

化工热力学

主 编 王敏炜
副主编 杜 军 罗 美



科学出版社

化工热力学

主 编 王敏炜

副主编 杜 军 罗 美

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是江西省精品课程“化工热力学”的配套建设教材。本书共 8 章,包括:绪论,流体的 p - V - T 性质,流体的热力学性质及计算,流动系统的热力学原理与应用,化工过程热力学分析,溶液热力学基础,流体相平衡,化学反应平衡。

本书可作为高等学校化学工程与工艺专业的本科生教材,也可供从事化学、化工、轻工、材料和热能动力的教师、研究生和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学/王敏炜主编. —北京:科学出版社,2015. 2

ISBN 978-7-03-043521-7

I. ①化… II. ①王… III. ①化工热力学 IV. ①TQ013. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 040350 号

责任编辑:郑祥志 / 责任校对:张小霞

责任印制:徐晓晨 / 封面设计:迷底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 3 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2015 年 3 月第一次印刷 印张:15 3/4

字数:384 000

定价:36.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

在化学工程与工艺及其相关专业中,化工热力学属专业基础课程,既有承上启下的作用,又有其应用广泛的独特之处。化工过程的分析、控制以及化工装置的设计研究都离不开流体的热力学性质和相关的平衡数据,因此,化工热力学日益受到化学工程工作者的重视。随着高等教育改革的不断深化,我们深感现用教材篇幅过长,不适应当前化学工程与工艺及相关专业教学计划的需要。为此,本着少而精的原则(既能够帮助学生理解和深化热力学的基本概念、基本理论和基本方法,又能使学生主动把化工热力学知识运用到化学工程和工艺的设计、研究及控制中),我们对教材的内容作了仔细的推敲和选择,力求能讲清基本概念、基本理论和基本方法,以期达到举一反三的效果,同时适当介绍本学科的最新进展,并通过例题的演算等措施提高本书的实用价值。希望学生通过本课程的学习,能具备有关流体的平衡热力学方面的知识,为后继课程奠定基础。

本书共分8章。第1章是绪论,第2章介绍流体的 p - V - T 性质,这是以后各章的基础。第3、4章是流体的热力学性质及计算、流动系统的热力学原理与应用。第5章是化工过程热力学分析,学生通过学习,能够综合运用热力学定律分析典型热力学过程的能量利用情况。第6、7、8章是溶液热力学基础、流体相平衡、化学反应平衡,这三章是热力学与传质过程、分离过程、反应过程间的联系纽带,为后续学习做准备。

本书第1、5章由王敏炜编写,第2、3、4章由杜军编写,第6、7、8章由罗美编写。由于编者水平有限,虽做了一些努力,但难免有取材不妥、叙述不清之处。希望广大读者多加关心、指正,以便再版时得以修正,使本书更加完善,编者预先致以深切的谢意。

王敏炜 杜 军 罗 美

2014年11月于南昌

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 热力学研究内容和性质	1
1.2 化工热力学与化学工程的关系	1
1.3 化工热力学的作用	2
1.4 名词和定义	2
1.4.1 体系与环境	2
1.4.2 过程与循环	2
1.4.3 平衡状态	3
1.4.4 热力学变量	3
1.4.5 温度与热力学第零定律	3
1.4.6 热与功	3
第 2 章 流体的 p - V - T 性质	4
2.1 纯物质的 p - V - T 相图	4
2.2 流体的状态方程	5
2.2.1 理想气体状态方程	5
2.2.2 立方型状态方程	6
2.2.3 维里方程	11
2.3 对比态原理及其应用	12
2.3.1 对比态原理	12
2.3.2 普遍化状态方程	13
2.3.3 两参数普遍化压缩因子图	14
2.3.4 偏心因子与三参数压缩因子图	16
2.3.5 普遍化第二维里系数关系式	19
2.4 真实气体混合物的 p - V - T 关系	21
2.4.1 阿玛格定律和普遍化压缩因子图联用	21
2.4.2 道尔顿定律和普遍化压缩因子图联用	21
2.4.3 虚拟临界常数法	22
2.4.4 气体混合物的状态方程	23
2.5 液体 p - V - T 关系	24
2.5.1 液体的状态方程	24
2.5.2 普遍化关联式	25
2.5.3 结构加合法	26
习题	27

第3章 流体的热力学性质及计算	29
3.1 纯流体的热力学性质	29
3.1.1 均相流体系统的热力学基本方程	29
3.1.2 点函数间的数学关系式	30
3.1.3 麦克斯韦关系式	30
3.1.4 热力学函数的一阶导数间关系的推导	31
3.2 热力学性质的计算	33
3.2.1 焓	33
3.2.2 熵	34
3.2.3 C_p 和 C_V 的关系式	35
3.3 剩余性质	35
3.3.1 自由焓可作为母函数	35
3.3.2 剩余性质的引入	36
3.3.3 剩余性质和偏离性质的异同	37
3.3.4 用状态方程求剩余性质	38
3.4 气体热力学性质普遍化关联	41
3.4.1 由普遍化压缩因子关系求焓和熵	42
3.4.2 由普遍化维里系数计算焓与熵	44
3.5 液体的焓变和熵变的计算	47
3.6 两相系统	47
3.6.1 克拉贝龙方程	48
3.6.2 蒸汽压估算	49
3.6.3 汽化焓估算	49
习题	51
第4章 流动系统的热力学原理与应用	53
4.1 引言	53
4.2 热力学第一定律	53
4.2.1 封闭系统的热力学第一定律	53
4.2.2 稳定流动系统的热力学第一定律	54
4.3 热力学第二定律和熵平衡	68
4.3.1 热力学第二定律	68
4.3.2 熵及熵增原理	68
4.3.3 封闭系统的熵平衡	69
4.3.4 稳定流动系统的熵平衡	69
4.4 热力学图表及其应用	70
4.4.1 T - S 图的构成和性质	70
4.4.2 焓熵图	75
4.4.3 压焓图	75
4.5 气体的压缩与膨胀	75

4.5.1 气体的压缩	75
4.5.2 气体的膨胀	76
4.6 水蒸气动力循环	78
4.6.1 卡诺循环	79
4.6.2 朗肯循环	80
4.6.3 朗肯循环的改进	83
4.7 制冷	85
4.7.1 制冷原理与逆卡诺循环	86
4.7.2 蒸汽压缩制冷循环	87
4.7.3 吸收式制冷循环	90
4.7.4 制冷工质的选择	91
4.8 热泵	91
习题	92
第5章 化工过程热力学分析	95
5.1 基础理论	95
5.1.1 能量的级别	95
5.1.2 理想功	96
5.1.3 不可逆过程的损耗功 W_L	99
5.2 化工过程的焓分析法	101
5.2.1 焓与焓	101
5.2.2 物理焓 E_{ph} 的计算	105
5.2.3 物质的化学焓 E_{xc}	108
5.2.4 焓平衡方程	109
5.2.5 两种损失与两种效率	110
习题	112
第6章 溶液热力学基础	113
6.1 变组成体系的热力学性质	113
6.1.1 敞开体系的热力学关系式	113
6.1.2 化学位	113
6.1.3 偏摩尔性质	114
6.2 逸度和逸度系数	116
6.2.1 定义	116
6.2.2 纯气体逸度的计算	117
6.2.3 凝聚态物质的逸度	122
6.2.4 混合物中组分逸度的计算	122
6.2.5 温度和压力对逸度的影响	124
6.2.6 混合物逸度与其组分逸度之间的关系(f 与 $f_i^{\wedge}$ 之间的关系)	125
6.3 路易斯-兰德尔规则与标准态	126
6.4 溶液的混合性质变化	127

6.5 活度和活度系数	131
6.6 活度系数与组成的关联	135
6.6.1 非理想溶液的过量自由焓与活度系数	135
6.6.2 活度系数模型	136
6.7 吉布斯-杜亥姆方程	144
习题	146
第7章 流体相平衡	148
7.1 相平衡判据和处理方法	148
7.1.1 相平衡的判据	148
7.1.2 相律	149
7.1.3 相平衡处理方法	150
7.2 汽液平衡	152
7.2.1 热力学关联方程	152
7.2.2 汽液平衡计算类型	154
7.2.3 中、低压下汽液平衡的计算	155
7.2.4 高压下的汽液平衡	161
7.2.5 热力学一致性检验	162
7.3 气液平衡	166
7.3.1 含超临界组分系统的热力学	166
7.3.2 用状态方程法计算气液平衡	170
7.4 液液平衡	171
7.4.1 部分互溶系统的热力学	171
7.4.2 液液平衡计算	173
7.5 基团贡献法估算相平衡	175
习题	177
第8章 化学反应平衡	180
8.1 化学计量学和反应进度	180
8.2 均相化学反应平衡	183
8.2.1 化学反应平衡的判据和约束条件	183
8.2.2 化学反应平衡常数与温度的关系	184
8.2.3 化学反应平衡计算	186
8.2.4 影响化学平衡组成的因素	190
8.3 非均相化学反应平衡	195
8.3.1 化学反应系统的相律	195
8.3.2 不考虑相平衡的非均相化学反应	196
8.3.3 考虑相平衡的非均相化学反应	197
习题	199
主要参考文献	201
附录	202

附录 1	临界常数和偏心因子	202
附录 2	理想气体热容	204
附录 3	水蒸气热力学性质(水蒸气表)	205
附录 4	一些物质的热力学函数	221
附录 5	龟山-吉田环境模型的元素化学焓	226
附录 6	主要的无机和有机化合物的摩尔标准化学为焓 $E_{xc}^{\ominus}$ 以及温度修正系数 $\xi(E_{xc}^{\ominus}$ 用龟山-吉田环境模型计算)	227
附录 7	流体的普遍化数据	228
附录 8	单位换算表	240

第 1 章 绪 论

1.1 热力学研究内容和性质

热力学究竟研究什么,这是要解决的第一个问题。从字面上看:热力学是研究热和力之间的关系,即研究热能和机械能相互转换的科学。实际上它的内容不局限于此,完整地说:热力学是研究自然界各种形式能量之间相互转换的规律,以及这种转换对物质性质影响的一门科学。热力学可应用于化学、物理、工程多方面,将其应用于化学工业领域便形成化工热力学。

热力学不管应用于何领域,它所依据的基本原理都是热力学三大定律:

热力学第一定律 关于能量转化和守恒;

热力学第二定律 关于热机效率;

热力学第零定律(热平衡定律) 关于温度的定性定义。

这些定律是根据无数的实验结果及观察所得的现象归纳出来的结论,具有很高的真实可靠性。至今没有一个实验结果违反这些定律。

热力学有两种不同的研究方法:宏观的和微观的。

宏观的——经典热力学。它不考虑物质内部微观粒子结构和运动规律,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,其优点是:可由物系的一些物化性质来计算另一些物化性质,且计算结果较准确。由于其不研究物质的结构,不考虑过程的机理,因此在许多问题上知其然,却不知其所以然,只能算得热力学函数的相对值。

微观的——统计热力学。通过分子运动理论及微观结构的研究,计算出分子的平均统计性质,可以算出状态函数的绝对值,但技术上处理起来比较复杂。

1.2 化工热力学与化学工程的关系

化工生产过程中要解决的有两类性质不同的问题:第一类是过程进行的可能限度,即平衡问题;第二类是过程趋向于平衡所需的时间,即系统达到平衡的速率。因为过程进行的速率一般取决于过程的推动力和阻力的相对大小,利用热力学理论固然可以推算出在一定条件下的推动力,但是其他关于决定反应速率的问题、决定平衡是否将在合理的时间到达的问题,是化学动力学的课题。总的来说,化学工程包括了化工热力学,化工热力学是化学工程的理论基础。例如,化工原理(又称单元操作),其中很多知识是以热力学为基础的,因为要涉及平衡问题;又如,反应工程,若不懂热力学,就不知道设计反应器,因为它与平衡有关,即与过程的限度有关。此外,传递现象(传质、传热、传动)也离不开热力学。传递的结果是达到平衡状态,而平衡问题是经典热力学的主要内容,因此也称平衡热力学。

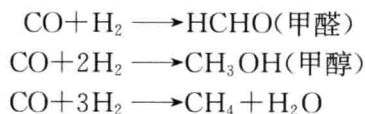
1.3 化工热力学的作用

化工热力学是一门定性的学科,更是一门定量的学科。在定性方面,可以指导改进工艺参数,指引温度、压力宜高还是宜低,物料配比宜多还是宜少,反应或分离是否可能。在化工计算或设计中,主要可分为物料衡算、热量衡算和设备计算,在这些计算中,化工热力学方法是定量计算不可缺少的。物料衡算就是要确定物料量及组成,而化学平衡和相平衡都是确定组成的化工热力学方法,尤其是许多分离操作,必须由相平衡计算确定量和组成。在热量衡算中,为确定换热器及反应器的热负荷,需要不同温度、压力下的焓变,同温、同压下真实流体与理想气体的焓变,有化学反应时还要计算反应热。在冷冻操作中,也是由热力学计算并决定热功转换关系。在设备计算中,反应器体积计算离不开流体的 p - V - T 关系,热负荷是计算换热器尺寸的决定因素之一,而各种分离操作的设备计算也离不开相平衡计算。总之,化工热力学是化学工程和化学工艺的基石之一,离开化工热力学就没有定量的化学工程和现代的化学工艺。化学工业要发展,需要克服化学品对环境的制约,在解决此难题时,化工热力学也将起到重大作用。

化工热力学是化学工业中研究问题、解决问题的一个很有用的工具,但也有局限:

(1) 不能给出过程或变化的速率,只能指出变化的方向和限度,给出推动力,但实际过程中,有时虽然推动力很大,但可能进行得很慢,甚至观察不到,此时需要依靠催化剂。如果没有推动力,过程就不能进行。

(2) 热力学本身不可能在一系列可能的变化中分辨出哪一个最容易进行。例如:



从 600K 、 100atm ^① 下算出的平衡常数 K_a 可以看出,主要反应是甲烷化过程,但当选择适当的催化剂之后,可使其中某一反应为主,其他反应受到抑制,此为化学动力学研究的问题。

(3) 热力学计算中往往需要做一些假设和简化,故得出的结果是近似的、经验的。热力学本身只能说是“经验科学”,做经验判断。但这丝毫不影响它在化学工程中的应用。

1.4 名词和定义

1.4.1 体系与环境

在对一个现象或一个过程进行热力学分析时,为了明确讨论的对象,常将讨论涉及的一部分物质(或空间)从其余物质(或空间)中划分出来(这种划分可以按实际的边界,也可以是假想的),其划分出来的部分称为体系,其余部分称为环境。

根据体系与环境的相互关系,热力学体系可分为:孤立体系(隔离体系)、封闭体系和敞开体系。

1.4.2 过程与循环

过程是指体系自一平衡态向另一平衡态的转换。按可逆程度,可分为可逆过程和不可逆

^① atm 为非法定单位, $1\text{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

过程;按过程中各种状态参数的变化规律,可分为等温过程、等压过程、等容过程、绝热过程等。

体系经过一系列的状态变化过程后,最后又回到最初状态,则这整个的变化称为循环或循环过程。

1.4.3 平衡状态

在没有外界影响的条件下,如果体系的宏观状态不随时间而变化,则体系所处状态称为平衡状态。

1.4.4 热力学变量

热力学变量可分为两类:

(1) 强度性质。这类性质的数值不随物质的总量而变,仅取决于物质本身的特性,如温度、压力等。

(2) 广度性质。这类性质的数值与物质的数量成正比,如体积、质量等。单位数量的广度性质也是一种强度性质。

1.4.5 温度与热力学第零定律

温度是表征物体冷热的程度。要正确、定量地表示出物体的温度,必须对温度作出严格、科学的定义。温度概念的建立以及温度的定量测量都是以热平衡现象为基础的。

通过实验观察得知:当两个物体同时与第三个物体处于热平衡时,则这两个物体彼此之间也必然处于热平衡,这是热平衡定律,也称热力学第零定律。

根据热力学第零定律,处于同一热平衡状态的所有体系必定有某一宏观特性是彼此相同的。描述此宏观特性的参数称为温度。当然,这样的温度定义是定性的、不完全的。一个完全的温度定义还包括温度数值的表示法——温标。

国际单位制采用热力学温标 $T(\text{K})$ 。热力学温标指定水的三相点为 273.15K 。此外,还有摄氏温标 $t(^{\circ}\text{C})$ 、华氏温标 $t(^{\circ}\text{F})$ 与兰氏温标 $T(^{\circ}\text{R})$,其换算关系为

$$t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$$

$$t(^{\circ}\text{C}) = \frac{5}{9}[t(^{\circ}\text{F}) - 32]$$

$$t(^{\circ}\text{F}) = T(^{\circ}\text{R}) - 459.67$$

1.4.6 热与功

热是通过体系的边界,体系与环境(或体系与体系)之间依靠温差而传递的能量。

功是由于温差以外的位差所引起的体系与环境之间传递的能量。

从定义中可知:

(1) 热和功都是传递的能量,只有在过程中才能显示出。

(2) 两者都不是体系的状态函数,其数值与过程的途径有关。

第2章 流体的 p - V - T 性质

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 、热力学能 U 、焓 H 、熵 S 、亥姆霍兹函数 A 和吉布斯函数 G 等通称为流体的热力学性质。其中压力、温度和体积的数据是可以直接测量的,其余性质的数据是不能直接测量的。研究流体的 p - V - T 性质的目的在于揭示流体平衡时压力、温度、体积、组成之间以及它们与其他热力学性质之间相互关系的规律。

2.1 纯物质的 p - V - T 相图

三维立体图 2-1 是纯物质的 p - V - T 关系图。三维曲面上的“固”、“液”和“气”分别代表固体、液体和气体的单相区;“固-汽”、“固-液”和“液-汽”分别表示固汽、固液和液汽平衡共存的两相区。

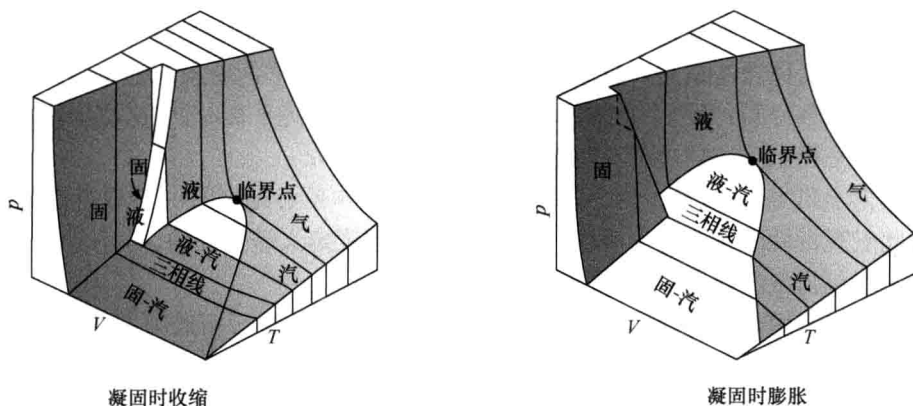


图 2-1 纯物质的 p - V - T 关系

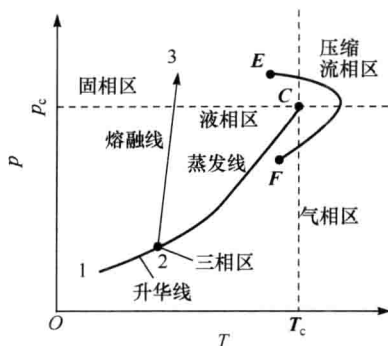
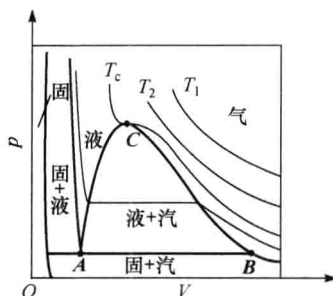
图 2-2 为纯物质凝固时收缩的 p - V - T 相图在 p - T 上的投影图。该图中升华线、蒸发线、熔融线分别表示固汽、液汽、固液平衡关系。此图只显示了相的边界,而没有表达出体系的比容性质。图 2-3 为纯物质凝固时收缩的 p - V - T 相图在 p - V 上的投影图。其中 CA 为饱和液体线, CB 为饱和蒸汽线, C 点为等温线的拐点,在此点的状态是气相和液相不能分辨,它们的性质(主要是密度)完全一样, C 点称为临界点,临界点的 T_c 、 p_c 、 V_c 分别称为临界温度、临界压力、临界比容,其值因物质而异。

从图 2-3 上可看出,临界等温线在临界点的斜率和曲率都等于零,数学上可表达为

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

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

根据上述两式,由流体的状态方程可以计算临界状态下的压力、体积和温度。

图 2-2 纯物质的 p - T 图图 2-3 纯物质的 p - V 图

2.2 流体的状态方程

在单相区,如图 2-3 所示的气相区,关联 p - V - T 数学关系式是存在的。由相律可知,一定量纯态流体 p 、 V 、 T 三者中任意两个指定后,就确定了其状态。其函数方程称为状态方程,即

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

状态方程 $f(p, V, T) = 0$ 就是用来关联平衡状态下流体的压力、体积和温度之间的关系。至今,文献中已发表的状态方程有 150 多种,这些方程大体可分为三类,即理论式、经验式和半经验式。

2.2.1 理想气体状态方程

1. 理想气体方程

理想气体方程数学表达式:

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad pV_m = RT \quad (2-4)$$

式中, p 和 T 分别为压力和温度; V_m 为摩尔体积; R 为摩尔气体常量(其单位必须与 p - V - T 的单位相适应)。

理想气体是一个抽象的概念,它是以下述两点假设为前提:

- (1) 分子间没有相互作用力。
- (2) 分子的体积忽略不计,分子之间的碰撞和分子与器壁的碰撞是完全弹性的。

真实气体只有在低压和较高温度下才可近似地看成理想气体。

2. 理想气体混合物

理想气体混合物的特点是:每种气体分子不受其他分子存在的影响。其具有下列重要性质:

(1) 分压定律:

$$p_i = px_i \quad (2-5)$$

说明在理想气体混合物中,任一组分 i 的分压等于混合气体的总压力乘以该气体的摩尔分数。

(2) 分体积定律:

$$V_i = Vx_i \quad (2-6)$$

说明在理想气体混合物中,任一组分 i 的分体积等于混合气体的总体积乘以该气体的摩尔分

数。式中, V_i 为总压力 p 下 i 组分的分体积。

$$\frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} = x_i \quad (2-7)$$

由式(2-7)可知,对于理想气体混合物,任一组分 i 的压力分数、体积分数和摩尔分数的数值相等。

例 2-1 试计算在温度 $T=328\text{K}$ 、总压力 $p=0.986\text{atm}$ 和相对湿度 $\varphi=70\%$ 时的湿空气的重度。已知在标准状态下干空气的重度 $\bar{\gamma}_0=1.293\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

解 湿空气的重度由 1m^3 空气中所含干空气质量和水蒸气质量之和来表示,即

$$\bar{\gamma}_w = \bar{\gamma}_d + \bar{\gamma}_v$$

在 55°C 时,查得 $p_{\text{H}_2\text{O}}^s=0.1554\text{atm}$,所以湿空气中有

$$p_{\text{H}_2\text{O}}=0.7\times 0.1554=0.109(\text{atm})$$

又 $p=p_d+p_{\text{H}_2\text{O}}=0.986\text{atm}$,所以

$$p_d=0.986-0.109=0.877(\text{atm})$$

由 $pV=\frac{m}{M}RT$ 得

$$\bar{M}_d = \frac{\bar{\gamma}_0}{p} RT = 1.293 \times 0.082 \times 273 / 1 = 28.9 (\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1})$$

对于空气

$$p_d V = \frac{m_d}{\bar{M}_d} RT \quad \bar{\gamma}_0 = \frac{p_d \bar{M}_d}{RT}$$

水蒸气

$$p_{\text{H}_2\text{O}} V = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\bar{M}_{\text{H}_2\text{O}}} RT \quad \bar{\gamma}_v = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \bar{M}_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}$$

所以

$$\bar{\gamma}_w = \frac{p_d \bar{M}_d + p_{\text{H}_2\text{O}} \bar{M}_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} = \frac{0.877 \times 28.9 + 0.129 \times 18}{0.082 \times 328} = 1.02 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

2.2.2 立方型状态方程

如果一个状态方程能够描述液体和蒸汽的 p - V - T 行为,则它必须能够包含宽广的温度和压力范围。然而,它不能过分复杂以免导致应用时数值或分析上的困难。适用于多种用途的以摩尔体积三次方表示的多项式方程在通用性和简单性之间提供了一种折中方案。事实上,立方型状态方程最简单的方程能够表现液体和蒸汽二者的行为。

1. 范德华方程

范德华(van der Waals)在 1873 年首先提出了第一个有实用意义的状态方程:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad (2-8)$$

或

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2-9)$$

式中, a 、 b 为各种物质的特性常数。

式(2-8)与理想气体方程相比,对压力加了一项 $\frac{a}{V^2}$,这是由于分子之间的吸引力减小了分子的动能,故引入压力的校正项 $\frac{a}{V^2}$,有时称为内压或内聚压,它使实际压力低于理想气体的压

力。引入体积的校正项 b , 是因为气体所占有空间的一部分被分子本身占有, 所以分子运动的“自由空间”不等于气体所占有的空间, 它使实际体积大于理想气体体积。

利用等温线通过临界点的斜率等于零, 而临界点又是拐点这一事实, 在该点

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

使用上式, 求出 a 、 b 和临界常数之间的关系为

$$a = \frac{27R^2 T_c^{2.5}}{64p_c} \quad (2-10)$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (2-11)$$

范德华方程是最简单、最重要的体积三次状态方程, 此方程是既能代表液体性质、又能代表蒸汽性质的最低幂次方程。

但此方程由于误差较大, 应用范围有限, 目前已很少使用。但它形式简单, 物理意义也较清楚, 是一个半经验半理论式, 后来的许多立方型状态方程都是在其基础上发展起来的。

2. R-K 方程

该方程于 1949 年提出^①, 应用简便, 和其他两个常数的方程相比, 有足够的精度, 在工程计算中广泛使用, 受到相当的重视, 其表达形式为

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad (2-12)$$

式中, 常数 a 和 b 为各种物质所固有的数值, 两个常数最好直接从实验数据用最小二乘法拟合求得, 但在缺乏这些数据时, 仍可根据临界点参数的数据来确定:

$$a = \frac{0.42748R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \quad (2-13)$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{p_c} \quad (2-14)$$

式(2-12)乘以 V/RT 经整理后, 就可以把 R-K 方程表示为另一种形式:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (2-15)$$

$$h = \frac{b}{V} = \frac{Bp}{Z} \quad (2-16)$$

式中, $B=b/RT$; $A/B=a/(bRT^{1.5})$ 。

变量 A 和 B 是温度的函数, 这种形式的 R-K 方程描述了气体沿着等温线变化的 p - V - T 性质, 它的优点是 Z 及 h 为显函数, 因而容易以迭代法解出 V 。迭代法适用于计算机的计算, 因而式(2-15)、式(2-16)是 R-K 方程的一种好的形式。这个计算方法的第一步是假设一个 Z 值, 如 $Z=1$, 按式(2-15)计算出 h 值。把此 h 值代入式(2-16)得到一个新的 Z 值。然后再用此新的 Z 值按照式(2-15)计算出又一个新的 h 值。这样, 循此程序进行直到新的 h 和 Z 值在容许的误差范围之内。

^① Redlich O, Kwong J N S. Chem Rev, 1949, 44: 223。

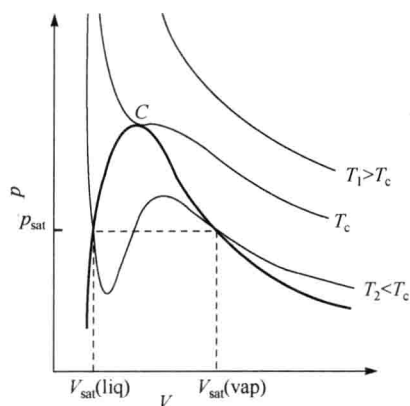


图 2-4 立方型方程的等温线

必须看到,此状态方程是 V 的三次方,如图 2-4 所示,因此在不同的 T 、 p 时,可以有三种解释:

(1) 在 $T > T_c$ 、 p 下, V 有一个实根,两个虚根,与水平线只有一个交点,在高温时发生,这时物质为气体状态。

(2) 在确定的 $T = T_c$ 、 $p = p_c$ 下, V 有三个重根,即 $V = V_c$,在临界点上,与水平线有三个重合的交点。

(3) 当 $T < T_c$ 、 $p < p_c$ 时, V 有三个不同的实根,在低温时发生,在两相区内,最大的为气相根,即饱和蒸汽的比容积,最小的为液相根,即饱和液体的比容积,中间的根没有物理意义。

将不同 T 、 p 下的气相根和液相根分别连接起来,便得到饱和蒸汽线和液体线,它们的交点即为临界点。

例 2-2 1kmol CO_2 气体, $t = 100^\circ\text{C}$, $p = 50\text{atm}$, 求 V 。实测值为 513L。

解 查表得 CO_2 的 $p_c = 72.9\text{atm}$, $T_c = 304.2\text{K}$, 则

$$\frac{A}{B} = \frac{0.42748R^2 T_c^{2.5}}{0.08664RT_c RT_c^{1.5}} = 3.6347$$

$$\frac{bp}{RT} = \frac{0.08664T_c p}{p_c T} = 0.08664 \times 0.6858 \div 1.226 = 0.04846$$

试差式:

$$Z = \frac{1}{1-h} - 3.6347 \left(\frac{h}{1+h} \right)$$

$$h = \frac{0.04846}{Z}$$

$Z(\text{假设})$	h	$Z(\text{计算})$
1	0.04846	0.8823
0.8823	0.05489	0.8690
0.8690	0.05577	0.8671
0.8671	0.05589	0.8668
0.8668	0.05590	0.8668

所以

$$Z = 0.8668 \quad V = \frac{ZnRT}{p} = 530.56\text{L}$$

$$\text{误差} = \frac{530.56 - 513}{530.56} = 3.3\%$$

3. SRK 方程

R-K 方程较范德华方程有很大的进步,由 R-K 方程所得物质的 p - V - T 关系与实验结果很接近。但对某些气体(极性、氢键气体),其计算结果与实验值仍有相当差距,为了提高该方程的计算精度,许多学者提出两种不同的处理方法。

第一,希望引进新的参数来提高精度,但降低了原方程的简明性和易算性。

第二,常数 $\Omega_a = 0.42748$ 、 $\Omega_b = 0.08664$ 在 R-K 方程初提出时认为这是两个通用常数,实际上并不如此,它们不但随物质的性质而异,而且还是温度的函数,因此 a 、 b 也必然是温度的