

石油及天然气物性预测

白执松 罗光熹 编著

石油工业出版社

086527
D618.13
047

石油及天然气物性预测

白执松 罗光熹 编著

5420/06



200304401



石油工业出版社

内 容 提 要

本书主要介绍了石油及天然气的热力学性质及传递性质的各种预测方法,还讨论了烃类热力学性质与 PVT 的严格关系、复杂烃类混合物的特征化方法以及各类相平衡问题的严格热力学算法。本书各章节间联系紧密,层次分明,各种算法附有框图和例题。

本书可供石油院校师生学习参考,特别适合于从事石油天然气和石油化工生产、设计的工程技术人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

石油及天然气物性预测 / 白执松 罗光焘 编著
北京: 石油工业出版社, 1995.6
ISBN 7-5021-1444-0

- I. 石…
- II. ①白…②罗…
- III. 石油天然气地质—物理性质—预测
- IV. P618.13

石油工业出版社出版
(100011 北京安定门外安华里2区1号楼)
石油工业出版社印刷厂 排版印刷
新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 16开 23印张 579千字 印1-1100
1995年6月北京第1版 1995年6月北京第1次印刷
定价: 18.80元

前 言

石油及天然气的物性预测，对于石油化工开发、研究、设计是必不可少的基础工作；流体的物性也是分离过程、流体流动、传热等单元操作的基础数据。

现今，从事石油及天然气开发的工程技术人员为了获取最多的烃生产量，并使操作和投资费用尽可能减少，必须对生产方案与设备作详细的工程分析和精心的设计。分析和设计油、气田的生产设备与方案需要对烃类流体的热力学性质及传递性质有充分的了解。例如，要了解一个分离器在给定条件下能生产多少油和多少气体，必须知道烃类混合物的汽—液平衡关系和密度。粘度和表面张力对油藏流体的流动过程有着重要的影响。因此在石油、天然气的开采、输送、加工以及油藏工程等许多重要应用领域中，都需要精确的烃类流体的粘度和表面张力值；换热器的设计则需要确定流体导热系数的值。总之，实际生产的发展已迫使从事石油及天然气生产的工程技术人员对于所生产出的烃类流体的物性进行研究。

显然，如果拥有可供工程应用的上述烃类流体物性的实测值，将是最好不过的。然而由于石油及天然气组成体系的复杂性，以及实际工程应用相关条件的广泛程度，完全依赖实验的方法来确定烃类流体的物性数据是不可能的。因此，如何从少量的实验数据来关联或仅从构成混合物的各纯物质的物性数据来推算混合物的物性，无疑是十分重要的。本书的主要目的是详细介绍预测石油和天然气混合物的平衡热力学性质以及传递性质的各种计算方法。

本书讨论了平衡性质（或称热力学性质）及传递性质（或称迁移性质）这两类物性的预测方法。在编写过程中只侧重介绍算法，而避免了从分子水平来理解推算物性的统计力学原理。

设立本书各章的目的将在每一章的前言与小结中叙述，这里不再赘述。

本书由白执松、罗光熹编著，周施恩、周安担任主审。限于编著者的水平，错误与不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

1995年1月

目 录

第一章 相平衡经典热力学	(1)
第一节 均匀封闭体系	(1)
第二节 Maxwell 关联	(3)
第三节 均匀敞开体系	(5)
第四节 非均匀封闭体系的相平衡	(7)
第五节 Gibbs-Duhem 方程	(7)
第六节 相律和化学位	(8)
第七节 逸度和活度	(9)
第八节 热力学性质和 P - V - T 间的基本关系式	(12)
小结	(17)
参考文献	(17)
第二章 P - V - T 关系及状态方程	(18)
第一节 P - V - T 标绘图	(18)
第二节 真实流体的状态方程	(20)
第三节 状态方程中的混合规则	(34)
第四节 用状态方程计算热力学性质	(41)
小结	(51)
参考文献	(51)
第三章 纯烃及石油馏分的基础物性	(53)
第一节 各种基础物性	(53)
第二节 分子量	(65)
第三节 正常沸点	(66)
第四节 相对密度与特性因数	(68)
第五节 临界性质	(70)
第六节 偏心因子	(76)
第七节 理想气体的热性质	(78)
第八节 蒸汽压	(91)
小结	(96)
参考文献	(97)
第四章 石油馏分的表征	(98)
第一节 实沸点(TBP)蒸馏	(98)
第二节 TBP 蒸馏窄馏分的表征	(99)
第三节 TBP 残液	(102)
第四节 无 TBP 蒸馏数据的情况	(106)
第五节 虚拟组分的简化	(108)

小结	(112)
参考文献	(113)
第五章 汽—液平衡计算	(115)
第一节 各种平衡级过程	(115)
第二节 多元组分汽—液平衡	(116)
第三节 多组分体系相态中的逆变现象	(118)
第四节 汽—液平衡计算方案	(120)
第五节 汽—液平衡常数 K 的热力学模型	(120)
第六节 泡点、露点计算	(128)
第七节 平衡闪蒸	(139)
第八节 绝热闪蒸计算	(147)
小结	(152)
参考文献	(152)
第六章 密度	(153)
第一节 密度换算表	(153)
第二节 液体烃相密度计算方法	(160)
第三节 石油馏分密度的计算方法	(173)
第四节 气体烃及非极性气体密度的计算方法	(179)
第五节 烃类及非极性气体混合物的密度计算法	(187)
第六节 状态方程法计算混合物汽、液两相的密度	(190)
小结	(192)
参考文献	(193)
第七章 对应态方法	(194)
第一节 宏观对应态原理	(194)
第二节 Lydersen—Greenkorn—Hougen 对应态关联	(199)
第三节 Pitzer 的对应态关联	(200)
第四节 Lee—Kesler 修正的 Pitzer 关联	(230)
第五节 烃类流体的汽化潜热	(238)
小结	(242)
参考文献	(242)
第八章 粘度	(244)
第一节 粘度的定义	(244)
第二节 气体粘度理论	(245)
第三节 粘度关联式	(250)
第四节 烃类液体粘度的计算	(251)
第五节 烃类气体粘度的计算	(262)
第六节 Lohrenz 等的粘度关联式	(270)
小结	(272)
参考文献	(273)
第九章 导热系数	(274)

第一节	导热系数的定义	(274)
第二节	气体运动理论	(274)
第三节	液体烃的导热系数	(275)
第四节	气体烃的导热系数	(285)
小结		(312)
参考文献		(312)
第十章	表面张力	(313)
第一节	液体烃的表面张力	(313)
第二节	石油馏分的表面张力	(319)
第三节	常压下纯非烃类化合物的液体表面张力	(320)
第四节	Macleod-Sugden 关联	(322)
第五节	由粘度估算表面张力	(325)
第六节	烃与水的界面张力	(327)
小结		(330)
参考文献		(330)
第十一章	天然气水合物	(333)
第一节	气体水合物的结构类型	(333)
第二节	气体水合物的相态	(334)
第三节	水合物生成条件的预测	(335)
第四节	防止天然气水合物生成	(349)
第五节	与水合物平衡的天然气中水含量的计算	(355)
小结		(359)
参考文献		(361)

第一章 相平衡经典热力学

石油、天然气从开采到加工成合格的产品，需经历一系列工艺过程。而实际的各种生产工艺过程都是由一系列单元操作及相互连接的过程物流（包括能量流）所组成的大系统。这些结构操作单元的工艺条件和空间排列及其相互连接均需服从一定的生产目的。而被加工的物质（石油及天然气），称之为物流。研究石油及天然气物流的性质，对于石油及天然气加工过程的开发、研究和设计，是必不可少的基础工作。对于储藏于地下的油藏流体，搞清楚在矿藏温度、压力条件下的石油及天然气的相态变化及运移情况，对油藏作出动态分析，是合理开发油藏必不可少的基础性工作。而这些均与石油及天然气的流体性质密不可分。

石油及天然气的性质有两大类：一类是平衡性质或称热力学性质，系指流体处于平衡时的相态和性质。如在给定温度和压力条件下共存相（即气、液或固相）的类型和数量，以及密度、焓、熵和热容等。另一类是与物质或能量的传递过程有关的非平衡的特性。如流体的粘度、热导率以及表面张力等。

近年来，随着石油工业的技术进步，已经能够测定许多石油烃类物性，且积累了大量的烃类物性数据，尤其是纯烃物性数据。但是，石油及天然气工业中所要处理的流体不是纯物质，大多为混合物，且所含复杂组分的组合数是难以确定的。加之，石油及天然气在其各种加工工艺过程中，或在其油气藏条件下的温度、压力变化范围十分广泛，实际混合物流体的物性数据的测定是一个十分耗时，花费甚大的工作。因此，石油科技工作者努力开发各种关联及推算法，即根据组成混合烃的各种纯物质的物性来推算混合物的物性。

本书将以较多的篇幅讨论石油及天然气的平衡物性的推算问题。要解决这个问题，我们首先需求助于经典热力学的基础。本章简要叙述有关石油烃平衡物性推算中涉及的有关热力学的基本公式，这是我们进一步研究的出发点。

第一节 均匀封闭体系

需知，各种热力学体系的划分是人为规定的。因此，我们首先研究最简单的均匀封闭体系。所谓均匀，是指从宏观角度来看体系各点的性质完全一样。如体系各点的密度、温度、组成等性质均相同。由此理解，非均匀封闭体系中的相即是均匀开放体系。所谓封闭，是相对开放而言的，即指体系与环境只有能量交换而无物质交换。易言之，对一个无化学反应发生的封闭平衡体系，其中各组分的摩尔数为常数。其数学的限定条件可表示为：

$$dn_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (1-1)$$

式中 n_i —— i 组分的摩尔数；

C ——全部组分数。

对于一均匀封闭体系，假设该体系与外界的交互作用仅以热量传递和容积功的形式进行。对我们所研究的烃类体系，只考虑内能、动能和位能就足够了，就是说，这里不考虑其它形式的能量，如核能、电磁能及表面能等。

根据能量守恒定律:

$$dU = \delta Q - PdV \quad (1-2)$$

假如变化过程是可逆的, 根据熵的定义, 得:

$$\delta Q = TdS \quad (1-3)$$

所以可得到如下的关系式:

$$dU = TdS - PdV \quad (1-4)$$

上式就是热力学第一、第二定律的联合表达式。它概括了热力学第一定律和第二定律所包含的全部内容, 是我们研究均匀封闭体系的出发点。方程式 (1-4) 包含了体系的五个基本热力学性质函数 (压力 P 、体积 V 、温度 T 、内能 U 和熵 S)。由方程式 (1-4) 可见, 体系内能 U 为 S 和 V 的函数, 应用 Legendre 变换, 对方程式 (1-4) 中的独立变量进行变换可得到均匀封闭体系的另外三个更为方便应用的热力学函数。例如, 我们想互换方程式 (1-4) 中的 P 和 V 的位置, 即以 P 代替 V 作为独立变量。我们可定义一个新的热力学函数 H 。根据 Legendre 变换, 新函数 H 应等于原函数内能 U 减去两个要互换的独立变量的乘积, 且考虑原方程项的符号。我们定义如下新函数:

$$H = U - (-PV) = U + PV \quad (1-5)$$

新定义的函数 H 称为焓, 也为状态函数。对方程式 (1-5) 微分, 并与方程式 (1-4) 合并可得:

$$dH = TdS + VdP \quad (1-6)$$

同样, 将方程式 (1-4) 中的 T 和 S 互换 (但是 P 和 V 不互换), 应用 Legendre 变换, 则可以定义一个新的热力学函数 A :

$$A = U - TS \quad (1-7)$$

对方程式 (1-7) 微分且将方程式 (1-4) 的 dU 代入, 可得:

$$dA = -SdT - PdV \quad (1-8)$$

为采用 T 和 P 为独立变量, 同时互换方程式 (1-4) 中的 T 和 S , P 和 V ; 用 Legendre 变换, 又定义一个新的热力学函数 G :

$$G = U - TS - (-PV) = H - TS \quad (1-9)$$

新定义的热力学函数 A 与 G 分别称之为功函 (Helmholtz 能量) 及自由能 (Gibbs 能量)。

同样对方程式 (1-9) 微分再与方程式 (1-6) 合并, 可得:

$$dG = -SdT + VdP \quad (1-10)$$

通过积分微分方程 (1-4)、(1-6)、(1-8)、(1-10), 原则上可以计算出任意两个状态之间 U 、 H 、 A 、 G 的变化。但是从数学的观点出发, 积分上述微分方程的右侧需要 P 、 V 、 T 和 S 间的函数关系。例如, 为了积分方程式 (1-10), 则应将 S 和 V 表示为温度 T 和压力 P 的函数, 即:

$$S = S(T, P) \quad (1-11)$$

$$V = V(T, P) \quad (1-12)$$

自然, 积分的最后结果 G 将是温度 T 和压力 P 的函数, 即有:

$$G = G(T, P) \quad (1-13)$$

事实上, 对于烃类体系来讲, 已经做了大量地 P - V - T 实验。这是由于烃类体系的 P - V - T 数据丰富, 相对而言易于高度准确地测定; 而其它难于测定的热力学性质通常是通过与 P - V - T 数据关联的办法求得。

第二节 Maxwell 关联

上节, 我们得到八个热力学状态变量, 它们是内能 U 、焓 H 、功函 (Helmholtz 能量) A 、自由能 (Gibbs 能量) G 、熵 S 、温度 T 、压力 P 和体积 V 。那么, 这八个状态变量相互间又是如何关联的, 又将如何得到 S 、 T 、 P 和 V 的相关表达式呢? 需做如下数学处理, 将方程式 (1—13) 改写成全微分的形式:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP \quad (1-14)$$

比较方程式 (1—10) 和 (1—14) 的相同项, 结果得到:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (1-15)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (1-16)$$

在恒定温度 T 条件下, 方程式 (1—15) 对压力 P 求导, 有:

$$\frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right]_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (1-17)$$

在恒定压力 P 条件下, 方程式 (1—16) 对温度 T 求导, 有:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right]_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1-18)$$

由于与求导的顺序无关, 方程式 (1—17) 与方程式 (1—18) 的左侧相等, 结果有:

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1-19)$$

方程式 (1—19) 即为四个 Maxwell 关系式之一。它表明, 只要知道 P - V - T 关系, 即可将 S 与 T 和 P 相关联。当然, 推导 Maxwell 关系式有更为方便的方法, 就是直接对微分方程式 (1—4)、(1—6)、(1—8) 和 (1—10) 应用 Green 定理。事实上, 由方程式 (1—

13) 到 (1—19) 即构成 Green 定理的证明, 它表述为: 如果微分方程式

$$dZ = MdX + NdY \quad (1-20)$$

是恰当的, 则一定有:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial X}\right)_Y = \left(\frac{\partial M}{\partial Y}\right)_X \quad (1-21)$$

将此定理应用于方程式 (1—4)、(1—6) 和 (1—8) 不难求得其余三个 Maxwell 关系式。由方程式 (1—4) 可得:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (1-22)$$

由方程式 (1—6) 可得:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (1-23)$$

由方程式 (1—8) 可得:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1-24)$$

方程式 (1—19)、(1—22)、(1—23) 和 (1—24) 即为著名的 Maxwell 关系式。由于方程式 (1—22) 和 (1—23) 涉及等熵 (恒熵) 条件, 实际上不可能重复实验且难于计算, 故这两个方程实际应用价值较小。此处包括这两个方程式的推导仅为了 Maxwell 关系式的完整性。在将体系的热力学函数 U 、 H 、 S 、 A 和 G 与 T 、 P (或 T 、 V) 相关联时, 方程式 (1—19) 和 (1—24) 十分有用。必须指出的是, 在应用 Maxwell 关系式求得热力学函数与 T 、 P (或 T 、 V) 的关联时, 不可避免地涉及积分过程。这自然地要求参照态性质 (即积分常数)。通常, 选用理想气体作参照态。

由均匀封闭体系所得到的一些重要的热力学关系式汇总列于表 1—1。表中同时包括由基本方程推得的恒等式和 Maxwell 关系式。

表 1—1 均匀封闭体系的一些重要热力学关系式

基本方程	
$dU = TdS - PdV$	$dA = -SdT - PdV$
$dH = TdS + VdP$	$dG = -SdT + VdP$
由基本方程得到的恒等式	

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V &= \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P &= \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T & \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

由基本方程得到的 Maxwell 关系式

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

第三节 均匀敞开体系

相对于均匀封闭体系而言, 均匀敞开体系是指与环境既可发生能量交换也可进行物质交换的体系。现在我们研究, 如何将用于均匀封闭体系的热力学基本关系式应用到敞开体系。

已如前述, 对于均匀封闭体系, U 仅为 S 和 V 的函数, 即:

$$U = U(S, V) \quad (1-25)$$

但是对一均匀敞开体系, 则需要增加一些新的独立变量, 可用各组分的摩尔数表示这些新增加的独立变量。易言之, 均匀敞开体系的内能不仅是 S 、 V 的函数, 而且是体系各组分摩尔数的函数, 可写成:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_C) \quad (1-26)$$

其中, 下标 C 为组分数。 U 的全微分为:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^C \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (1-27)$$

式中下标 n_i 指所有组分的摩尔数, 而 n_j 则是指除 i 以外所有组分的摩尔数。因为上式中的头两项对应于均匀封闭体系, 故而可用表 1-1 的相应算式。偏导数 $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j}$ 称之为化学位, 习惯以 μ_i 示之, 于是方程式 (1-27) 可改写成:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad (1-28)$$

利用前述 H 、 A 、 G 的定义和方程式 (1-28), 可导出均匀敞开体系的其它三个基本方程:

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} dn_i \quad (1-29)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} dn_i \quad (1-30)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i \quad (1-31)$$

下面我们证明方程式 (1—27)、(1—29)、(1—30) 和 (1—31) 中对组成的偏导数是互等的, 即:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

对方程式 (1—5) 微分得到:

$$dH - dU = PdV + VdP \quad (1-32)$$

方程式 (1—29) 减去方程式 (1—27) 且与方程式 (1—32) 合并, 得到:

$$\sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} dn_i = \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i$$

或者

$$\sum_{i=1}^c \left[\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} - \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} \right] dn_i = 0$$

由于不管 dn_i 如何取值, 上式始终成立, 故有:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \mu_i \quad (1-33)$$

用类似的方法, 可得到:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \mu_i \quad (1-34)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \mu_i \quad (1-35)$$

在下面的章节将表明，化学位 μ_i 在描述相平衡态时起着重要的作用。

第四节 非均匀封闭体系的相平衡

非均匀封闭体系可视为由若干个均匀敞开体系所组成；换言之，对于整个非均匀封闭体系中的每一个相即为一均匀敞开体系。当整个非均匀封闭体系处于相平衡态时，从实际应用的目的而言，也可将其中的每一敞开体系（即每一相）视为一均匀封闭体系。因为，当体系处于平衡状态时，不存在任何导致通过相间界面净物质流或能量流的位差。这种情况下，在第一节中所推得用于均匀封闭体系的全部方程，均可用于非均匀体系的每一相。因此，对于非均匀体系而言，在进行各种物性计算之前应确定体系的平衡状态。

可以根据方程式 (1-27)、(1-29)、(1-30) 和 (1-31) 推出平衡状态准则。如选定方程式 (1-29)，可推导出非均匀封闭体系的相平衡准则。（有关证明这里不予介绍，读者可参看本章参考文献[2]的附录及文献[3]的第三章）

对于一具有 N 相和 C 个组分的非均匀封闭体系，其平衡准则如下：

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(N)} \quad (1-36)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(N)} \quad (1-37)$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(N)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(N)} \\ \vdots &\quad \quad \quad \vdots \\ \mu_C^{(1)} &= \mu_C^{(2)} = \dots = \mu_C^{(N)} \end{aligned} \right\} \quad (1-38)$$

方程式 (1-36)、(1-37) 和 (1-38) 表明，非均匀封闭体系呈平衡态时，各相的温度 T 及压力 P 相等，且各组分在所有相中的化学位也相等。这里我们不妨设想，为了使体系达到热和力的平衡，作为整个非均匀封闭体系热位差与力位差的温度和压力必须是均匀的。如果化学位 μ_i 是控制物质传递的强度位能，那么我们也会设想，在过程达到平衡时整个体系中的 μ_i 也应均匀一致。

接下，我们将讨论关于非均匀封闭体系的独立变量（自由度）问题。

第五节 Gibbs-Duhem 方程

已如前述，对于一处于平衡的非均匀封闭体系，每一相的状态可通过其温度、压力和每个组分的化学位来表征——共有 $(C+2)$ 变量。但是，并非所有的变量都是独立的；本节推出

的 Gibbs-Duhem 方程, 将证明此点。

非均匀封闭体系中的某一相可视为一敞开的均匀体系。通过 U 表示的基本方程为:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i \quad (1-39)$$

在恒定的温度、压力和组成下, 由质量为零 ($U=S=V=n_1=n_2=\dots=n_C=0$) 的状态到有限质量 ($U, S, V, n_1, n_2, \dots, n_C$) 状态积分上式。沿此积分途径, 方程式 (1-39) 中的所有系数 (包括 μ_i) 均为常数, 因此积分可得:

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^C \mu_i n_i \quad (1-40)$$

积分途径即相当于, 在恒定的温度、压力和组成条件下, 将此相的微小部分加合在一起, 从而得到一定量的该相。由于 U 是状态函数, 方程式 (1-40) 所表示的结果与积分途径无关。微分上式以便得到可与方程式 (1-39) 比较的通式:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^C n_i d\mu_i \quad (1-41)$$

将方程式 (1-39) 和 (1-41) 比较, 可得:

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^C n_i d\mu_i = 0 \quad (1-42)$$

上式即为 Gibbs-Duhem 方程, 是溶液热力学中的一个基本方程式。此处需要着重指出, 该方程对一相中温度 T 、压力 P 和化学位 μ_i 的同时变化施加了限制。因而表示一相状态的 $(C+2)$ 个强度变量中仅有 $(C+1)$ 个是独立的, 也就是每一相具有 $(C+1)$ 个自由度。

第六节 相律和化学位

一、相律

现在我们可以利用前两节的结果来讨论一个非均匀封闭体系的自由度。对于一具有 N 相 C 组分的非均匀封闭体系, 各相变量的总数应为 $N(C+1)$, 而由方程式 (1-36)、(1-37) 和 (1-38) 所给出的相平衡关系式则有 $(N-1)(C+2)$ 个。用来表征体系的总的变量数减去约束方程数, 即为自由度。如以下式表示自由度, 应有:

$$F = N(C+1) - (N-1)(C+2) = C - N + 2 \quad (1-43)$$

上式即为熟知的相律。

二、化学位

已如前述, 我们已得到了相平衡的热力学解。在非均匀封闭体系达到平衡态时, 各相的温度 T 、压力 P 以及各组分在各个相的化学位 μ_i 必须相等。但是相平衡热力学的任务是要定量地描述每一组分在所有平衡相间的分配问题。而这里所给出的相平衡热力学的解尚不能满足我们的要求。相平衡热力学进一步工作的目标是将抽象的物质化学位与实际中可以测得的物理量——温度、压力和组成相关联。

为了建立这种关系, 我们直接面临的困难是: 我们不能计算化学位的绝对值, 而只能满足于求定伴随独立变量 T 、 P 或组成任一改变所引起的化学位变化。这是由于化学位和可测定物理量间的关系是以微分方程的形式表达, 积分后只能给出差值。对于纯组分 i , 可通过下列微分方程将化学位与温度、压力相关联:

$$d\mu_i = -S_i dT + V_i dP \quad (1-44)$$

式中 S_i ——摩尔熵;

V_i ——摩尔体积。

积分求解在某温度 T 和压力 P 下的 μ_i :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T', P') - \int_{T'}^T S_i dT + \int_{P'}^P V_i dP \quad (1-45)$$

其中上标 r 指某一任意参比点。可根据 $T' \rightarrow T$ 温度范围内的热数据和 $P' \rightarrow P$ 压力范围内的容积数据确定上式右方两项积分值。但是, 化学位 $\mu_i(T', P')$ 未知。因此, 在 T 和 P 下的化学位只能表示为所选定参比态 (T' , P') 下的相对值。

由于不能计算化学位的绝对值使得其实际应用稍为复杂化, 需要选定一参比状态, 又称之为标准态。因此将热力学应用于实际体系时, 选择适当的标准态具有重要意义。

第七节 逸度和活度

由于化学位十分抽象, 因此希望通过某种易和实际物理量建立联系的辅助函数来表达化学位。逸度的概念提供了这种辅助函数。

在简化抽象的化学平衡方程中, G. N. Lewis 首先研究了纯组分的理想气体的化学位, 然后再将理想状况下所得的结果予以普遍化, 应用到所有体系。由方程式 (1-44) 可得:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = V_i \quad (1-46)$$

代入理想气体方程

$$V_i = \frac{RT}{P} \quad (1-47)$$

在恒温下积分 (1—46) 得:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (1-48)$$

上式表明, 对于理想气体在等温条件下压力由 $P^0 \rightarrow P$ 时化学位的改变量等于 RT 和压力比 P/P^0 的对数之积。因此, 对于理想气体, 在恒温条件下抽象热力学量化学位 μ 的变化是实际物理量压力的简单对数函数。方程式 (1—48) 的重要价值在于, 它直接将一个十分抽象的物理量与一个实际的普通强度量相联系。但是, 由推导过程可知, 该式仅能应用于理想气体。为使其通用化, Lewis 定义了一个称之为逸度的函数 f , 并将任一实际体系 (不论是气体、液体或固体; 不论纯组分或混合物; 不论理想体系或非理想体系) 中任一组分的等温化学位变化写成如方程式 (1—48) 的类型

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (T = \text{常数}) \quad (1-49)$$

即用逸度代替 (1—48) 式中的压力。上式中的 μ_i^0 和 f_i^0 分别指标准 (参照) 态下的化学位和逸度, 两者不可独立地选定, 当一个被选定时, 则另一个被确定。由于方程式 (1—49) 只适用于等温条件, 因此参照态的温度必须选定和体系的温度一样。为了能用 (1—49) 式单值地定义 f , 必须对 μ_i^0 有一些规定。因此更加圆满的逸度定义, 需要再补充一个条件:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{y_i P} = 1 \quad (1-50)$$

对纯的理想气体逸度等于压力, 而对理想气体混合物中的 i 组分, 逸度 f_i 等于其分压 $y_i P$ 。而实际体系逸度 f_i 可视为校正的分压。

Lewis 将逸度比 f/f^0 称为活度, 以符号 a 表示。因此方程式 (1—49) 可改写为

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i \quad (1-51)$$

上式表明, 某一物质的活度可提供该物质在某一状态下的化学位和其标准态化学位差值的量度。从而推得, 活度表明一物质相对其标准态的“活泼”程度。

逸度和化学位之间的关系是人们在实现由抽象的热力学变量化学位向物理实测变量转换时的一种概念工具。化学位的概念十分抽象, 难以具体化; 而逸度则不然, 逸度是校正了的压力。

由方程式 (1—49) 可将 (1—38) 式所表示的相平衡准则通过逸度来表示。对于汽相 V , 液相 L , 方程式 (1—49) 可分别写成: