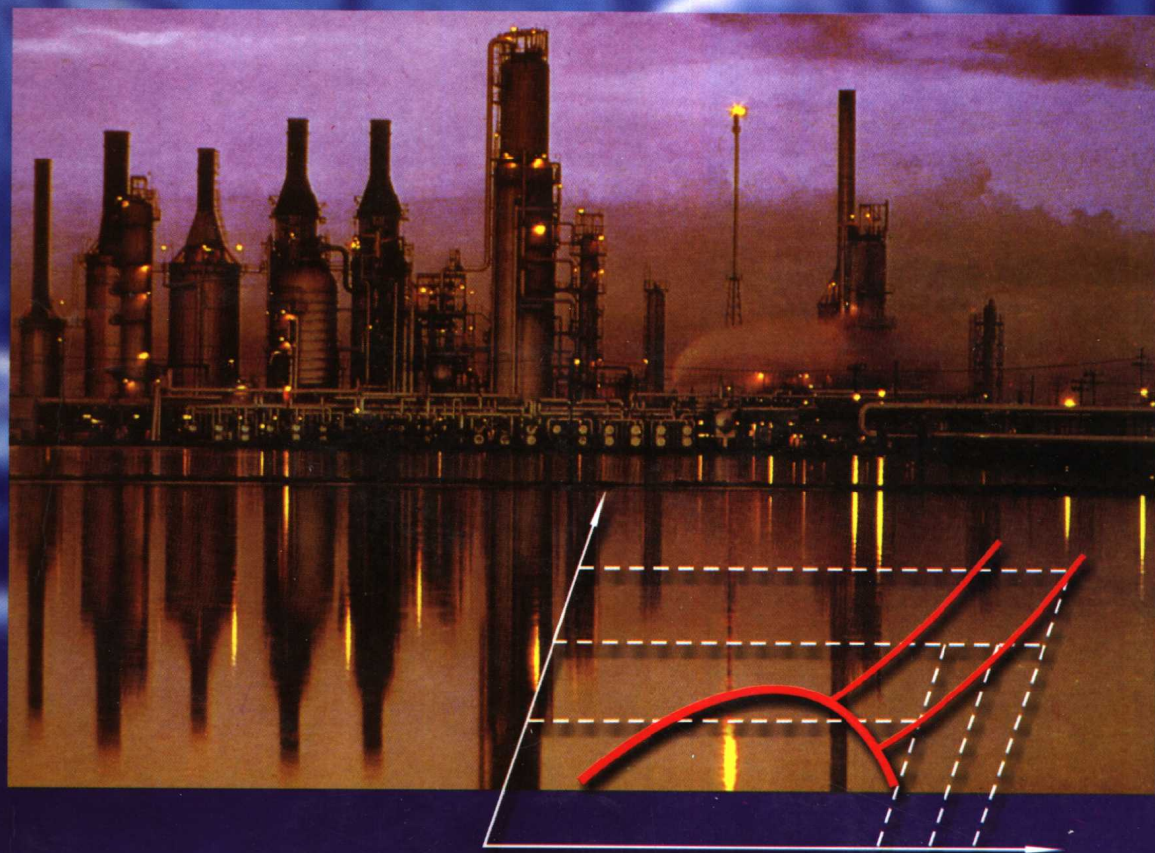


HUAGONG RELIXUE

化工热力学

尹维英 任君合 张长桥 刘国鹏 马华宪 主编



地震出版社

化 工 热 力 学

主 编 尹维英 任君合 张长桥
刘国鹏 马华宪

地 震 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学/尹维英等主编. —北京:地震出版社, 2002. 5

ISBN7-5028-2036-1

I. 化… II. 尹… III. 化工—热力 IV. F830.91

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 010794 号

化工热力学

尹维英 任君合 张长椿 刘国鹏 马华宪 主编

责任编辑:宋炳忠

责任校对:庞娅萍

出版发行:地震出版社

北京民族学院南路 9 号

邮编:100081

发行部:68423031 队 68467993

传真:68423031

门市部:68467991

传真:68467972

总编室:68462709 68423029

传真:68467972

E-mail:seis@ht.rol.cn.net

经销:全国各地新华书店

印刷:山东省泰安市第三印刷厂印刷

版(印)次:2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月第 1 次印刷

开本:787×1092 毫米 1/16

字数:280 千字印张:12 印数:0001—1000

书号:ISBN7-5028-2036-1/O·39(2589)

定价:23.00 元

版权所有 翻印必究

(图书出现印装问题,本社负责调换)

编者的话

化工热力学是化学工程学的一个重要分支,是化工类专业学生的必修课程。为适应目前化工类专业教学的需要,编写了本教科书。学生通过本课程的学习,可系统地掌握化工热力学的基本方法和原理,提高用热力学分析的方法解决化工生产中的实际问题的能力。

本教材参考了国内外近几年来出版的教材,结合我们近十几年来的教学实践及体会,在编排内容上注重理论基础及其在工程上的应用,并且注重了计算机在本课程中的应用。为了更好地掌握本课程的内容,除了在每章的例题之外,还在每章之后附有必要的习题,以便掌握所学内容,提高分析问题和解决问题的能力。

本教材共分七章,参加编写的人员有尹维英、任君合、张长桥、刘国鹏、马华宪,最后由尹维英对全书进行了审阅。

编写中虽经编者再三推敲,力求使本书实用完美,但由于受编写时间和编者水平的限制,肯定还有不少缺点和疏漏之处,敬请读者提出宝贵意见。

编 者

2002 年元月

绪 论

一、化工热力学的研究对象

热力学是一门研究能量、物质和它们之间相互作用规律的科学。自从 19 世纪中叶确立了热力学第一、第二定律的基础以来,热力学已逐步地发展成为严密的、系统性更强的科学。它研究热能和其他形式的能量、它们相互间的转换以及能量与物质特性之间的关系。热力学基本定律具有普遍意义,可以适用于科学技术的各个领域,将热力学的基本理论应用于工程技术的各个领域,则为工程热力学。工程热力学主要研究热能与机械能之间转换规律以及在工程中的应用。用热力学原理处理化学现象和物理化学现象,便产生了化学热力学。

化工热力学是从化学热力学和工程热力学派生出的一门科学。在化学工业的生产和研究中,工程问题和化学问题并存,研究如何运用热力学原理解决化工过程中的这类问题成了化学工程中的一个重要研究课题,便产生了化工热力学。化工热力学的主要任务是从热力学第一定律和第二定律出发,研究化工过程中各种能量的相互转化和有效利用,研究变化过程达到平衡的理论极限、条件和状态。它是化学工程的一个重要组成部分,是化工过程开发、设计和生产的重要理论依据。

二、化工热力学研究的内容

面对真实流体,真实溶液等物质体系,化工热力学研究的内容大体如下:

1. 能量的转换和流动问题

主要内容是计算体系发生特定的状态变化时所需加入或放出的热和功的量、进行能量衡算,或者从过程已知的热和功,预测体系发生的热力学状态变化,这类问题的例子如气体压缩过程、动力循环和制冷循环等。这些过程或循环中热和功的分析和计算是问题的中心。

2. 平衡状态推算

最为常见的问题是预测新的平衡状态。当体系处于某个平衡状态的约束条件发生变化时,必然会出现新的平衡状态。化工热力学的任务之一就是预测在新的条件下达到平衡的那个状态。例如预测两种有一定量的纯液体(初始平衡态—两者被分隔开)混合后(分隔开这一约束条件被取消)的平衡态。计算体

系的自由焓变化,求出混合液中各组分的活度系数,进而求得与混合液体相平衡的汽相组成。这便是多组分相平衡计算。除相平衡外,还可以对化学反应平衡进行预测,推算反应达平衡时的平衡产率。

3. 研究化工过程能量的有效利用

利用热力学基本原理,对化工过程进行热力学分析,通过计算各热力学过程的理想功、损失功、热力学效率,确定能量损失的数量、部位及原因,研究如何合理使用能源,提高效率,减少损耗,最终达到节能的目的。

三、化工热力学的研究方法的特点

化工热力学研究方法可分为经典热力学方法和统计热力学方法。

经典热力学采用宏观的研究方法,把组成物质的大量分子、原子等微粒作为一个整体,用宏观物理量来描述它的状态,以宏观观点研究物质之间的相互作用。这种方法不研究物质内部微观粒子的运动,而是通过对大量宏观现象的直接观察与实验,总结出带有普遍性的规律,即热力学的基本定律。它的一切结论都是以实验数据作为基础,用两个热力学基本定律,通过严密的逻辑推理,对宏观性质进行关联而得到的,因此具有高度普遍性和可靠性。解决工程问题比较方便、容易,这是经典热力学的特点。

统计热力学是从物质内部的微观结构出发,应用力学定律说明分子的运动并用统计的方法研究大量分子杂乱运动的统计平均性质。因此能从物质内部分子运动的微观基本理论来更深刻解释某些客观现象的物理实质。但是统计热力学必须对物质结构采用一些假设的模型,这些假设的模型只是物质实际结构的近似描写,但是应用于复杂的情况困难较大,应用起来有一定的局限性,随着电子计算机的发展与应用,随着人们对物质结构认识不断深入,这种方法在化工热力学的发展过程中起着越来越重要的作用。

本书采用经典热力学研究方法。经典热力学由于不涉及物质的微观结构与变化过程的细节,从而建立起来的热力学宏观理论不能解释现象的本质及其发生的机理,只能计算过程的推动力,不能计算过程的阻力,因而就无法解决变化过程的速率问题,这也是化工热力学的局限性。

目 录

绪 论	(1)
第一章 流体的 P - V - T 关系	(1)
1.1 纯物质的 P - V - T 关系	(1)
1.2 真实气体状态方程	(3)
1.3 真实气体 P - V - T 关系的普遍化计算方法	(11)
1.4 真实气体混合物的 P - V - T 关系	(18)
习 题	(25)
第二章 流体的热力学性质	(26)
2.1 热力学函数间的基本关系	(26)
2.2 理想气体的热力学性质	(27)
2.3 真实气体的热力学性质	(28)
2.4 真实气体混合物的热力学性质	(40)
习 题	(44)
第三章 热力学基本定律及其应用	(45)
3.1 热力学第一定律及其应用	(45)
3.2 热力学第二定律及其应用	(54)
习 题	(66)
第四章 化工过程的热力学分析	(68)
4.1 理想功、损耗功及热力学效率	(68)
4.2 有效能、无效能及有效能效率	(75)
4.3 温熵($85T$ - S)图及其应用	(79)
习 题	(85)
第五章 气体的压缩、动力循环和冷冻	(87)
5.1 气体的压缩	(87)
5.2 蒸汽动力循环的热力学分析	(94)
5.3 冷冻	(101)
习 题	(132)
第六章 流体混合物的热力学性质	(134)
6.1 多元体系的偏摩尔性质	(134)
6.2 化学位及 Gibbs-Duhelm 方程	(137)
6.3 逸度和逸度系数	(139)
6.4 活度和活度系数	(148)
6.5 混合变量	(153)

6.6 过剩性质	(155)
习 题.....	(157)
第七章 相平衡	(159)
7.1 相平衡基础	(159)
7.2 活度系数的计算	(160)
7.3 气液平衡的计算	(164)
习 题.....	(173)
附 录	(175)
一、化工热力学常用表	(175)
二、常用热力学图	(178)
参考文献	(183)

第一章 流体的 P - V - T 关系

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。气体的压力、体积、温度(简称 P - V - T)是物质的最基本的性质。研究流体的 P - V - T 关系,不仅可以根据压力和温度以求得流体的比容或密度,更重要的是可用于流体热力学性质的计算,如内能、焓、熵等,为化工过程的设计、生产和提高操作效率提供基础数据(如流体的热力学性质、汽液平衡数据、化学反应的平衡组成等)、理论和方法。

1.1 纯物质的 P - V - T 关系

均相纯物质的流体,可以分为两类,即液体和气体,然而在临界点附近,二者变得不易区分。测定纯物质流体在不同温度、压力下的摩尔体积,并以压力和摩尔体积为坐标,温度 T 为参数作图,得到图 1-1 所示的纯物质流体的 P - V 图。

图 1-1 中,除拱形曲线 ACB 外,每一条曲线都是在一定温度下测定的,故称为等温线,整个图形为 P - V 图或等温线图。可以看出这个图是由三部分构成的:

(1) 拱形曲线 ACB 的右上部为气相区。这个区内物质完全是气体状态。仅当靠近 BCG 时,气体分子才凝聚成近于液体状态。

(2) 拱形曲线 ACB 左面是液相区。

(3) 在 ACB 曲线以下为气相和液相共存的区域。在曲线 ACB 上,气液两相达到平衡,故 ACB 曲线称为饱和曲线或气液共存线。其中 AC 曲线为饱和液相线, BC 曲线为饱和蒸汽线。温度愈高,等温线在气液两相共存区的水平线段愈短,表示气液两相的差别愈来愈小,在接近 ACB 曲线拱顶时,只有极短的一段水平线。最后到达 C 点时,汽相与液相不能分辨,即汽液相无差别,它们的性质完全一样,水平线段消失。 C 点称为该物质的“临界点”。 C 点所对应的体系的压力、体积和温度分别称为临界压力 P_c 、临界体积 V_c 和临界温度 T_c 。 C 点成为临界等温曲

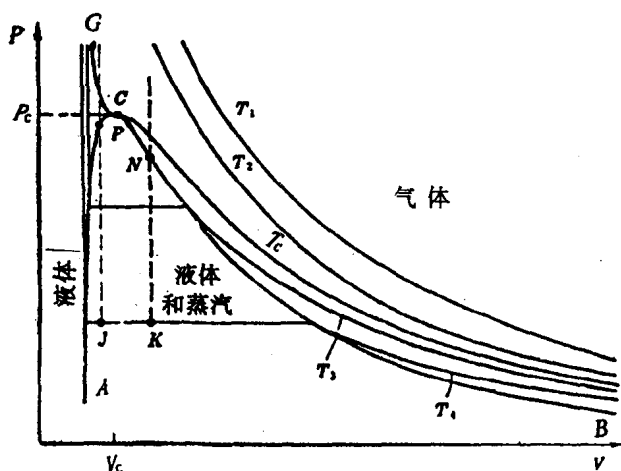


图 1-1 纯物质的 P - V 图

线的拐点,所以在临界点有:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c}=0$$

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

图 1-1 中标记 T_1 和 T_2 的线代表高于临界温度 T_c 的等温线,这些等温线不与相界线相交,曲线十分平滑。小于 T_c 的等温线 T_3, T_4 呈现三个部分。当压力较小时,等温线处于汽相区,体积随压力的增加降低较快,当压力增加到该温度的饱和蒸汽压时,状态点到达 CB 线上,此时汽体开始冷凝,压力不变,为一水平线,当状态点到达 AC 线上,汽体全部冷凝为液体,压力增加,进入液相区,随压力增加,体积减小很慢,等温线很陡,这是因为液体的体积随压力的变化很小的缘故。

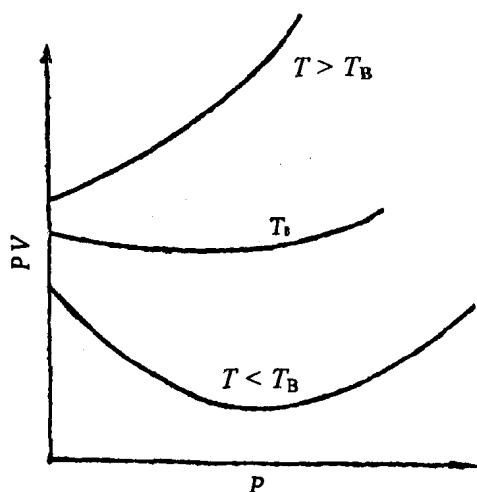


图 1-2 真实气体的 PV - P 图

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 的值随着压力的上升而增加。在零至几个大气压以内,曲线斜率接近于零,几个大气压以外,曲线斜率都是正的,而且随着压力的增高而加大。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,并随着压力的增高而加大。不过有些气体的斜率增加很慢,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,这个负值随压力的增加而减至零,过此点后,曲线的斜率又变为正值。

在气体中,氢和氦的波义尔温度分别为 103K 和 15K,所以在室温下这两种气体 PV - P 的图属于 $T > T_B$ 类型,即 $PV > RT$ 。其他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。

1.2 真实气体状态方程

在状态方程中最简单的是理想气体状态方程：

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

式中 P 和 T 为压力和温度, V 为摩尔体积, R 为通用气体常数。 R 的单位必须与方程中的 P 、 V 、 T 单位相适应。在 SI 单位制中, $R=8.314\text{J/mol}\cdot\text{K}$ 即 $\text{m}^3\cdot\text{Pa/mol}\cdot\text{K}$ 。所谓理想气体是不考虑分子本身占有的体积和分子之间的作用力, 理想气体状态方程对于实际气体仅当压力趋近于零时, 才精确成立, 然而, 实际生产并非都是在低压下进行, 例如: 氢气和氮气合成氨的反应往往要在 $15\sim 30\text{MPa}$ 下进行, 这时分子本身占有体积和分子之间的作用力都不容忽视。如何确定真实流体的 P - V - T 关系, 是实际生产向化工热力学提出的重要课题。几十年来, 科学家们致力于寻求真实气体的状态方程, 研究的方法不外乎从两个方面来修正理想气体状态方程, 一种方法是采用引进常数的方法来修正, 例如, 最早提出的范德华(Van Der Waals)状态方程(1873 年):

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

式中 a 、 b 称为 Van Der Waals 常数, 是两个因物质而异的常数, a 为分子引力的校正项; b 为分子体积的校正项。

另一种方法是保留理想气体状态方程的简单形式, 在其上直接乘以一个校正系数:

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

式中 Z 为压缩因子。

初期的研究者认为, 压缩因子是对比温度 T_r 和对比压力 P_r 的函数。

对比温度 $T_r = T/T_c$ 。

对比压力 $P_r = P/P_c$ 。

式中 P_c 、 T_c 为临界压力和临界温度。

并根据实验数据制得两参数普遍化压缩因子图(图 1-4)。

式(1-2)和式(1-3)较之理想气体状态方程前进了一步, 但使用后发现其精确度仍不够理想。随后又有 R-K 两常数方程、B-W-R 等多常数方程、维里方程及三参数普遍化压缩因子关系出现。下面分别加以讨论。

1.2.1 维里(Virial)方程

由图 1-2 可见, 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(在一定温度时)表示为压力 P 的无穷幂级数。这样表达真实气体的状态方程称为维里方程(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

$$PV = RT(1 + B'P + C'P^2 + \dots) \quad (1-4)$$

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:

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (1-5)$$

式中 B' 、 C' ...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:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (1-6)$$

由于压力易于测量, 故式(1-5)用得较多。在式(1-5)和式(1-6)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, 则式(1-6)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, 式(1-5)右端第二项远大于第三项, 因而可在式(1-5)右端截取两项。

$$Z = 1 + B'P \quad (1-7)$$

在较低压力情况下, 一般真实气体 P - V - T 的计算用式(1-7)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、三项随压力而变化的情况如表 1-1。

表 1-1 273.16K 时的氮的 $\frac{B}{V}$ 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	+0.3

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

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, 维里方程的应用是很有前途的。

1.2.2 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 为立方项, 通常也称为立方型状态方程。在已经提出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), 其表达式为:

$$\left[P + \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \right] (V-b) = RT \quad (1-8)$$

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, 临界等温线的临界点 C 为拐点, 则

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

由式 (1-8) 求偏导, 令其为零, 并在 $P=P_c, V=V_c, T=T_c$ 得

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

将式 (1-8) 乘以 $\frac{V}{RT}$ 经整理后可将 R-K 方程表示成另一种形式:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \left(\frac{A}{B} \right) \frac{h}{1+h} \quad (1-9)$$

式中 Z 为压缩因子, $h = \frac{BP}{Z}$;

$$A = \frac{a}{R^2 T^{5/2}} = 0.42748 \frac{T_c^{5/2}}{P_c T^{5/2}} \text{atm}^{-1};$$

$$B = \frac{b}{RT} = 0.08664 \frac{T_c}{P_c T} \text{atm}^{-1}.$$

变量 A 和 B 是温度的函数, 这种形式的 R-K 方程描述了气体沿等温线变化的 P - V - T 性质, 它的优点是 Z 是 h 的显函数, 因而式 (1-9) 便于计算机计算。计算采用简单迭代法, 先假定一个初值 Z_0 , 算出气体在一定温度与压力下的 h, A, B 的值, 代入式 (1-9), 算出 Z 值。若算出的 Z 值不等于 Z_0 , 取一定的步长计算新的 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。这样的计算机计算框图如图 1-3 所示。

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。

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 方程适用于非极性和弱极性化合物,

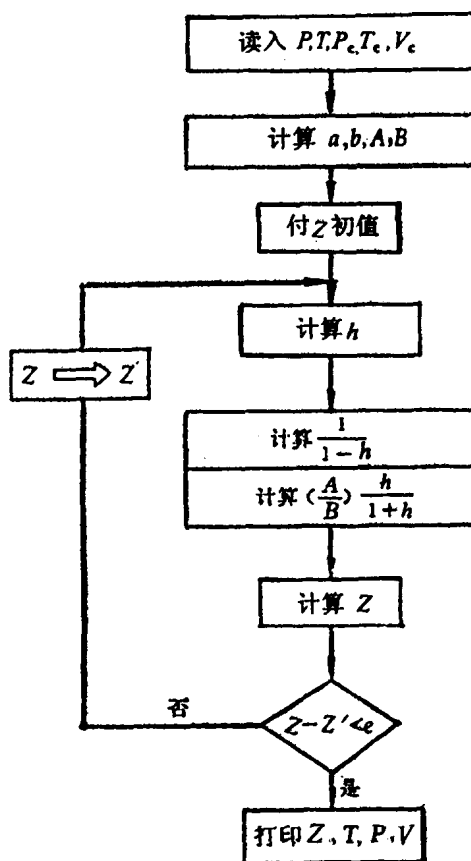


图 1-3 用 R-K 方程计算的电算框图

对多数强极性化合物计算偏差较大。在临界点附近计算的偏差也较大。因此, R-K 方程问世以来, 有不少学者对其进行修正, 以提高其精确度, 或使其适合于各种具体的应用条件。同时也不断地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)应用于饱和液相计算也是适合的等等。

例题 1-1 已知氯甲烷在 60℃ 时的饱和蒸汽压为 1.376MPa, 试用 R-K 方程计算在此条件下饱和蒸汽和饱和液体的摩尔体积。

解: (1) 求饱和蒸汽的摩尔体积:

将式(1-8)乘以 $(V-b)/P$ 可得

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

为了便于迭代, 将上式改写为:

$$V_{i+1} = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(V_i-b)}{T^{0.5}PV_i(V_i+b)} \quad (B)$$

从附表 2 查出氯甲烷的 $T_c = 416.3\text{K}$ $P_c = 6.68\text{MPa}$
用 T_c, P_c 计算两常数 a 和 b ,

$$\begin{aligned} a &= 0.42748 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} = 0.42748 \frac{(8.314 \times 10^3)^2 \times (416.3)^{5/2}}{6.68 \times 10^6} \\ &= 1.56414 \times 10^7 (\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{0.5} / \text{kmol}^2) \\ b &= 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} = 0.08664 \frac{(8.314 \times 10^3) \times 416.3}{6.68 \times 10^6} \\ &= 0.044891 (\text{m}^3 / \text{kmol}) \end{aligned}$$

将有关已知值代入式(B)整理后, 即可求出饱和蒸汽的摩尔体积,

$$V_{i+1} = 2.05783 - \frac{0.622784}{V_i} \left(\frac{V_i - 0.044891}{V_i + 0.044891} \right)$$

将迭代初值 $V_i = V_0 = \frac{RT}{P} = 2.01294 \text{m}^3 / \text{kmol}$ 代入上式, 反复迭代至收敛, 其结果是

$$V = 1.712 \text{m}^3 / \text{kmol}$$

实验值为 $1.636 \text{m}^3 / \text{kmol}$ 。

(2) 求氯甲烷饱和液体的体积:

将式(1-8)写成标准多项式

$$V^3 - \frac{RT}{P}V^2 - (b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{PT^{0.5}})V - \frac{ab}{PT^{0.5}} = 0$$

将其写成迭代式:

$$V_{i+1} = \frac{1}{C} (V_i^3 - \frac{RT}{P}V_i^2 - \frac{ab}{PT^{0.5}}) \quad (C)$$

$$C = b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{PT^{0.5}} \quad (D)$$

将有关的已知值代入式(C)和式(D)整理后, 可求出饱和液体的摩尔体积。

$$V_{i+1} = \frac{V_i^3 - 2.01294V_i^2 - 2.79573 \times 10^{-2}}{-0.53405}$$

将迭代初值 $V_i = V_0 = 0.044891 \text{m}^3 / \text{kmol}$ 代入上式, 反复迭代至收敛, 其结果是

$$V=0.07134\text{m}^3/\text{kmol}$$

实验值为 $0.06037\text{m}^3/\text{kmol}$ 。

例题 1-2 用 R-K 方程计算 0°C 、 101.33MPa 时氮气的压缩因子。

解:查附表 2,氮气的 $T_c=126.2\text{K}$ $P_c=3.39\text{MPa}$

用 T_c 、 P_c 计算 R-K 方程两常数 a 和 b

$$a=0.42748 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} = 0.4278 \frac{(8.314)^2 \times (126.2)^{5/2}}{3.39 \times 10^6} \\ = 1.5595 (\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{0.5} / \text{mol}^2)$$

$$b=0.08664 \frac{RT_c}{P_c} = 0.08664 \frac{(8.314 \times 10^3) \times 126.2}{3.39 \times 10^6} \\ = 2.6816 \times 10^{-5} (\text{m}^3 / \text{mol})$$

用 a 、 b 值计算 A 和 A/B 值:

$$B = \frac{b}{RT} = \frac{2.6816 \times 10^{-5}}{8.314 \times 273.15} = 1.1815 \times 10^{-8} (\text{m}^2 / \text{N})$$

$$\frac{A}{B} = \frac{a}{bRT^{1.5}} = \frac{1.5595}{(2.6816 \times 10^{-5}) \times 8.314 \times (273.15)^{1.5}} = 1.5507$$

将 B 、 A/B 值代入式(1-9)得

$$Z = \frac{1}{1-h} - 1.5507 \left(\frac{h}{1+h} \right) \\ h = \frac{BP}{Z} = \frac{(1.1815 \times 10^{-8}) \times (101.33 \times 10^5)}{Z}$$

迭代求得 $Z=1.9670$, 实验值为 2.0685 。

1.2.3 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的范围内与物质的特性及理论分析研究相符合,因而精确度高,应用范围广,一般均能用于气态,又用于一定密度范围的液态。但因常数多,计算工作极其繁杂,必须借助于电子计算机方能进行。随着电子计算机技术的发展,多常数方程应用于工程计算日益增多。

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. (Benedict-Webb-Rubin) 方程

该方程是 1940 年提出的,是一个八常数方程,对气体和液体都适用,尤其适用于碳氢化合物的计算,简称 B-W-R 方程。其表达式如下:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + (B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{C_0}{RT^3}) \frac{1}{V} + (b - \frac{a}{RT}) \frac{1}{V^2} + (\frac{aa}{RT}) \frac{1}{V^3} \\ + \frac{C}{RT^3} [(1 + \gamma V^{-2}) \frac{1}{V^2}] e^{-\gamma V^{-2}} \quad (1-10)$$

式中 A_0 、 B_0 、 C_0 、 a 、 b 、 c 、 α 、 γ 都是因物质而异的常数。

一些物质的 B-W-R 方程八常数之值列于表 1-2。

2. Martin-Hou(马丁-侯)状态方程

该方程是 1955 年由美国学者 J. J. Martin(马丁)与我国学者侯虞钧共同提出的,是一个十一常数的方程,它应用范围广,精度高,对许多极性物质(如氨和水等)的计算都较为

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 ₀	b	B ₀	c	C ₀	α	γ
	密度 mol · l ⁻¹	温度 K								
甲 烷	2.0	203	4.5	1.85500	3.38004E-3	L ² · mol ⁻²	L ² · mol ⁻³ · K ² · atm	L ² · mol ⁻² · K ² · atm	L ³ · mol ⁻³	L ² · mol ⁻¹
	18.0	473	41.8	4.04000E-2 ^②	—	4.26000E-2	2.54500E+3	2.225700E+4	1.24359E-4	6.0000E-3
	0.75	273	—	1.79894	2.52033E-3	4.54623E-2	3.58780E+3	3.18382E+4	3.30000E-4	1.05000E-2
	12.5	623	—	—	—	—	—	—	—	—
乙 烷	0.5	298	5.5	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	—	—	—	—	—	—	—
丙 烷	1.0	370	2.0	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	—	—	—	—	—	—	—
正丁烷	0.5	423	1.2	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	1.88231	—	—	—	—	—	—
异丁烷	0.5	377	1.0	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	1.93763	—	—	—	—	—	—
正戊烷	0.46	413	2.1	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	4.07480	—	—	—	—	—	—
正庚烷	1.0	548	1.0	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	1.030475E+1	—	—	—	—	—	—
乙 烯	1.0	273	2.1	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	—	—	—	—	—	—	—
丙 烯	0.5	298	2.1	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	—	—	—	—	—	—	—

续表 1-2

气体名称	适用范围				常数						
	蒸气		液体		A ₀	b	B ₀	c	C ₀	α	γ
	密度 mol · l ⁻¹	温度 K	压力 atm	温度 K							
异丁烯	1.0	423	1.0	266	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	—	—	6.509772	7.663E-2	5.030055E-2	1.176418E+6	3.42997E+6	7.001E-4	2.930E-2
	8.1	628	—	—							
氮	0	300	—	—	1.0354029E-1	—	5.164621E-4	1.575329E+2	1.7857089E+5	4.6541779E-5	1.9805156E-2
	2.6	580	—	—							
	—	—	20	310	1.6797763E-5	—	2.8513822E-3	1.7232401E+2	6.0409764E+4	1.0797770E-5	6.6251015E-4
	—	—	800	400							
氮	0.02	103	—	—	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	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	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	—	—	9.60851963E-1	3.58834736E-3	3.5328505E-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,表中常数数值均以浮点式表示,E代表10,E后为10的乘方。