

**Mc
Graw
Hill** Education

气液物性 估算手册

The Properties of
GASES AND LIQUIDS

【原著第5版】
【FIFTH EDITION】

B. E. 波林 (Bruce E. Poling)
[美] J. M. 普劳斯尼茨 (John M. Prausnitz) 著
J. P. 奥康奈尔 (John P. O'Connell)

赵红玲 王凤坤 陈圣坤 等译

吴江涛 审定



化学工业出版社

气液物性 估算手册

The Properties of
GASES AND LIQUIDS

【原著第5版】
【FIFTH EDITION】

B. E. 波林 (Bruce E. Poling)

[美] J. M. 普劳斯尼茨 (John M. Prausnitz) 著

J. P. 奥康奈尔 (John P. O'Connell)

赵红玲 王凤坤 陈圣坤 徐智渊 张可 褚英杰 等译

吴江涛 审定



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

气液物性估算手册:第5版/[美]波林(Poling, B. E.), 普劳斯尼茨(Prausnitz, J. M.), 奥康奈尔(O'Connell, J. P.)著;赵红玲等译. —北京:化学工业出版社, 2005.12

书名原文: The Properties of Gases and Liquids

ISBN 7-5025-7963-X

I. 气… II. ①波…②普…③奥…④赵… III. ①气体-物理性质-化工计算-手册②液体-物理性质-化工计算-手册 IV. TQ015-62

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第004758号

Bruce E. Poling, John M. Prausnitz and John P. O'Connell

The Properties of Gases and Liquids, Fifth Edition

ISBN 0-07-011682-2

Copyright©2001 by The McGraw-Hill Companies, Inc.

Original language published by The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved. No part of this publication may be reproduced or distributed by any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written permission of the publisher.

Simplified Chinese translation edition jointly published by McGraw-Hill Education (Asia) Co. and Chemical Industry Press.

本书中文简体字翻译版由化学工业出版社和美国麦格劳-希尔教育(亚洲)出版公司合作出版。未经出版者预先书面许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

本书封面贴有 McGraw-Hill 公司防伪标签,无标签者不得销售。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2004-4906

气液物性估算手册

(原著第5版)

[美] B. E. 波林 J. M. 普劳斯尼茨 J. P. 奥康奈尔 著
赵红玲 王凤坤 陈圣坤 徐智渊 张可 褚英杰 等译

吴江涛 审定

责任编辑:戴燕红

文字编辑:林媛

责任校对:吴静

封面设计:关飞

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 36 $\frac{3}{4}$ 字数 925 千字

2006年3月第1版 2006年3月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-7963-X

定价:98.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书主要对纯组分的临界性质及其他性质、纯组分和混合物的压力-体积-温度关系及热力学性质、蒸气压和汽化焓、黏度、导热系数、扩散系数、表面张力以及相平衡等性质的推算方法进行了详细的讨论，并针对不同用途和物质种类推荐了相应的方法，同时也指明了限定条件及误差范围。书中的讨论涉及了大量的常用物质，覆盖面很广，可以满足许多学科研究人员的要求。

本书可供化工、能源、环保、航空等领域的工程技术人员参考，也可作为化学工程专业师生的参考书。

译者前言

气体与液体性质数据广泛用于化工、能源、动力、环保、航空、国防等现代工业，因此气体与液体性质可靠数据的测量和积累至关重要，但在不具备实验数据时，工程师们仍需各种估算方法来估算气体和液体的性质。本书的主要目的，就是为需要流体性质数据的研究人员提供各种估算的方法。

《气液物性估算手册》(英文版)从1956年出版至今已至第5版，是化工领域非常有影响的著作之一。本书主要对纯组分的临界性质及其他性质、纯组分和混合物的 pVT 性质及热力学性质、蒸气压、相变焓、标准生成焓、标准吉布斯能、热容、表面张力、黏度、导热系数、扩散系数以及相平衡等性质的推算方法进行了详细的讨论，并针对不同用途和物质种类推荐了相应的方法，同时也指明了限定条件及误差范围，为有关的科研和工程人员提供了很大的便利。同时，书中的讨论涉及了大量的常用物质，覆盖面很广，可以满足许多相关学科研究人员的要求。

自20世纪50年代末以来，西安交通大学热物理性质研究小组一直致力于流体的各种热物理性质研究。其中《气液物性估算手册》(英文版)一直作为课题组研究生的教材和主要参考书之一。第5版于2001年出版以后，课题组就选择新版作为研究生课程“流体热物性推算”的教材。在使用一段时间后，考虑为让更多的国内科技人员可以更方便地使用本书，课题组在化学工业出版社的支持下，将此书翻译成了中文。

本书翻译和校对工作由课题组的多名成员完成：前言、第1章、第2章由赵红玲译，薛征欣校；第3章由苗展丽、赵红玲译，王晓坡校；第4章由赵红玲译，肖宁校；第5章由褚英杰、杨均勇译，肖宁校；第6章由赵红玲译，孟现阳、王晓坡校；第7章由陈圣坤译，薛征欣、韩钧校；第8章由赵红玲译，韩钧、薛征欣等校；第9章由毕胜山、肖宁、徐智渊译，王晓坡、孟现阳校；第10章由张可译，王玉刚、宋琳丰校；第11章由王凤坤译，尹建国、孟现阳校；第12章由王凤坤译，尹建国、王晓坡校；附录由赵红玲译，潘江校。在全书翻译完成后，由吴江涛副教授对全书统一进行了审定。课题组张加军、陈欣、郑平军、郑惠凤、黄利、唐志军、谢冰川、杨爱贤、钟兴福等其他成员也都参与了校对工作，在此表示感谢。

值得说明和感谢的是，在本书的翻译过程中，一开始就得到了原书的两位作者——伯克利加州大学 John M. Prausnitz 教授和托莱多大学 Bruce E. Poling 教授的热情帮助和大力支持。尤其是 John M. Prausnitz 教授，他是美国科学院、工程院以及美国科学艺术研究院三院院士，是国际上久副盛名的化学家，在百忙之余，还为本书的中文版写了序，在此表示诚挚的感谢。

由于译者水平有限，错误在所难免，敬请读者指正，以期改进。



西安交通大学原副校长，教授，博士生导师

国家“973”项目首席科学家

高等学校工程热物理研究会副理事长

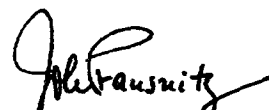
2005年8月于西安交通大学

Preface to the Chinese translation of the fifth edition of “Properties of Gases and Liquids”

For design of chemical plants and for conception of new chemical processes, chemical engineers require quantitative information for the physical properties of chemical reactants and products and of other substances (usually fluids) that enter the manufacturing process. In some fortunate cases, experimental data are available for the desired thermodynamic and transport properties but more often, the necessary experimental information has not been measured, or has not been published, or holds only for a limited range of temperature, pressure and composition, possibly remote from those of interest. While it would be desirable to make the required experimental measurements, it is usually not possible to do so because of expense and time constraints. Therefore, chemical engineers find it necessary to estimate physical properties from some pertinent correlations. The purpose of this book is to help chemical engineers toward making the estimates that they need.

The first edition of this book appeared nearly 50 years ago. It has been revised again and again; the most recent revision, the fifth edition, was published in 2001. I am grateful to my coauthors, Professor Bruce E. Poling and Professor John P. O'Connell, for their extensive work in preparing the fifth edition with me.

In addition, together with my coauthors, I am grateful to research group of fluid properties in Xi'an Jiaotong University for having performed the painstaking work of translating our book into Chinese. We welcome this translation not only because it makes our work more easily accessible to our Chinese colleagues, but also because we are hopeful that the two versions of our book, one for the West and one for the East, will contribute to cooperation and collegiality amongst chemical engineers all over the world.


John M. Prausnitz
Berkeley, California
July 2005

前 言

对于工业过程设计而言,关于材料性质的可靠的数据是必不可少的。尽管近年来已经收集和关联了大量数据,但是由于技术向新领域的不断快速扩展,在供需之间始终存在很大的差距。工程师们仍需依赖于常识、经验以及各种方法来估算物理性质。

本书对气体和液体一些性质的估算方法进行了评述,这些性质包括:纯组分的临界性质及其他性质、纯组分和混合物的 pVT 性质及热力学性质、蒸气压、相变焓、标准生成焓、标准吉布斯生成能、热容、表面张力、黏度、热导率、扩散系数以及相平衡。大多数情况下,把性质的估算值与实验值进行了比较,以证明其可靠性。大多数的方法均用实例予以说明。

本书阐述的仅限于作者认为最为有效和实用的那些方法。如有可能,我们对估算每种性质的最佳方法以及外推或内插现有数据的最可靠技术提出了建议。

虽然本书的意图主要是服务于实践工程师,特别是过程工程师或化学工程师,但对涉及气体和液体的其他工程技术人员和科学家也具有参考价值。

本书的第1版于1958年问世,于1966年再版,1977年出版第3版,1987年出版第4版。在某种意义上,每个版本都是一本新书,因为每年都会提出大量的估算方法;而且经过大约10年的时间间隔,许多原有的方法会被更精确的或更通用的方法修正或取代。大多数的估算方法在很大程度上依靠经验,而更好的也就是说最可靠的估算方法却常常是有理论基础的。本书对部分估算方法的理论基础给予了说明。

本版和以前的版本之间存在以下明显的不同:

1. 第2章收入了若干新的扩展基团贡献法,并在用量子力学方法得到的特征因子(descriptor)基础上对这些方法进行了讨论和比较。并对附录A中收录有数据的200多种物质给出了直接比较。

2. 第3章收入了若干新方法,包括用于计算理想气体生成性质和热容的最新 Benson-Method 表。并对附录A中收录有数据的100多种物质给出了直接比较。

3. 第4章给出了现有纯组分状态方程的多种模型(特别是立方型模型)的完整的关系式。并用新的章节讨论了近临界问题和超高压系统问题。由于 Lee-Kesler 对比状态表易于得到,本书不再予以收录。

4. 第5章给出了现有混合物状态方程的多种模型(特别是立方型模型)的完整的关系式。并用新的章节探讨了状态方程参数的最新混合法则,并考虑了不一致性问题。

5. 第6章对由立方型状态方程关系式计算的热力学性质重新进行了说明。并用新的章节讨论了实际气体和液体的热容。考虑到 Lee-Kesler 对比状态表易于得到,本书不再予以收录。

6. 第7章重点介绍了可成功描述蒸气压的一种 Wagner 方程形式和实用的 Majer 和 Svobod 汽化焓表,同时增加了对熔化焓的讨论。

7. 对第8章进行了扩展,加进了对含固体系统的讨论,对 Eckert 等人提出的无限稀释溶液活度系数新关联式进行了讨论,此外还介绍了一些高压汽-液相平衡新方法,包括那些

基于 Wong-Sandler 混合法则的方法。

8. 第 9~12 章介绍的输运性质估算新方法, 大部分是基于热力学数据或分子热力学模型的。同时对非常成功的 TRAPP 方法 (NIST) 进行了更详细的介绍。

9. 对附录 A 中的性质数据库做了彻底的修正。虽然大部分的性质和上一版的数据相同, 但用不同的格式标明了数据的不同来源。附录 A 的介绍中给出了数据库的定义和字体用法。

因为我们只选择那些容易得到临界温度实验数据的物质, 所以化合物的总数比上一版要少。附录 A 的所有条目来自于 TRC (College Station, TX, USA) 的数据表或附录 A 中列出的其他可靠资料来源。如有可能我们也引用来自同一资料来源的其他性质的实验值。一些估算数据也被收入附录 A。

本书按物质的化学式的字母顺序列表, 给出了每种物质的 IUPAC 规定的名称 (包括一些通用名称) 和其 CAS 登录号。不同的字体标明了性质的不同来源。感谢 TRC 允许我们出版他们的一些重要数据。

10. 附录 C 对多性质的基团贡献 Joback 法和 Constantinou-Gani 法给出了完整的参数表。

作者首先要感谢: David Bush, Joe Downey, Charles Eckert, Michael Frenkel, Rafiqui Gani 以及 The Technical University of Denmark CAPEC 中心的学生们, Lucinda Garnes, Steven Garrison, Nathan Erb, K. R. Hall, Keith Harrison, Marcia Huber, Kevin Joback, Kim Knuth, Claude Leibovici, Paul Mathias, Amy Nelson, Van Nguyen, Chorng Twu, Philippe Ungerer 以及 Randolph Wilhoit。他们在本书的准备过程中做出了重要的贡献。

我们要特别感谢 Nanci Poling 在大量编辑工作中所做的耐心而热忱的服务。还要感谢 Nanci, Verna O'Connell 以及 Susan Prausnitz 对本书的鼓励和支持。

令我们遗憾的是, 本书原作者 Robert Reid 未能参加本版的准备工作, 无论如何, 我们非常感谢他在建立和收集用于化学过程和产品设计的流体物理性质估算方法方面所做的领导性工作。

B. E. Poling

J. M. Prausnitz

J. P. O'Connell

目 录

第 1 章 物理性质估算	1	第 5 章 混合物的压力-体积-温度关系	113
1-1 引言	1	5-1 引言	113
1-2 性质估算	2	5-2 混合物性质概述	113
1-3 估算类型	3	5-3 对比状态原理 (CSP): 准临界法	116
1-4 本书结构	4	5-4 混合物维里状态方程	118
参考文献	6	5-5 混合物解析状态方程	122
第 2 章 纯组分常数	7	5-6 混合物的非解析状态方程	127
2-1 引言	7	5-7 混合物状态方程讨论	130
2-2 汽-液临界性质	8	5-8 液体混合物在泡点的密度	131
2-3 偏心因子	27	5-9 压缩液体混合物的密度	133
2-4 沸点和凝固点	29	参考文献	135
2-5 纯组分参数的估算方法的讨论	35	第 6 章 纯组分和混合物的热力学性质	139
2-6 偶极矩	36	6-1 引言	139
2-7 数据和计算机软件中获得	36	6-2 纯组分的基本热力学关系式	139
参考文献	37	6-3 热力学性质的偏差函数	141
第 3 章 理想气体的热力学性质	40	6-4 由状态方程估算偏差函数	142
3-1 引言	40	6-5 实际气体的热容	150
3-2 估算方法	43	6-6 液体的热容	151
3-3 Joback 法	43	6-7 混合物中各组分的偏摩尔性质和逸度	159
3-4 Constantinou-Gani (CG) 法	45	6-8 混合物的实际临界点	162
3-5 Benson 法 (1968, 1969)	48	参考文献	164
3-6 讨论和建议	69	第 7 章 纯质流体的蒸气压和汽化焓	167
3-7 燃烧热	70	7-1 引言	167
参考文献	71	7-2 理论	167
第 4 章 纯气体和液体的压力-体积-温度关系	73	7-3 蒸气压数据的关联和外推	168
4-1 引言	73	7-4 Ambrose-Walton 对比态方法	171
4-2 体积性质的介绍	73	7-5 Riedel 对比态方法	172
4-3 对比态原理	76	7-6 关于蒸气压估算和关联的讨论和建议	174
4-4 状态方程	79	7-7 纯化合物的汽化焓	175
4-5 维里状态方程	80	7-8 由蒸气压方程估算 ΔH_v	176
4-6 解析状态方程	85	7-9 由对比态定律估算 ΔH_v	177
4-7 非解析状态方程	91	7-10 标准沸点下的 ΔH_v	178
4-8 状态方程的讨论	96	7-11 ΔH_v 随温度的变化	181
4-9 液体的 pVT 性质概述	97	7-12 汽化焓的讨论与建议	183
4-10 标准沸点下液体摩尔体积的估算	97	7-13 熔化焓	183
4-11 作为温度函数的饱和液体密度	100	7-14 升华焓、固体的蒸气压	185
4-12 压缩液体的密度	104	参考文献	188
参考文献	108	第 8 章 多组分体系的流体相平衡	191

8-1 引言	191	10-6 低压气体混合物的导热系数	411
8-2 汽-液平衡热力学	196	10-7 高压气体混合物的导热系数	415
8-3 纯液体的逸度	197	10-8 液体的导热系数	420
8-4 汽-液平衡关系式的简化	198	10-9 纯质液体导热系数的估算	421
8-5 活度系数; Gibbs-Duhem 方程和过量 Gibbs 能	199	10-10 温度对液体导热系数的影响	427
8-6 低压二元汽-液平衡活度系数的计算	203	10-11 压力对液体导热系数的影响	428
8-7 温度对低压汽-液平衡的影响	205	10-12 液体混合物的导热系数	430
8-8 二元汽-液平衡: 低压例子	206	参考文献	437
8-9 低压下多组分汽-液平衡	211	第 11 章 扩散系数	443
8-10 活度系数的确定	218	11-1 引言	443
8-11 相平衡: 亨利定律	260	11-2 基本概念和定义	443
8-12 相平衡: 状态方程法	266	11-3 低压二元气体混合物扩散系数的理论 预测	445
8-13 固体在高压气体中的溶解度	291	11-4 低压气体二元系扩散系数的经验关 联式	449
8-14 液-液平衡	292	11-5 压力对二元气体扩散系数的影响	452
8-15 聚合物溶液中的相平衡	303	11-6 温度对气体扩散的影响	455
8-16 固体在液体中的溶解度	306	11-7 多组分气体混合物中的扩散	456
8-17 电解质水溶液	312	11-8 液体中的扩散理论	457
8-18 结束语	315	11-9 无限稀释的二元液体扩散系数的 估算	458
参考文献	319	11-10 二元液体扩散系数与浓度的关系	467
第 9 章 黏度	325	11-11 温度和压力对于液体扩散系数的 影响	471
9-1 引言	325	11-12 多组分液体混合物中的扩散	472
9-2 黏度的定义和单位	325	11-13 电解质溶液中的扩散	474
9-3 气体输运性质理论	326	参考文献	478
9-4 低压气体黏度的计算	327	第 12 章 表面张力	485
9-5 低压气体混合物的黏度	334	12-1 导语	485
9-6 压力对气体黏度的影响	344	12-2 引言	485
9-7 高压气体混合物的黏度	357	12-3 纯质液体的表面张力估算	485
9-8 液体黏度	361	12-4 纯质流体的表面张力随温度的变化	492
9-9 高压对液体黏度的影响	362	12-5 混合物的表面张力	493
9-10 温度对液体黏度的影响	363	参考文献	503
9-11 低温液体黏度的估算	365	附录 A 性质数据库	505
9-12 高温液体黏度的估算	376	参考文献	507
9-13 液体混合物的黏度	377	附录 B 根据黏度数据确定的 Lennard-Jones 势能	568
参考文献	387	附录 C 多性质估算方法中的基团贡 献值	570
第 10 章 导热系数	393		
10-1 引言	393		
10-2 导热系数理论	393		
10-3 多原子气体的导热系数	394		
10-4 温度对低压气体导热系数的影响	403		
10-5 压力对气体导热系数的影响	404		

第 1 章

物理性质估算

1-1 引言

如果不了解钢材和水泥的性质，结构工程师就无法设计桥梁。同理，科学家和工程师也经常需要知道气体和液体的性质。尤其对于化学工程师或工艺工程师，会发现流体物理性质知识对于设计多种产品、工艺以及工业设备至关重要。甚至理论物理学家有时也必须将理论与测量性质进行比较。

每种物质的物理性质直接依赖于该物质的分子特性。因此，若要从本质上认识流体的物理性质，必须对分子的行为有一个完整的理解，但目前人们还没有做到。虽然分子理论起源于古代，但直到大约 19 世纪初才开始被普遍接受，直至 20 世纪初实验证明了该理论之后才被普遍认可。尽管分子行为的许多难题陆续得到解释，计算机模拟可以描述越来越复杂的系统，但迄今为止还不可能建立一个完整的普适理论。

19 世纪，Charles 和 Gay-Lussac 的观察与 Avogadro 假设相结合得出了气体“定律”， $pV = NRT$ ，这可能是第一个重要的性质关联式。与理想气体定律的偏差尽管很小，但最终是与分子的基本特征相关联的。范德瓦尔斯方程、维里方程以及其他状态方程定量地表征了这类偏差。理想气体定律的这些扩展不但推进了分子理论的发展，更重要的是它为关联流体物理性质提供了一个基本框架。

最初的气体“硬球”运动理论对理解由大量分子组成的系统统计行为是一重大贡献。它将热力学性质和输运性质与分子的尺寸和速度定量地联系在一起。与气体硬球运动理论的偏差导致了对分子间相互作用的研究，该研究基于分子彼此处于中等距离时相互吸引而在非常接近时则相互排斥的认识。半经验性的 Lennard-Jones 势能函数以及其他势能函数，以近似定量的方式表征了这种吸引和排斥作用。最新的势能函数则考虑了分子形状和极性分子中非对称的电荷分布。

尽管分子间作用力的理论主要发展于 20 世纪，但引力和斥力并非新概念。约在 1750 年，Bosovich 就提出了“分子（当时他称之为原子）具有势能力，即任何两个原子之间相互吸引或排斥的力依赖于其间距。当距离大时，吸引力随距离的平方的倒数而变化。最终的作用力是随距离的无限减小而无限增加的排斥力，所以两个原子永远不能重合”（Maxwell, 1875）。

从数学物理角度来看，完整的分子理论似乎已经建立。尽管人们仍在探索核物理规律，而 J. C. Slater 在 1955 年就作了如下的评论：“在原子、分子及固体物理方面我们已找到了规律，并正在根据这些规律揭示着一些推论”。原则上认为已经掌握了分子的全部规律（量子力学的薛定谔方程），但这种见解不能满足于对需要某些新化学品性质来设计商业产品和生产厂的工程师。

与不断完善的分子学说齐头并进的是热力学及其在性质方面应用的发展。两者紧密联系

并相互依赖。Carnot 是热衷于蒸汽机的工程师，但 Clausius、Kalvin、Maxwell 和 Gibbs 提出了第二定律，特别是 Gibbs 将热力学第二定律推广到科学的所有分支。

热力学本身并不能给出物理性质，而只有分子理论或实验才能给出。但是热力学可以将一个物理性质与另一个相联系，从而减轻了实验或理论工作。例如 Clausius-Clapeyron 方程提供了一个有用的方法，可以从易于测定的蒸气压得到汽化焓。

热力学第二定律引出的化学势概念，是理解化学平衡与相平衡的基础，而 Maxwell 关系式则提供了由物质的 $pVTx$ 关系（关系式中 x 表示成分）得到重要热力学性质的方法。因为经常需要导数值，所以必须准确知道 $pVTx$ 的函数。

信息时代正在提供一个“技术和实践中的物理性质数据的传播平台”（Dewan and Moore, 1999），搜索一下互联网（www）就能以前所未有的速度从各种资源得到性质信息。尽管有许多专门搜集和评述物性数据的手册和期刊，但要得到科学和工业所需的成百上千种化合物的全部实验数据是不现实的，更别说这些化合物的混合物了。所以，尽管分子理论和信息获取方法获得了长足的发展，但工程师们经常会发现他们所需的物性既无实验数据又不能从现有理论计算得到。

对于准确设计数据的需求不断增加，而新数据的累积速度却不够快，多组分混合物的数据尤为缺乏。经常设计生产新化学品（或用新工艺生产某种已知化学品）的工厂的过程工程师，往往发现缺乏所需的物理性质数据。用新的实验测量得到所需数据是可能的，但通常是不现实的，因为实验测量既昂贵又费时。为满足预算和限期要求，过程工程师必须至少估算设计所需的部分性质。

1-2 性质估算

因手边没有所需性质实验数据而必须进行估算或推算是有常有的情况。“估算”和“推算”常被当作同义语使用，前者是指其结果只是近似的。估算可以基于理论，或是实验数据的关联式，或以上两者的结合。理论关系尽管不是严格有效的，但在某些情况下足以满足要求。

例如，要求通过空调单元的空气质量流量与体积流量之间的关系，工程师利用 $pV = NRT$ 是可行的。同样，利用 Dalton 定律和水的蒸气压来计算饱和空气中水的质量分数的作法，也可能是正确的。然而，工程师必须能够判断，这种简单计算在何种工作压力下将导致不能接受的误差。

纯经验关联式通常是有用的，但必须避免超温度范围使用。一般而言，理论基础愈坚实，关联愈可靠。

大多数较好的估算方法所采用的方程是基于理论的经验参数关联式。理论关系中部分地引入经验方法为建立可靠的关联式提供了一种有效的途径。例如，van der Waals 状态方程便是简单 $pV = NRT$ 的改进，令 $N=1$ ，

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1-2.1)$$

式 (1-2.1) 以如下的概念为基础，即由分子碰撞施加在容器壁上的压力，由于碰撞分子受到容器内大量分子的吸引而减小，这种吸引作用随密度的增加而增加，而且由于分子本身有一定的尺寸，分子可自由活动的空间小于总体积，故排除分子本身所占体积 b 。因此，尽管最好的描述需要 a 和 b 随温度和密度条件而变化，但 a 和 b 采用常数具有理论基础。根据物

质的其他性质关联 a 和 b 是经验型理论形式的一个应用实例。

理论的经验化扩展往往可得出有用的估算关联式。例如，几种估算低压二元气体体系扩散系数的方法，便是由无引力简单球体运动理论得出的方程的经验修正形式。几乎所有较好的估算方法都是基于这种方式建立的。

1-3 估算类型

理想的估算物理性质的方法应能：①为纯物质和混合物提供任何温度、压力以及组分下可靠的物理和热力学性质；②指明状态（固、液或气态）；③要求最少的输入数据；④选择误差最小途径（即最佳估算方法）；⑤指明可能存在的误差；⑥最少的计算时间。现有的方法很少能满足全部上述条件，但有些方法符合得很好。由于现代计算机的发展，已很少考虑计算所需的时间了。

在大量实际应用中，最准确的方法并不一定是最符合要求的，许多工程应用需要的或许仅仅是近似的估算值，因而一个简单的估算方法，只需少量的甚至不需要输入数据，往往比一个复杂但更准确的方法更受欢迎。因此，虽然有一些更准确的关联式，但在低压或中压下，往往采用简单气体定律。遗憾的是，没有一个具体的标准用来判断何时该采用复杂但更准确的方法。通常这取决于问题本身，而不是研究的系统。

尽管有多种分子理论可用于数据的关联，但有一种理论尤其有效，这就是对比态定律或对比态原理，它最初是以宏观性质表示的，但现在已具有分子理论依据。

对比态定律

1873年 van der Waals 提出的对比态定律，表达了如下的普遍法则：依赖于分子间力的平衡性质以一种通用的方式与临界性质相关联。对比态为建立关联式和估算方法提供了目前为止最重要的基础。并证明了：理论上，该定律适用于可用两参数状态方程 [如式 (1-2.1)] 表示其 pVT 性质的所有纯物质。1939年，Pitzer 证明，如果分子间势能函数只需要两个特征参数，该法则同样有效。对比态适用于单分子流体，当增加一个半经验参数时，也适用于与分子取向弱关联的普通流体，即并非强极性 or 依靠氢键结合的流体。

在温度固定时，不同物质的压力与体积的关系是不相同的，然而两参数对比态理论认为，如果压力、体积以及温度除以相应的临界性质，则所有物质的对比压力、对比体积和对比温度的函数关系都是相同的。对比性质的具体表达式为： $p_r = p/p_c$ ； $V_r = V/V_c$ ； $T_r = T/T_c$ 。

为说明对比态原理，图 1-1 给出了甲烷和氮的对比态的 pVT 数据。实际上，临界点取作原点。上述两物质的饱和液体和饱和气体数据吻合良好。它们的等对比温度线 (T_r 恒定) 同样吻合得很好，图中只示出其中的一条。

对比态定律在 pVT 数据关联中的成功应用，促进了这种关联方法在其他性质中的应用。对实践工程师而言，很多情况下这种处理方法是 valuable 的。为了提高精度或便于使用，通常

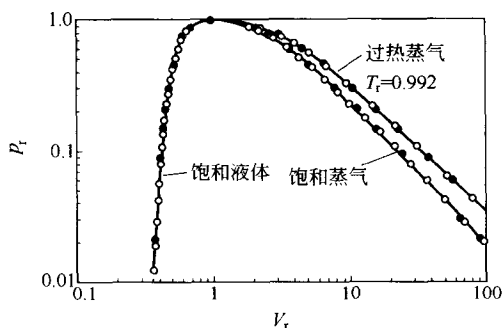


图 1-1 对比态定律应用于甲烷和氮的 pVT 性质
文献值 (Din, 1961): ○ 甲烷; ● 氮

要对比态原理作出一些修正。好的高压气体黏度的关联式是将 η/η_c 表示为 p_r 和 T_r 的函数, 得到了高压气体黏度的很好的关联式。但是, 因为很少知道 η_c 而且不易估算, 此量被其他特征参数 η_c^0 、 η_T^0 或 $M^{1/2} p_c^{2/3} T_c^{1/6}$ 所取代而形成其他的关联式, 其中 η_c^0 为在临界温度 T_c 下的低压黏度, η_T^0 为在所需温度下的低压黏度, 含 M 、 p_c 以及 T_c 的组合参数是由量纲分析提出的。也可以提出 η_c 的其他基于对比态定律的替代参数, 但应用于输运性质时是经验的。

如在配分函数中进行严格的简化, 则可以从统计力学中导出两参数对比态定律。若进行不太严格的简化, 有时可以从统计力学中得到其他一些有用的结果, 从而为发展估算方法提供了一个更普遍的框架。如果可以得到分子相互作用的势能函数, 有时就可以推导出描述各种性质(包括输运性质)的基本方程。这种势能函数可能是或至少部分是经验性的, 所以各种性质的基本方程对于势能函数的细节并不敏感, 因此两参数势能函数往往就足够了。统计力学与工程实用并无普遍联系, 但是有充分的理由相信, 其作用将会日益增加, 特别是当它与计算机模拟和计算化学相结合时尤为如此。实际上, 原子物理和分子物理的进展, 连同日益增加的计算能力, 预期可以显著地增加人们提供有用的物理性质信息的能力。

非极性分子和极性分子

球形对称的小分子物质(如 CH_4) 很好地符合两参数对比态定律, 而非球形以及弱极性分子物质吻合得不是很好, 其偏离常常很大, 需要使用有第三个参数(如偏心因子 ω) 的关联式。偏心因子是实际流体的实验蒸气压-温度函数与将其作为简单流体(球形对称小分子物质)的偏差。典型的对比态关联式将所需的无量纲性质表示为 p_r 、 T_r 以及第三参数的函数。

遗憾的是, 将适用于非极性分子的两参数或三参数关联式用于强极性分子的性质时却不尽如人意。通常建议采用基于偶极矩的附加参数, 但效果有限, 因为极性分子不能简单地仅仅以偶极矩和临界参数来表征。所以, 尽管现存一些完善的关联式可以估算非极性流体的性质, 却常常没有类似的适用于极性流体的关联式。即使有, 其可靠度也很有限。

结构和键

任何宏观性质均与分子结构和原子间键型有关, 结构和键型决定分子间力的大小和主要类型。例如, 结构和键型决定分子的能量储存能力, 因而决定分子的热容。

这说明宏观性质可由基团的贡献来计算。相关的结构特性与原子、原子团、键等因素有关, 首先指定结构特性的权重因子然后通过对分子各部分的贡献的代数加和来确定性质。有时计算的贡献总和并不一定代表性质本身, 而是作为对由某一简化理论或经验规则计算的性质的一个修正。例如估算 T_c 的 Lydersen 方法和其他方法, 其出发点均为: 标准沸点与临界温度之比约为 2:3。然后利用基于键型的附加结构增量得到对上述比值的经验修正。

理想气体热容的一些较好的关联式采用 C_p^0 的理论值(该值与结构紧密相联系)来得到表示 C_p^0 的温度多项式, 多项式中的各个参数由组成原子、原子团以及键型的贡献来决定。

1-4 本书结构

可靠的实验数据较之估算方法得到的结果总是更受欢迎。现在已经有了许多可用的列表

式数据库, 尽管其中大部分数据库是有所有权的。其中, 美国化学工程师协会出版的 DIP-PR 数据库就是一个易得易用的典范。本书最后给出了有限的一部分数据, 但是大多数情况下可靠的数据并不容易得到。

附录 A 包括的仅是实验临界温度经过评价的物质。附录 A 的内容来自 TRC (College Station, TX, USA), 或者来自于附录 A 中列出的其他可靠资料来源。物质按其化学式的字母顺序列表, 给出了 IUPAC 规定的名称, 包括一些通用名称, 并标明了其 CAS 登录号。

本书中, 各种估算方法均是实验数据的关联式。最好的方法是以理论为基础, 并对理论中存在的缺陷辅之以经验修正。其他方法, 包括那些源于对比态定律的方法, 均是半经验型的, 但可用于估算很广范围内的性质。纯经验的关联式, 只有用于与该式建立条件类似的状态时, 才是有效的。

书中含有大量计算实例, 以说明估算方法, 特别是那些推荐的方法。几乎全部实例都是用来解释单个性质的计算过程。然而, 大多数工程设计问题需要多种性质的估算, 每一个误差均对最后结果有影响, 但其中一部分误差占重要作用。所幸的是, 尽管估计方法中包含了很大程度的经验成分, 而且采用不同的模型估算性质时可能会存在不一致, 但结果常常是可以满足工程要求的。

例如, 设想一个化学家合成了一种大气压下沸点为 -20.5°C 的新化合物 (化学式为 CCl_2F_2), 仅仅利用这些信息, 能否有效地预测该物质是否具有作为实用制冷剂的热力学性质?

图 1-2 显示了 Mollier 图的一部分, 该图是根据以后章节所介绍的推算方法绘制的。虚线和点是由液体和蒸气的热容、临界性质、蒸气压、汽化焓的估算值以及对理想气体焓和熵的压力修正来确定的。当然, 该物质是一种众所周知的制冷剂, 实线表示其已知性质。虽然考虑到环境问题, 不再允许使用 CCl_2F_2 , 但并不影响它作为一个很好的范例, 来说明用很少的信息可以建立完整的性质图。

对于一个在 $48.9 \sim -6.7^{\circ}\text{C}$ 之间运行的简单制冷循环, 估算的蒸发器和冷凝器的压力分别为 2.4bar 和 12.4bar, 而已知值分别为 2.4bar 和 11.9bar。蒸发器中的吸热估算值经核对基本符合, 且压缩机气体体积流量估算值也吻合得很好: $2.39\text{m}^3/\text{h}$ 对 $2.45\text{m}^3/\text{h}$ 每千瓦制冷量 (这个数字表示压缩机的大小)。图 1-2 中无等熵线, 但通过低压蒸气点的等熵线基本上是与饱和气相线重合的。制冷系数估算值 (制冷量与等熵压缩功之比) 为 3.8, 由数据得出的值为 3.5。该比较不是很严格, 但仅由标准沸点和化学式得到这样的结果已相当不错。

多数估算方法需要能够表征单个纯组分或混合物中各组分特征的参数。一些比较重要的参数将在第 2 章中进行讨论。

理想气体的热力学性质如生成焓、吉布斯生成能和热容, 在第 3 章中讨论。第 4 章运用对比态原理、状态方程以及一些限于液体的方法讨论纯流体的 pVT 性质。第 5 章通过引入混合法则和组分间相互作用的特殊效应把第 4 章的方法应用于混合物。第 6 章从状态方程和

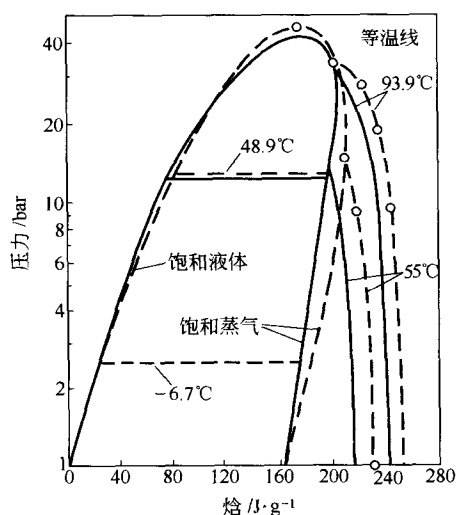


图 1-2 二氯二氟甲烷的 Mollier 图
实线代表测量数据, 虚线和点代表只有
化学式和标准沸点已知时, 由推算方法
求得的结果, $1\text{bar}=10^5\text{Pa}$

液体的关联式出发讨论实际流体的其他的热力学性质如焓、熵、自由能以及热容，同时也引入了偏微分（partial）性质，并讨论了真正汽-液临界点的估算方法。

第7章讨论纯物质的蒸气压和汽化焓。第8章提供了混合物中相平衡的估算和关联的方法。第9~11章讨论黏度、导热系数、扩散系数的估算方法。第12章扼要地讨论了表面张力。

搜索到的文献数量相当多，每章之后所列的参考文献仅是仔细查阅过的一部分。估算方法很多，大多数情况下，只对其中一部分进行详细讨论。选择这些方法，是考虑到它们的通用性、准确性，以及所需输入数据的可获得性。与只用简表比较实验值和估算值相比，对所有方法进行的检验要全面得多。然而，对新化合物而言，任何比较都不足以指出其期望误差。在比较表中给出的平均误差，只是一个总体的粗略估计。某种方法对一些化合物可能不适用，导致平均误差的增加，尽管我们已尽量减小这种误解，但它还是可能会掩盖该方法的优点。

许多估算方法非常复杂，需要依赖于计算机。随着计算机以及高效的计算程序的广为普及，这种阻碍与从前相比大为减少。近年来已十分普及的台式计算机使得比较复杂的关联能够进行。然而复杂性的提高并不必然提高准确度。

本书的范围毕竟有限。本书选择的这些性质是随意的，只是相信它们有广泛的应用价值，尤其对化学工程师而言。电学性质未包括在内，盐类、金属或合金的性质，或一些化学性质（由热力学导出的性质除外，如生成焓和吉布斯生成能），均未包括在内。

本书旨在对流体的部分物理性质提供估算方法。希望随着更多实验数据的积累以及分子理论的不完善，对此类估算方法和书籍的需求程度能够减小。但是现在，对大多数过程设计计算以及工程和应用科学的许多场合而言，估算方法仍是至关重要的。

参考文献

- Dewan, A. K., and M. A. Moore; "Physical Property Data Resources for the Practicing Engineer/Scientist in Today's Information Age," Paper 89C, AIChE 1999 Spring National Mtg., Houston, TX, March, 1999. Copyright Equilon Enterprise LLC.
- Din, F., (ed.); *Thermodynamic Functions of Gases*, Vol. 3, Butterworth, London, 1961.
- Maxwell, James Clerk; "Atoms," *Encyclopaedia Britannica*, 9th ed., A. & C. Black, Edinburgh, 1875-1888.
- Slater, J. C.; *Modern Physics*, McGraw-Hill, New York, 1955.

第 2 章

纯组分常数

2-1 引言

虽然化学工程师通常处理的是混合物，然而纯组分的性质却是基础。例如，用于混合物的性质模型必须给出特定成分比例下纯组分的性质。此外，纯组分性质参数通常作为 pVT 状态方程对比态关联式等模型的基础（见第 4 章）。在与成分有关的混合法则中，它们也常常被用做描述混合物的参数（见第 5 章）。

所以，本章将首先研究常用纯组分参数的获取方法，并说明在无实验数据的情况下，如何估算这些常数。这些常用性质包括汽-液临界性质、大气压下的沸点和凝固点温度以及偶极矩。其他的性质如液体摩尔体积和热容在以后章节里讨论。许多物质的这些性质已收录在附录 A 中。我们尽可能多地用它们与用估算方法得到的结果进行比较。前几版已提到：尽管现有的基团贡献法起源于 50 多年前，但数量一直有限，直到最近，随着计算能力的提高，才涌现了大量的方法，本书给出了大部分最新的方法；关于以前的方法，推荐读者参考本书的前几版。

在 2-2 节（汽-液临界性质）、2-3 节（偏心因子）和 2-4 节（沸点和凝固点）中，我们给出了几种方法，将它们相互比较并分别与附录 A 中的数据进行了比较，所有的计算都采用电子表格软件，以提高精度和一致性。结果发现，建立模板并将计算结果与附录 A 中尽可能多的物质进行比较可展示出各种方法的复杂程度。最后，因为很多方法可以估算多种性质，而且当前的发展都趋向于用传统基团贡献法的替代方法，所以 2-5 节讨论了纯组分参数的最佳估算方法。最后，2-6 节论述了偶极矩。

本章提供的估算方法主要是基团、键或是原子贡献三类。也就是说，分子的性质通常由其组成元素的贡献所决定。这个概念的基础是：决定性质参数的分子间力主要取决于组成分子的原子间的键。元素贡献主要由其包含的原子特性（原子贡献）、各原子间的键（键贡献或等同于基团相互作用贡献）或小原子基团内和基团间的键（基团贡献）所决定。所有这些假定：各元素可以独立对待而不必考虑其排列和邻近元素。如果不够准确，可以对特定的多基团、构造和共振效应进行修正。因此，贡献是分级的。通常要先假定元素的类型（基团、键或原子），通过数据的拟合可以得到它们各自的贡献。通常情况下，如果分子是多类型，则由饱和碳氢键出发，然后依次加入不同类型的键、环、相异原子以及共振的影响。纯组分参数公式与第 3 章中的理想气体生成性质和热容的公式是类似的，附录 C 中的几个基团在这两种类型的性质计算中都得到应用。

最近已经出现了替代基团/键/原子贡献法的新方法。大部分的方法基于增加已测性质的权重，如分子质量和标准沸点等（因子分析），或从 QSPR（quantitative structure-property relationships）模型得到，此模型基于如电子或局部电荷密度、分子表面积等（分子特征因子）分子性质的贡献。Grigoros (1990)、Horvah (1992)、Katritzky 等 (1995; 1999)、Jurs (Egolf 等, 1994)、Turner 等 (1998) 以及 St. Cholakov 等 (1999) 都讨论过这些概念