

流体的热物理性质

童景山 编著

中国石化出版社

内 容 简 介

本书详细地介绍了流体的各种热物理性质的计算, 全书的主要内容有流体的临界性质、状态方程、热力学性质(焓、熵、热容、逸度等)、相平衡、粘度、导热率以及表面张力等。主要特点是以解析方法为主, 详细介绍了许多通用的及最新的计算方法, 并用例题加以说明, 还对各种方法的适用范围作了推荐, 对其精度给予一定的评述。此外还收集了一些重要的图和表, 以辅助计算。本书可作为化学工程、热能工程、石油化工、核能及轻工类专业大学生, 研究生的辅助教材, 也是同类专业研究院、设计院、工厂等科技人员必备的工具书。

图书在版编目(CIP)数据

流体的热物理性质/童景山编著. - 北京: 中国石化出版社, 1996

ISBN 7-80043-609-8

I. 流… II. 童… III. 流体-热物理性质 IV. TQ038.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 20842 号

*

中国石化出版社出版发行

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 26 印张 665 千字 印1—2000

1996 年 7 月北京第 1 版 1996 年 7 月北京第 1 次印刷

定价: 33.00 元

前 言

本书是编者在原“物性手册”(1972)和“流体热物理性质的计算”(1982)基础上改编的。自70年代至80年代初的若干年中,“物性手册”是我校化工系的重要教材之一。自“流体热物理性质的计算”一书出版发行后,该书不仅是我校化工系的主要教材,而且我校某些系也将此书作为重要教材。十多年来该书在全国各高等学校,研究院和设计院等单位得到广泛使用,受到科技人员的欢迎,广大读者对本书给予较高的评价。鉴于上述的“流体热物理性质的计算”一书已售完,另外,十几年来流体热物性研究有了很大的进展,许多读者来函希望改编重版此书。为了满足广大读者的要求,编者在原“流体热物理性质的计算”一书的基础上重新编写,内容有较多的更新,但还保留原书的特点,以详细介绍计算方法为主,并附以一定数量的图表,以辅助计算。

编写本书的几本主要参考书是:Reid, Prausnitz, Sherwood, “The Properties of Gases and Liquids”(《气体和液体的性质》,第二版、第三版及第四版);佑藤一雄,“物性定数推算法”(1958);Edmister, Lee, “Applied Hydrocarbon Thermodynamics”, (1961, 1984); Smith, “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics”, (《化工热力学导论》, 1975)等。特别是上列第一本书内容极为丰富,对流体物性的各种计算方法作了全面介绍,概念阐述也比较清晰,深受各国读者的欢迎。此外,在编写过程中,编者又加进了多年来自己科研工作的部分成果,可供读者参考。

在本书的编写过程中得到了清华大学化工热力学教研组的同志和其他同志的支持和帮助,在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,难免有不少缺点和错误,敬请广大读者批评指正。

编 者

1996年6月于清华园

目 录

第一章 纯物质的特性常数	1	原理	75
1-1 临界状态与临界性质	1	4-2 偏差函数	76
1-2 临界常数的推算方法	1	4-3 偏差函数的计算	79
1-3 偏心因子	11	4-4 混合物真实临界性质	103
1-4 构形因子、内压因子和极性因子	11	4-5 混合物中组分的汽相逸度	110
1-5 Riedel 因子	12	第五章 流体的蒸气压与蒸发潜热	114
1-6 Stiel 极性因子	12	5-1 纯物质的蒸气压	114
1-7 偶极矩	12	5-2 纯物质的蒸发潜热	120
1-8 正常沸点与凝固点	13	5-3 熔化热和升华热	131
1-9 分子位能参数	13	第六章 气体和液体的比热容	135
第二章 气体和液体的 $p-V-T$ 关系	15	6-1 理想气体的比热容	135
2-1 理想气体定律	15	6-2 实际气体的比热容	140
2-2 维里方程	16	6-3 液体的比热容	141
2-3 立方型状态方程	20	第七章 流体相平衡	154
2-4 多参数状态方程	32	7-1 相平衡热力学的基本关系	154
2-5 对比态关联	41	7-2 二元体系液相活度系数	158
2-6 液体的 $p-V-T$ 性质	50	7-3 多元体系液相活度系数关联式	173
第三章 混合物的体积性质	58	7-4 汽液平衡的计算	196
3-1 混合物的状态方程	58	7-5 高压汽液平衡	198
3-2 混合规则——通论	58	7-6 液液平衡	202
3-3 对比态：虚拟临界方法	59	第八章 气体和液体的粘度	208
3-4 混合物的第二维里系数	61	8-1 气体粘度的基本理论	208
3-5 Redlich-Kwong 型状态方程混合规则	63	8-2 低压气体粘度的计算	209
3-6 Lee-Kesler 方程的混合规则	64	8-3 低压下气体混合物的粘度	221
3-7 BWR 方程和 BWRS 方程混合规则	66	8-4 压力对纯气体粘度的影响	232
3-8 混合规则的新进展	69	8-5 高压下气体混合物的粘度	238
3-9 液体混合物的混合规则	71	8-6 液体粘度	240
第四章 流体的热力学性质	75	8-7 低温液体粘度的推算	242
4-1 热力学性质计算的基本		8-8 高温下液体粘度的推算	250
		8-9 液体混合物的粘度	250
		8-10 不互溶液体混合物的粘度	257
		8-11 电解质溶液粘度的计算	258

8-12	悬浮液粘度的计算	259	10-9	双液系扩散与浓度的 关系	322
第九章	导热率	261	10-10	温度对液体中扩散的 影响	322
9-1	导热率理论	261	10-11	多组分液体混合物中 的扩散	323
9-2	多原子气体导热率	262	10-12	电解质溶液中的扩散	324
9-3	温度对低压下气体导热率的 影响	272	第十一章	表面张力	327
9-4	压力对气体导热率的影响	273	11-1	纯液体表面张力的计算	327
9-5	低压气体混合物导热率	281	11-2	纯液体表面张力随温度的 变化	333
9-6	高压下气体混合物导热率	290	11-3	非水溶液表面张力的 计算	333
9-7	液体导热率的计算	293	11-4	水溶液的表面张力	338
9-8	温度对液体导热率的影响	296	11-5	液体混合物表面张力的新 关联式	340
9-9	压力对液体导热率的影响	296	单位换算表		344
9-10	液体混合物的导热率	298	附录 A	Lennard-Jones 势的势能 参数	345
9-11	电解质水溶液的导热率	302	附录 B	468 种化合物的物性 数据表	347
第十章	扩散系数	306	附录 C	物质的构形因子 ζ 和 内压因子 η	386
10-1	基本概念及单位	306	附录 D	物质的物性数据	388
10-2	低压二元气体体系扩散系数 的计算	307	附录 E	纯气体和液体的压缩因子	393
10-3	低压二元气体混合物扩散系 数的经验关联式	310	附录 F	液体对比密度 (ρ_r)	405
10-4	压力对气体扩散的影响	314			
10-5	温度对气体扩散的影响	315			
10-6	多组元气体混合物的 扩散	317			
10-7	液体中的扩散	317			
10-8	无限稀释二元溶液扩散系数 的计算	317			

第一章 纯物质的特性常数

在本章中将介绍一些常见的而又是十分有用的纯物质的特性常数，并且指出在缺乏实验数据时怎样来推算它们。

1-1 临界状态和临界性质

临界状态 (Critical state) 是纯物质的气、液两相平衡共存的一个极限状态。在此状态下，饱和液体与饱和蒸气的热力学性质相同，气液之间的分界面消失，因此没有表面张力，气化潜热为零。处于临界状态的温度、压力和体积，分别称为临界温度 T_c ，临界压力 p_c 和临界体积 V_c 。

从数学意义来说，临界点的重要判据为

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{d^2p}{dV^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (1-1.1)$$

此表明，在 $p-V$ 图上临界等温线在临界点的切线斜率为零，并且临界等温线在临界点还是一个拐点。

临界温度、临界压力和临界体积是三个被广泛应用的纯物质常数，在附录 B 中已给出许多物质的临界常数，其中大部分是实验测定的。

1-2 临界常数的推算方法

下面介绍若干种临界常数的推算方法：

1. Ambrose 法^(1,2)

在本方法中，三个临界性质 T_c ， p_c 和 V_c 是用下列关系式通过基团贡献法来推算。

$$T_c = T_b \{1 + (1.242 + \sum \Delta_T)^{-1}\} \quad (1-2.1)$$

$$p_c = M(0.339 + \sum \Delta_p)^{-2} \quad (1-2.2)$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta V \quad (1-2.3)$$

单位分别为 K，bar，和 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对于全氟化合物或只含卤素（包括氟）的化合物，式 (1-2.1) 中常数 1.242 应换成 1.570，而方程 (1-2.3) 中常数 0.339 换成 1.000。 Δ 是通过各种原子或原子团的贡献（表 1-1）加和求得。为了使用这些关系式，需要正常沸点 T_b ($1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}$) 和分子量 M ，该方法在例 1-1 中予以说明。

2. Lydersen 法的 Joback 修正式

推算临界性质最成功的基团贡献法之一是由 Lydersen 于 1955 年提出的。自从那时起，已有许多实验值发表而且有效的统计方法曾被利用来确定最佳基团贡献值，Joback⁽⁴⁾ 重新计算了 Lydersen 法的列表数值，增加了若干个基团，并确定了基团贡献数值。他提出的关系式为

$$T_C = T_b [0.584 + 0.965 \Sigma \Delta_T - (\Sigma \Delta_T)^2]^{-1} \quad (1-2.4)$$

$$p_C = (0.113 + 0.0032 n_A - \Sigma \Delta_P)^{-2} \quad (1-2.5)$$

$$V_C = 17.5 + \Sigma \Delta_V \quad (1-2.6)$$

本方法使用单位与 Ambrose 法中相同, n_A 为分子中的原子数, Δ 值在表 1-2 中给出。本方法的使用在例 1-2 中予以说明。

表 1-1 临界常数的 Ambrose 基团贡献

	Δ 值		
	T_C	p_C	V_C
烷烃基团中的碳原子	0.1138	0.226	55.1
校正值:			
>CH—(每个)	-0.043	-0.006	-8
>C<(每个)	-0.120	-0.030	-17
双键(非芳烃)	-0.050	-0.065	-20
三 键	-0.200	-0.170	-40
Δ Platt 数 ^① , 乘以脂(肪)族官能团	-0.023	-0.026	—
—O—	0.138	0.160	20
>CO	0.220	0.282	60
—CHO	0.220	0.220	55
—COOH	0.578	0.450	80
—CO—O—OC—	1.156	0.900	160
—CO—O—	0.330	0.470	80
—NO ₂	0.370	0.420	78
—NH ₂	0.208	0.095	30
—NH—	0.208	0.135	30
>N—	0.088	0.170	30
—CN	0.423	0.360	80
—S—	0.105	0.270	55
—SH	0.090	0.270	55
—SiH ₃	0.200	0.460	119
—O—Si(CH ₃) ₂	0.496	—	—
—F	0.055	0.223	14
—Cl	0.055	0.318	45
—Br	0.055	0.500	67
—I	0.055	—	90
在脂(肪)族化合物中的卤(素)校正:			
有 F	0.125	—	—
无 F, 但有 Cl, Br, I	0.055		
脂肪醇 ^②	③	④	15
环状化合物增量(只列出不同于脂族值的):			
—CH ₂ —	0.090	0.182	44.5
>CH—(熔融的环化合物)	0.030	0.182	44.5
双 键	-0.030	—	-15

	Δ 值		
	T_c	p_c	V_c
—O—	0.090	—	10
—NH—	0.090	—	—
—S—	0.090	—	30
芳族化合物			
苯	0.448	0.924	⑤
吡 啶	0.448	0.850	
C_4H_4 (熔融的, 如萘中)	0.220	0.515	
—F	0.080	0.183	
—Cl	0.080	0.318	
—Br	0.080	0.600	
—I	0.080	0.850	
—OH	0.198	-0.025	
非卤化取代的校正值:			
首 位	0.010	0	
每个后续	0.030	0.020	
含—OH 的正对偶	-0.080	-0.050	
不含—OH 的正对偶	-0.040	-0.050	
高氟化脂族化合物			
—CF ₃ , —CF ₂ —, >CF—	0.200	0.550	
—CF ₂ , >CF—(环化合物)	0.140	0.420	
>CF—(熔融的环化合物)	0.030	—	
—H(单基取代)	-0.050	-0.350	
双键(非环化合物)	-0.150	-0.500	
双键(环化合物)	-0.030	—	
(非氟化的化合物的其它增量)			

① Δ Platt 数定义为(同分)异构体的 Platt 数减去相对应的烷烃的 Platt 数。(对 n -烷烃, Platt 数为 $n-1$)。Platt 数是三个键隔开的碳原子总数。此校正值只用于支链烷烃。

② 包括环烷醇和乙二醇, 不含芳醇, 如二甲苯(酚)。

③ 首先确定烃类同态物, 即用—CH₃ 取代每一个—OH 并计算该化合物的 $\Sigma\Delta_T$ 。对每个被取代的—OH 之 $\Sigma\Delta_T$ 减去 0.138。然后, 加上 $0.87 - 0.11n + 0.003n^2$, 其中 $n = [T_b(\text{醇}, K) - 314] / 19.2$ 。例外的是包括甲醇($\Delta_T = 0$), 乙醇($\Sigma\Delta_T = 0.939$) 以及任何其它其 n 值超过 10 的醇。

④ 确定烃类的同态物如同表注③。计算 $\Sigma\Delta_p$ 并对每个被取代的—OH 减去 0.226。再加上 $0.100 - 0.013n$, 其中 n 如同表注③中所计算的一样。

⑤ 当推算芳烃物质的临界体积时, 用烷[烃](基)基团值。

3. Fedors 法^[3]

Fedors 基团贡献法只适用于临界温度。该方法的优点是计算 T_c 时不需要正常沸点数据。Fedors 方程表示如下:

$$T_c = 535 \lg \Sigma \Delta_T \quad (1-2.7)$$

其中 T_c 单位为 K; Δ 数值见表 1-3。本方法的使用在例题 1-3 中予以说明。

表 1-2 临界性质、正常沸点和冻结点的 Joback 基团贡献

	Δ 值				
	T_c	p_c	V_c	T_b	T_f
非环增量:					
$-\text{CH}_3$	0.0141	-0.0012	65	23.58	-5.10
$>\text{CH}_2$	0.0189	0	56	22.88	11.27
$>\text{CH}-$	0.0164	0.0020	41	21.74	12.64
$>\text{C}<$	0.0067	0.0043	27	18.25	46.43
$=\text{CH}_2$	0.0113	-0.0028	56	18.18	-4.32
$=\text{CH}-$	0.0129	-0.0006	46	24.96	8.73
$=\text{C}=\text{C}$	0.0117	0.0011	38	24.14	11.14
$=\text{C}<$	0.0026	0.0028	36	26.15	17.78
$\equiv\text{CH}$	0.0027	-0.0008	46	9.20	-11.18
$\equiv\text{C}-$	0.0020	0.0016	37	27.38	64.32
环增量:					
$-\text{CH}_2-$	0.0100	0.0025	48	27.15	7.75
$>\text{CH}-$	0.0122	0.0004	38	21.78	19.88
$>\text{C}<$	0.0042	0.0061	27	21.32	60.15
$=\text{CH}-$	0.0082	0.0011	41	26.73	8.13
$=\text{C}<$	0.0143	0.0008	32	31.01	37.02
卤(素)增量:					
$-\text{F}$	0.0111	-0.0057	27	-0.03	-15.78
$-\text{Cl}$	0.0105	-0.0049	58	38.13	13.55
$-\text{Br}$	0.0133	0.0057	71	66.86	43.43
$-\text{I}$	0.0068	-0.0034	97	93.84	41.69
氧增量:					
$-\text{OH}$ (醇)	0.0741	0.0112	28	92.88	44.45
$-\text{OH}$ (酚)	0.0240	0.0184	-25	76.34	82.83
$-\text{O}-$ (非环)	0.0168	0.0015	18	22.42	22.23
$-\text{O}-$ (环)	0.0098	0.0048	13	31.22	23.05
$>\text{C}=\text{O}$ (非环)	0.0380	0.0031	62	76.75	61.20
$>\text{C}=\text{O}$ (环)	0.0284	0.0028	55	94.97	75.97
$\text{O}=\text{CH}-$ (醛)	0.0379	0.0030	82	72.24	36.90
$-\text{COOH}$ (酸)	0.0791	0.0077	89	169.09	155.50
$-\text{COO}-$ (酯)	0.0481	0.0005	82	81.10	53.60
$=\text{O}$ (除以上外)	0.0143	0.0101	36	-10.50	2.08
氮增量:					
$-\text{NH}_2$	0.0243	0.0109	38	73.23	66.89
$>\text{NH}$ (非环)	0.0295	0.0077	35	50.17	52.66
$>\text{NH}$ (环)	0.0130	0.0114	29	52.28	101.51
$>\text{N}-$ (非环)	0.0169	0.0074	9	11.74	48.84
$-\text{N}=\text{N}$ (非环)	0.0255	-0.0099	—	74.60	—
$-\text{N}=\text{N}$ (环)	0.0085	0.0076	34	57.55	68.40
$-\text{CN}$	0.0496	-0.0101	91	125.66	59.89
$-\text{NO}_2$	0.0437	0.0064	91	152.54	127.24
硫增量:					
$-\text{SH}$	0.0031	0.0084	63	63.56	20.09

续表

	Δ 值				
	T_c	p_c	V_c	T_b	T_f
—S—(非环)	0.0119	0.0049	54	68.78	34.40
—S—(环)	0.0019	0.0051	38	52.10	79.93

表 1-3

基 团	Δ_T	基 团	Δ_T
—CH ₃	1.79	—NH—	3.04
—CH ₂ —	1.34	>—NH—(芳族)	7.64
>CH— ^①	0.45	>N—	0.89
>C<	-0.22	>N—(芳族)	4.74
=CH ₂	1.59	—N=	4.51
=CH—	1.40	—S—S—	9.83
> C—	0.89	—S—	4.91
≡CH	1.79	—SH	5.36
≡C—	2.46	—F	2.10
=C=	1.03	—F(芳族)	0.45
—COOH	10.72	—F(全氟)	0.54
—CO—O—OC—(酐)	7.95	—Cl	4.20
—CO—O—	5.32	—Cl(双取代)	3.71
—O—OC—CO—O—(草酸)	6.25	—Cl(三取代)	3.71
—CO—	5.36	—Br	5.58
—O—	1.56	—I	8.04
—O—(芳族)	2.68	—I(芳族)	10.77
—OH	5.63	三元环	0.45
—OH(芳族)	9.65	五元环	2.23
—CHO	5.49	六元环	2.68
—C≡N	8.49	环中杂原子	0.45
—C≡N(芳族)	9.38	对双键(非芳烃)中碳取代	0.58
—NH ₂	4.56	苯环中邻位取代	1.16
—NH ₂ (芳族)	9.20	共轭作用, 每双键	0.13

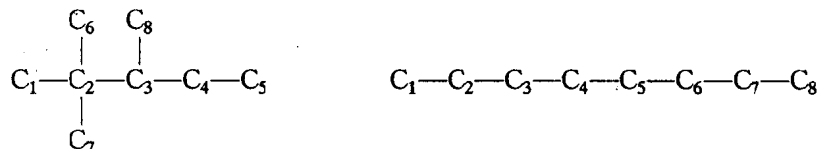
①除>CH—的邻接对偶外, 对每个加 0.76。

例 1-1 因为 Ambrose 法比其它方法稍复杂一些, 故本例题讨论若干个具有代表性的化合物以说明其中某些不太明显的特征。

试推算以下化合物的临界性质; 表中给出的实验的临界值取自附录 A, 此外还给出当使用 Ambrose 方法时所需的 T_b 和 M 值。

化 合 物	T_b, K	M	T_c, K	p_c, bar	$V_c, \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
(a) 2, 2, 3-三甲基戊烷	383.0	114.23	563.5	27.3	436
(b) 1, 反-3, 5-三甲基己烷	413.7	126.24	607.2	—	—
(c) 1, 2, 3-三甲基	449.3	120.20	664.5	34.5	430
(d) 3-甲基丁二酮	367.5	86.13	553.4	38.5	310
(e) N-甲基苯胺	469.4	107.16	701	52.0	—
(f) 2-甲基戊二醇	394.2	102.18	559.5	—	—
(g) 1, 2, 3, 4-四氟苯	367.5	150.08	550.8	37.9	313
(h) 1-氯-2, 2-二氟乙烯	254.6	98.48	400.6	44.6	197
(i) 全氟环己烯	325.2	262.06	461.8	—	—

解:(a)2,2,3-三甲基戊烷 有8个脂族碳,一个>CH—和一个>C<,为了求得 Δ_{Platt} 数,(同分)异构物和烷烃(正辛烷)的Platt数为:



三键分隔开的碳对偶为:

对2,2,3-三甲基戊烷:1-4, 2-5, 4-6, 4-7, 1-8, 6-8, 7-8, 和5-8, 于是Platt数是8

对正辛烷:1-4, 2-5, 3-6, 4-7, 和5-8, Platt数是5

$$\Delta_{\text{Platt}} \text{数} = 8 - 5 = 3$$

$$\Sigma \Delta_{\text{T}} = (8)(0.138) - 0.043 - 0.120 + (3)(-0.023) = 0.872$$

$$\Sigma \Delta_{\text{P}} = (8)(0.226) - 0.006 - 0.030 + (3)(-0.026) = 1.694$$

$$\Sigma \Delta_{\text{V}} = (8)(55.1) - 8 - 17 = 416$$

应用方程式(1-2.1) ~ (1-2.3)

$$T_{\text{C}} = (383.0)[1 + (1.242 + 0.872)^{-1}] = 564.2 \text{ K}$$

$$p_{\text{C}} = (114.23)(0.339 + 1.694)^{-2} = 27.6 \text{ bar} = 2760 \text{ kPa}$$

$$V_{\text{C}} = 40 + 416 = 456 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.456 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

T_{C} 、 p_{C} 和 V_{C} 的误差分别为0.1, 1.1和4.6%。

(b)1,反-3,5-三甲基环己烷 有九个碳原子。六个是正常贡献,而三个是环—CH₂—。另外,有三个>CH—的校正值。不含 Δ_{Platt} 数。

$$\Sigma \Delta_{\text{T}} = (6)(0.138) + (3)(0.090) + (3)(-0.043) = 0.969$$

$$\Sigma \Delta_{\text{P}} = (6)(0.226) + (3)(0.182) + (3)(-0.006) = 1.884$$

$$\Sigma \Delta_{\text{V}} = (6)(55.1) + (3)(44.5) + (3)(-8) = 440$$

应用方程式(1-2.1) ~ (1-2.3)

$$T_{\text{C}} = (413.7)[1 + (1.242 + 0.969)^{-1}] = 600.8 \text{ K}$$

$$p_{\text{C}} = (126.24)(0.339 + 1.884)^{-2} = 25.5 \text{ bar} = 2550 \text{ kPa}$$

$$V_{\text{C}} = 40 + 440 = 480 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.480 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

T_{C} 的误差为-0.2%。 p_{C} 和 V_{C} 没有实验值。

(c)1,2,3-三甲基苯 这是一个芳烃化合物,有一个苯环贡献;有三个CH₃—的烷烃贡献和一个芳(烃)环的取代校正。另外,因为有两个邻位基团,故有两个外加校正值。

$$\Sigma \Delta_{\text{T}} = 0.448 + (3)(0.138) + 0.010 + (2)(0.030) + (2)(-0.040) = 0.852$$

$$\Sigma \Delta_{\text{P}} = (0.924) + (3)(0.226) + 0 + (2)(0.020) + (2)(-0.050) = 1.542$$

$$\Sigma \Delta_{\text{V}} = (9)(55.1) + (3)(-20) = 436$$

注意,关于 $\Sigma \Delta_{\text{V}}$,表1-1提出,当推算芳烃化合物的 V_{C} 时,应该采用烷(烃)基团值。因此,我们假设九个烷(烃)基碳但还包含三个双键。

$$T_{\text{C}} = (449.3)[1 + (1.242 + 0.852)^{-1}] = 663.9 \text{ K}$$

$$p_{\text{C}} = (120.20)(0.339 + 1.542)^{-2} = 34.0 \text{ bar} = 3400 \text{ kPa}$$

$$V_C = 40 + 436 = 476 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.476 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

误差为 -0.1, -1.5 和 11%。

(d) 3-甲基丁二酮 有四个脂族碳；一个>CH—校正值和一个>CO。

$$\Sigma\Delta_T = (4)(0.138) - 0.043 + 0.220 = 0.729$$

$$\Sigma\Delta_P = (4)(0.226) - 0.006 + 0.282 = 1.180$$

$$\Sigma\Delta_V = (4)(55.1) - 8 + 60 = 272$$

于是,

$$T_C = (367.5)[1 + (1.242 + 0.729)^{-1}] = 554.0 \text{ K}$$

$$p_C = (86.13)(0.339 + 1.180)^{-2} = 37.3 \text{ bar} = 3730 \text{ kPa}$$

$$V_C = 40 + 272 = 312 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.312 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

误差分别为 0.1, -3.1 和 0.6%。

(e) N-甲基苯胺 有一个苯环；一个烷(烃)基碳；有一个>NH；和一个芳烃取代。

$$\Sigma\Delta_T = 0.448 + 0.138 + 0.01 + 0.208 = 0.804$$

$$\Sigma\Delta_P = 0.924 + 0.226 + 0.135 = 1.285$$

$$\Sigma\Delta_V = (7)(55.1) + (3)(-20) + 30 = 356$$

注意, 对于 $\Sigma\Delta_V$, 把七个碳原子看作为脂(肪)族的, 和用三个双键校正来处理。

$$T_C = (469.4)[1 + (1.242 + 0.84)^{-1}] = 699 \text{ K}$$

$$p_C = (107.16)(0.339 + 1.285)^{-2} = 40.6 \text{ bar} = 4060 \text{ kPa}$$

$$V_C = 40 + 356 = 396 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.396 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

误差分别为 -0.3% 和 -22%。此处临界压力推算值很差, 可能实验值有误。

(f) 2-甲基戊二醇 2-甲基戊二醇的烃同态物是 2,2-二甲基戊烷, 我们首先需确定 2,2-二甲基戊烷的 $\Sigma\Delta_T$ 和 $\Sigma\Delta_P$ 。

$$\Sigma\Delta_T = (7)(0.138) - 0.120 = 0.846$$

$$\Sigma\Delta_P = (7)(0.226) - 0.030 = 1.552$$

对于临界温度需要校正 $\Sigma\Delta_T$, 如表 1-1 的附注中所指出的, 即对 -OH 减去 0.138, 此外, 还需计算

$$n = \frac{T_b(\text{醇}) - 314.1}{19.2} = \frac{394.2 - 314.1}{19.2} = 4.17$$

并确定校正值 = $(0.87 - 0.11n + 0.003n^2) = 0.463$ 。于是

$$\Sigma\Delta_T(\text{醇}) = 0.846 - 0.138 + 0.463 = 1.171$$

按同样方法, 对于 $\Sigma\Delta_P$, 用 $n = 4.17$

$$\Sigma\Delta_P = 1.552 - 0.226 + [0.100 - (0.13)(4.17)] = 0.884$$

对于 $\Sigma\Delta_V$, 不需要这些校正值, 因此

$$\Sigma\Delta_V = (6)(55.1) - 17 + 15 = 329$$

然后应用方程式 (1-2.1) ~ (1-2.3)

$$T_C = (394.2)[1 + (1.242 + 1.171)^{-1}] = 557.6 \text{ K}$$

$$p_C = (102.18)(0.339 + 0.884)^{-2} = 68.3 \text{ bar} = 6830 \text{ kPa}$$

$$V_C = 40 + 329 = 369 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.369 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

只有临界温度是已知的, 对此性质, 误差为-0.3%。

(g) 1,2,3,4-四氟苯 因为四氟苯不是一个完全氟化的脂族化合物; 推算方法使用苯环加四个芳烃的-F贡献。

$$\Sigma\Delta_T = 0.448 + (4)(0.080) = 0.768$$

$$\Sigma\Delta_P = 0.924 + (4)(0.183) = 1.656$$

$$\Sigma\Delta_V = (6)(55.1) + (3)(-20) + (4)(14) = 327$$

$$T_C = (367.5)[1 + (1.242 + 0.768)^{-1}] = 550.3 \text{ K}$$

$$p_C = (150.08)(0.339 + 1.656)^{-2} = 37.7 \text{ bar} = 3770 \text{ kPa}$$

$$V_C = 40 + 327 = 367 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.367 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

误差为-0.1, -0.5 和 17.0%。

(h) 1-氯-2,2-二氟乙烯 这里有两个脂族碳, 一个双键, 一个氟校正, 两个-F, 和一个-Cl。

$$\Sigma\Delta_T = (2)(0.138) - 0.050 + 0.125 + (2)(0.055) + 0.055 = 0.516$$

$$\Sigma\Delta_P = (2)(0.226) - 0.065 + (2)(0.223) + 0.318 = 1.151$$

$$\Sigma\Delta_V = (2)(55.1) - 20 + (2)(14) + 45 = 163$$

$$T_C = (254.6)[1 + (1.242 + 0.516)^{-1}] = 399.4 \text{ K}$$

$$p_C = (98.48)(0.339 + 1.151)^{-2} = 44.4 \text{ bar} = 4440 \text{ kPa}$$

$$V_C = 40 + 163 = 203 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.203 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

误差为-0.3, -0.4 和 3.0%。

(i) 全氟环己烯 在这最后情况, 为一全氟化合物, 因此式(1-2.1)和(1-2.2)中常数1.242和0.339应改为1.570和1.00, 这里有四个 $(-\text{CF}_2)_{\text{环}}$, 两个 $(>\text{CF}-)_{\text{环}}$ 和一个环双键。

$$\Sigma\Delta_T = (4)(0.140) + (2)(0.140) - 0.030 = 0.810$$

$$\Sigma\Delta_P = (4)(0.420) + (2)(0.420) - 0 = 2.520$$

$\Sigma\Delta_V$ 不能计算

$$T_C = (325.2)[1 + (1.570 + 0.810)^{-1}] = 461.9 \text{ K}$$

$$p_C = (262.06)(1.00 + 2.52)^{-2} = 21.1 \text{ bar} = 2110 \text{ kPa}$$

只有 T_C 是知道的, 误差为0.1%。

例1-2 试应用 Lydersen 法的 Joback 修正式, 推算 3-甲基丁二酮的临界性质。

解: 用表1-2, 对此化合物

	Δ_T	Δ_P	Δ_V
(3)-CH ₃	(3)(0.0141)	(3)(-0.0012)	(3)(65)
>CH-	0.0164	0.0020	41
C=O	$\frac{0.0380}{0.0967}$	$\frac{0.0031}{0.0015}$	$\frac{62}{298}$

因此 $\Sigma\Delta_T = 0.0967$, $\Sigma\Delta_P = 0.0015$, $\Sigma\Delta_V = 298$, 而原子数 n_A 是等于 16 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$)。应用式(1-2.4) ~ (1-2.6), 和 $T_b = 367.5\text{K}$

$$T_C = 367.5[0.584 + (0.965)(0.0967) - (0.0967)^2]^{-1} = 550.2\text{K}$$

$$p_C = [0.113 + (0.0032)(16) - 0.0015]^{-2} = 37.8 \text{ bar} = 3780 \text{ kPa}$$

$$V_C = 17.5 + 298 = 315.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.315 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

T_C , p_C , 和 V_C 的误差分别为 -0.6, 1.9 和 1.7%, 下表中给出 Joback 方法对其它化合物 (例题 1-1 中) 的检验结果。

	误差, %				误差, %		
	T_C	p_C	V_C		T_C	p_C	V_C
(a)	0.4	-4.4	7.0	(f)	-1.2	—	—
(b)	1.4	—	—	(g)	3.6	-7.4	7.0
(c)	-0.3	-8.6	0.3	(h)	-0.1	2.4	8.3
(d)	-0.6	1.9	1.7	(i)	-2.3	—	—
(e)	0	-20	—				

例 1-3 试应用 Fedors 法推算 2,2,3-三甲基戊烷的临界温度。

解: 利用表 1-3

$$\Sigma \Delta_T = (5)(-\text{CH}_3) + -\text{CH}_2 + >\text{CH} + >\text{C} < = (5)(1.79) + 1.34 + 0.45 - 922 = 10.52$$

应用方程 (1-2.7)

$$T_C = (535)\lg 10.52 = 546.8\text{K}$$

误差为 -3.0%。对于例题 1-1 中的各个化合物, 应用 Fedors 方法求得的结果, 其误差为 (a) -3.0%, (b) 0.2%, (c) -0.4%, (d) 1.3%, (e) -0.7%, (f) 8.0%, (g) 12%, (h) 46% 和 (i) 17%。

4. 童景山法^[9]

本方法的特点是使用物质的低压下 $p-V-T$ 数据来推算临界性质。

(1) 临界温度 本方法的计算式为

$$T_C = \frac{T_2 - T_1}{C_0 \left[\left(\frac{\rho_{L1}^S}{\rho_{L2}^S} \right)^{10/3} - 1 \right]} + T_2 \quad (1-2.8)$$

其中 C_0 为引入的一个经验校正系数, 可取 $C_0 = 1.01$ 。使用本公式时, 要求的计算条件: 取 $T_1 < T_b$ (T_b 为正常沸点, K) 和 $\frac{\rho_{L1}^S}{\rho_{L2}^S} = 1.025 \sim 1.125$, 即任选一点, 其饱和密度 ρ_{L1}^S 与第一

点的饱和密度 ρ_{L1}^S 之比, 限制在 1.025~1.125 范围内。显然, 温度 T_2 是参照 $\frac{\rho_{L1}^S}{\rho_{L2}^S} = 1.025 \sim 1.125$ 来考虑取点。最后根据求得的各点的 T_C 值, 求取平均值, 即为所要求的结果。

(2) 临界压力 首先根据低压下饱和状态的 $p-T$ 数据, 按下列方程

$$\ln p = A - B/T \quad (1-2.9)$$

回归确定方程中常数 A 和 B 。再按上式求出 $T_r = 0.7$ 时的饱和蒸气压 p^S 。然后, 根据 $T_r = 0.7$ 时的饱和蒸气压 p^S 数据和偏心因子 ω 值, 应用下列公式求取 p_C

$$p_C = p^S \exp[2.3026(1 + \omega)] \quad (1-2.10)$$

(3) 临界体积和临界压缩因子 作者曾于 1985 年提出如下的饱和液体体积的推算式^[11]

$$V^{\text{SL}} = \frac{R T_c}{p_c} \exp\{- (1.2310 + 0.8777\zeta) [1 + (1 - T_r)^{2/7}]\} \quad (2-6.4)$$

式中 ζ 为物质的构形因子, 参看附录。

当 $T_r = 1$ (临界状态) 时, 式 (2-6.4) 变为

$$V_c = \frac{R T_c}{p_c} \exp[- (1.2310 + 0.8777\zeta)] \quad (1-2.11)$$

因 $p_c V_c / (R T_c) = Z_c$ 为临界压缩因子, 故上式可改写为

$$\ln Z_c = -1.2310 - 0.8777\zeta \quad (1-2.12)$$

首先根据低压下饱和液体 $p-V-T$ 数据求出 $T_r = 0.7$ 时的 V^{SL} 值, 再按式 (1-4.1) 求取 ζ 值, 将它代入式 (1-2.11) 取可求得 V_c 。另外, 按式 (1-2.12) 求得 Z_c , 再按下式

$$V_c = R T_c Z_c / p_c$$

求取 V_c 。

例 1-4 试应用方程 (1-2.8) ~ (1-2.11) 推算 1-丁烯的 T_c 、 p_c 和 V_c 。

解: (1) 临界温度 按照本方法要求: 当 $\rho_{L1}^S / \rho_{L2}^S = 1.025 \sim 1.125$ 时, 则可在 233.15 ~ 293.15K 范围内取点; 现取四个温度点, 并查出各温度点的密度值, 然后按式 (1-2.8) 计算 T_c

$$T_c = \frac{253.15 - 233.15}{1.01 \left(\frac{0.6629}{0.6415} \right)^{10/3} - 1} + 253.15 = 410.95$$

$$T_c = \frac{273.15 - 233.15}{1.01 \left(\frac{0.6629}{0.6190} \right)^{10/3} - 1} + 273.15 = 421.77$$

$$T_c = \frac{283.15 - 233.15}{1.01 \left(\frac{0.6629}{0.6072} \right)^{10/3} - 1} + 283.15 = 424.60$$

$$T_c = \frac{293.15 - 233.15}{1.01 \left(\frac{0.6629}{0.5951} \right)^{10/3} - 1} + 293.15 = 427.33$$

求取平均值, 得 421.16K, 已知文献值为 419.6K。

$$\text{误差} = \frac{421.16 - 419.6}{419.6} \times 100 = 0.37\%$$

(2) 临界压力 利用 $T = 273.15 \sim 363.15\text{K}$ 范围内的 $p-T$ 数据, 根据方程 (1-2.9) 进行回归计算, 得

$$\ln p = 10.1438 - 2.7071/T$$

当 $T_r = 0.7$ 时, 求得 $p^S = 2.5277 \text{ atm} = 2.5612 \text{ bar}$

再根据 $p^S = 2.5612 \text{ bar}$ 和 $\omega = 0.187$, 应用式 (1-2.10), 得

$$p_c = 2.5612 \exp[2.3026(1 + 0.187)] = 39.4 \text{ bar} = 3940 \text{ kPa}$$

已知文献值为 40.22bar (4022kPa)

$$\text{误差} = \frac{39.40 - 40.22}{40.22} \times 100 = -2.04\%$$

(3) 临界体积

从附录C查得1-丁烯的构形因子 $\zeta=0.079$ ，按式(1-2.11)，得

$$V_C = \frac{RT_C}{p_C} \exp[-(1.2310 + 0.8777\zeta)] = \frac{83.14 \times 421.16}{39.4} \exp[-1.2310 - 0.8777 \times 0.079]$$

$$= 242.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.242 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

已知文献值为 $240 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($0.240 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$\text{误差} = \frac{242.12 - 240}{240} \times 100 = 0.88\%$$

1-3 偏 心 因 子^[5,6]

K. S. Pitzer 于 1955 年提出一个物质特性参数，名为偏心因子，其定义式为

$$\omega = -\lg p_r - 1.000 \quad (1-3.1)$$

式中 p_r 是指 $T_r=0.7$ 时物质的对比饱和蒸气压。

ω 是表征物质分子的偏心度或非球形度。因此，对简单的单原子气体， $\omega \approx 0$ ，对于甲烷，它仍然很小。然而对于高分子量烃类， ω 增加。它也随分子极性的增加而增加。目前，偏心因子广泛作为物质分子在几何形状和极性方面的复杂性的度量。使用偏心因子的关联式只限制应用于正常流体。对于量子气体(H_2 , He , Ne)及强极性或非键缔合物质，不宜使用。

附录B中已列出许多物质的 ω 值，供读者查用。

如果在附录B中查不到 ω 值，还可以按下列两个公式进行推算。

(1)Edmister式 如果式(1-2.9)中的常数A和B由一组参数(T_C , p_C ; T_b 及 $p=1\text{atm}$)来确定，并结合 ω 定义式，即式(1-3.1)，即可求得下列方程

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1-\theta} \lg p_C - 1 \quad (1-3.2)$$

式中 p_C 为临界压力，atm; $\theta = T_b/T_C$, T_b 为正常沸点，K。

(2)Lee-Kesler式 该方程是由 Lee-Kesler 蒸气压方程和偏心因子定义式导得的，其形式如下：

$$\omega = \frac{-\ln p_C - 5.92714 + 6.09648\theta^{-1} + 1.28862\ln\theta - 0.169347\theta^6}{15.2518 - 15.6875\theta^{-1} - 13.4721\ln\theta + 0.43577\theta^6} \quad (1-3.3)$$

其中， p_C 的单位和 θ 的定义与式(1-3.2)相同。

通过在临界点(此处 $Z=Z_C$)使用 ω ，可由 $p-V-T$ 关系得到临界压缩因子 Z_C 与 ω 的关系

$$Z_C = 0.291 - 0.080\omega \quad (1-3.4)$$

另一个关系是

$$Z_C = \frac{0.293}{1 + 0.375\omega} \quad (1-3.5)$$

这两个关联式一般不适用于强极性分子。

1-4 构形因子、内压因子和极性因子^[10]

作者曾于 1985 年运用液体分子理论和对比态原理导出了反映物质结构、分子间作用和极性的特性参数，分别称之为构形因子 ζ ，内压因子 η 和极性因子 δ_P ，其定义式为

$$\zeta = -\ln(V_r)^{2/3}(T_r = 0.7) - 1.400 \quad (1-4.1)$$

$$\eta = \lg P_{\text{irr}}(T_r = 0.7) - 1.500 \quad (1-4.2)$$

$$\text{和} \quad \delta_p \equiv \ln \phi = 0.003914 + 0.9218\zeta - 0.4150\eta \quad (1-4.3)$$

其中, ϕ 称为缔合系数。

附录 C 中已列出一些常见的物质的 ζ 、 η 值。

1-5 Riedel 因子

类似于偏心因子的另一特性参数是由 Riedel^[7,8] 确定的。Riedel 因子 α_c 实际被定为

$$\alpha_c = \frac{d \ln p_{\text{VP}_r}}{d \ln T_r} \quad (\text{在临界点}) \quad (1-5.1)$$

然而, 几乎从来不按此定义式来计算。Miller 又提出如下简单方程

$$\alpha_c = 0.9076[1 + T_{br} \ln p_c / (1 - T_{br})] \quad (1-5.2)$$

其中, $T_{br} = T_b / T_c$ (T_b 为正常沸点, K)。

另外, 在偏心因子 ω 与 Riedel 因子 α_c 之间, 还导出了如下的关联式

$$\omega = 0.203(\alpha_c - 7.00) + 0.242 \quad (1-5.3)$$

1-6 Stiel 极性因子

Stiel 极性因子的定义式为

$$X \equiv \lg \frac{p_{\text{VP}_r}}{p_{\text{VP}_r \text{正常}}} \quad (\text{当 } T_r = 0.6) \quad (1-6.1)$$

Stiel 极性因子 X 可由 $T_r = 0.6$ 时的对比饱和蒸气压计算, 即

$$X = \lg p_r(T_r = 0.6) + 1.70\omega + 1.552 \quad (1-6.2)$$

表 1-4 给出少数物质的 Stiel 极性因子数据。

表 1-4 Stiel 极性因子

物 质	X	物 质	X
甲 醇	0.037	水	0.023
乙 醇	0.0	氯化氢	0.008
正丙醇	-0.057	丙 酮	0.013
异丙醇	-0.053	氟甲烷	0.012
正丁醇	-0.07	乙烯化氧	0.012
二甲基醚	0.002	乙酸甲酯	0.005
氯甲烷	0.007	乙硫醇	0.004
氯乙烷	0.005	二乙基醚	-0.003
氨	0.013		

1-7 偶 极 矩

分子的偶极矩是偶极长度与极上电荷之乘积。分子偶极矩的单位是 debye。1 debye 等同于 $10^{-18} (\text{dyn} \cdot \text{cm}^4)^{\frac{1}{2}} = 3.162 \times 10^{-25} (\text{J} \cdot \text{cm}^3)^{\frac{1}{2}}$ 。因此该性质的物理单位为 $[(\text{能量}) (\text{体}$