 $\sqrt{T_c}$ ， α 与对比温度 $T_r (T/T_c)$ 和偏心因子 ω （与纯物质的蒸汽压有关，下面讲）有关

$$\left. \begin{aligned} a_c &\approx 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \\ b &\approx 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \end{aligned} \right\} \quad (2-8)$$

$$\alpha^{0.5} = 1 + (0.48 + 1.57\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{0.5}) \quad (2-9)$$

SRK 方程与 RK 方程相比,大大提高了表达气液平衡的准确性,使之用于混合物的气液平衡计算,在工业上得到广泛应用。但是预测液相的摩尔体积不够准确,其 Z_c (等于 1/3) 与实际流体的临界压缩因子相比,还是偏大。

(4) Peng - Robinson (PR) 方程。为了改善 RK 与 SRK 方程的不足, Peng 和 Robinson 又提出了如下的状态方程

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (2-10)$$

式中的 a 的表达式与 SRK 方程,在形式上相同,即 $a = a_c \alpha(T_r, \omega)$ 。

式中的其他常数为

$$\left. \begin{aligned} a_c &\approx 0.45723 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \\ b &\approx 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \end{aligned} \right\} \quad (2-11)$$

$$\alpha^{0.5} = 1 + (0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5}) \quad (2-12)$$

PR 方程的 $Z_c = 0.307$, 比 SRK 方程的 0.333 有了很大的改进。实践表明,在预测液体的摩尔体积方面,PR 方程比 SRK 方程的准确性有明显的提高,但与真实流体相比仍然有差距。

上述讨论的立方型状态方程都有两个参数,而且进行了普遍化处理,只要有纯物质的临界参数和偏心因子,就可以用这些方程描述其 $P-V-T$ 性质。不过二参数立方型状态方程的不足之处是,按式 (2-1) 的条件确定其在临界温度下的常数,只能给出一个固定的 Z_c 。而三参数状态方程如 Harmens - Knapp 和 Patel - Teja 等则能够克服上述缺点。限于篇幅,在此不再一一讨论。

立方型状态方程可以展开成为体积的三次方的形式,其根的情况如下:当 $T = T_c$, $P = P_c$ 时,方程有一个三重实数根,即 V_c ;当 $T < T_c$ 而且压力为相应温度下的饱和蒸汽压时,方程有三个实数根,其中最大的根为饱和气相的体积,最小根为饱和液体的体积,中间的根无意义;当 $T > T_c$ 时,在给定压力下方程有一个实数根和两个虚数根,其实数根为液相的摩尔体积或气相的摩尔体积。

立方型状态方程有很重要的用途,准确地求取其体积根是第一步必须要做的工作,主要方法有图解法、解析法和数值法,下面简要分述之。

(1) 图解法。首先由纯物质的临界参数和偏心因子 (有的方程还需要温度,如 PR 方程) 求出方程常数 a 、 b , 在给定的温度下在 $P-V$ 图上作等温线,按给定的压力作等压线由两线的交点读出摩尔体积的值;

(2) 解析法。若将立方型状态方程表示成如下通式

$$V^3 + kV^2 + mV + n = 0$$

各方程的系数见表 2.1。

表 2.1 部分立方型状态方程(体积三次方的形式)的系数

立方型状态方程	k	m	n
RK	$-\frac{RT}{P}$	$\frac{a}{\sqrt{Tp}} - \frac{bRT}{P} - b^2$	$-\frac{ab}{\sqrt{Tp}}$
SRK	$-\frac{RT}{P}$	$\frac{a}{p} - \frac{bRT}{P} - b^2$	$-\frac{ab}{p}$
PR	$b - \frac{RT}{P}$	$\frac{a}{p} - \frac{2bRT}{P} - 3b^2$	$\left(-\frac{a}{p} + \frac{bRT}{P} + b^2\right)b$

若令 $A = \frac{m}{3} - \left(\frac{k}{3}\right)^3$, $B = \frac{k}{3}\left(A + \frac{m}{6}\right) - \frac{n}{2}$, $C = A^3 + B^2$, 则

当 $C > 0$ 时, 有

$$V_1 = \frac{k}{3} + (\sqrt{C} - b)^{1/3} + (-\sqrt{C} - b)^{1/3}$$

$$V_2 = \frac{k}{3} \left[1 + \left(1 - \frac{3m}{k^2} \right)^{1/2} \right]$$

$$V_3 = \frac{k}{3} \left[1 - \left(1 - \frac{3m}{k^2} \right)^{1/2} \right]$$

当 $C < 0$ 时, 有

$$V_j = \frac{k}{3} + 2(\sqrt{-A}) \cos \left[\frac{\varphi}{3} + 120(j-1) \right] \quad (j=1, 2, 3)$$

式中

$$\varphi = \cos^{-1} \left(\frac{B}{A^{1.5}} \right)$$

当 $C = 0$ 时, 有

$$V_1 = \frac{k}{3} + 2\sqrt{-A}$$

$$V_2 = V_3 = \frac{k}{3} - \sqrt{-A}$$

(3) 数值法。随着方程复杂性的增加, 用解析法求根就会越来越困难, 下面介绍最常用的数值求根方法之一, 即 Newton-Raphson 法。在 T 、 P 和组成给定的条件下, 将立方型状态方程 $P = P(T, V)$ 表示成如下形式

$$f(V) = P(T, V) - P = 0$$

将 $f(V)$ 围绕根的初值 V_0 进行 Taylor 展开

$$f(V) = f(V_0) + (V - V_0)f'(V_0) + \frac{1}{2}(V - V_0)^2 f''(V_0) + \cdots = 0$$

当 V_0 充分接近根时, 取上式的前两项, 得

$$V = V_0 - \frac{f(V_0)}{f'(V_0)}$$

估计根的迭代形式为

$$V_{n+1} = V_n - \frac{f(V_n)}{f'(V_n)}$$