



中国科学院科学出版基金资助出版

流体的热物理化学性质

——对应态原理与应用

项红卫 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统地阐述了一个多世纪以来在化学物理学和热力学中特别重要的对应态原理的基础理论、学科发展和研究内容。详细介绍了对应态原理在流态物质整个区域的物态方程、热力学性质、蒸气压、黏度、导热系数及表面张力的应用。

本书可供热物理、材料冶金、化学化工、能源动力、石油地矿、机械器件及生物医学等领域的有关科研技术人员及大专院校的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

流体的热物理化学性质:对应态原理与应用/项红卫著. —北京:科学出版社, 2003

ISBN 7-03-010358-0

I. 流… II. 项… III. ①流体-物理化学分析②流体-化学热力学
IV. O 642.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 025376 号

责任编辑:胡华强 周巧龙/责任校对:陈玉凤

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

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>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年7月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2003年7月第一次印刷 印张:17 3/4

印数:1—2 000 字数:327 000

定价:45.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

序

物质是人类社会赖以生存和发展的基础,从日常的衣食住行至高新科技都与之密切相关。人类在应用熟知物质的同时,需要不断发现和开发新物质,并使之实用化。因此,了解和掌握物质的性质就显得非常重要。随着科学技术的不断进步,社会需要越来越多的关于物质性质的参考数据,而由于认识的局限性,供需之间总存在着一定差距。

自诺贝尔物理学奖获得者 van der Waals 提出对应态理论以来,人们已提出了分析和预测物质性质的各种模型和方法。对应态原理已被发展为热力学领域中物质性质计算预测的重要基础。回顾 van der Waals 在 1873 年最初提出的对应态理论,单原子或者双原子对称性分子物质的分子间力与对应态性质相联系,表明了球形分子物质符合我们众所周知的物质相似性原理,从而建立了对应态原理的宏观规律和统计热力学体系。1955 年著名科学家 Pitzer 提出从宏观导出而具有分子基础的对应态原理。该原理能更广泛地应用于弱非球形分子,能关联非极性分子物质性质数据资料,对弱非球形分子的描述比 van der Waals 理论精确一个数量级,但不能用以描述强极性分子的物质性质。

《流体的热物理化学性质——对应态原理与应用》一书的作者最近提出的扩展对应态理论是对 Pitzer 对应态理论的重要充实和发展,使之涵盖了强非球形分子,描述强非球形分子比 Pitzer 理论精确了一个数量级,将对应态理论的适用范围推广至极性、缔合和氢键等复杂物质体系,为阐明非球形分子性质提供了新途径。这种对应态原理应是通用于物理化学性质的普适理论,为复杂分子热力学及相关学科的研究提供了可信的理论依据。

该书自始至终抓住普适对应态原理这条主线,从分子水平上系统深入地介绍对应态理论的基本原理和对物质性质研究的意义。这些主导性知识彼此联系,浑然一体,从各个角度阐明了对应态理论的基础理论及其实际应用,反映了分子水平上的研究进展及从分子基础上导出的相应实用方程。

在该书即将出版之际,我写以上数语作为介绍。该书作为富有参考价值的基础工具书,希望能促进学科发展和社会进步。



清华大学教授
中国科学院院士
2002 年 8 月

前 言

在本书即将成册之际,作者写几句话作为前言以表达撰写本书的初衷——希望科学工作者能了解到该领域在分子水平上的研究进展和现状,基础应用工作者能了解到如何在分子基础上导出可应用的方程,而实用技术人员则将发现该书是一本很实用的参考工具书。如此愿望能否实现,这将,也只能,由读者给予评价。

本书具体阐述了一个古老而在一定意义上永远新兴的领域,该领域跨越了包括 19 世纪在内的 1873 年 van der Waals 时期,至今一个世纪又四分之一的时间。作为物理、化学学科下属的该领域对工业的发展和进步起到了不可替代的作用——从 20 世纪整个人类社会的高速发展和进步至目前我们生活和发展所依赖的物质——认识和掌握其性质成为实际应用的基本前提。

鉴于现今该领域的科学文献浩如烟海,本书不可能在很有限的篇幅内囊括该领域的全部内容。但是本书以物理化学领域最普适、最实用的对应态原理(corresponding-states principle)作主线,基本上在不同程度上介绍和阐明了目前该领域的理论和应用知识。这些主导性知识在很大程度上代表了人类在该领域的共同积累。

在本书中,作者试图阐明如此观点:作为科学工作者的我们应时刻切记的——社会需求促进科学研究,科学研究服务于社会,而社会实践反馈于进一步的科学研究。基于此,作者力图从科学工作者的角度出发,尽量从理论背景上阐明每一问题,当然这局限于我们现有的知识;作者也尽量使读者体会在该领域所取得的进步与我们最终对自然规律认识的目标还有多大差距;同时,作者尽量向读者展示如何将理论模型进行简化而达到实际应用以及简化后的计算方程在实际中如何应用。

作者最近建立的扩展普适对应态理论是对对应态原理的重要完善,使对于我们行业有重要影响的对应态原理涵盖了极性、缔合和氢键等复杂物质,得到了该领域国内外同行的广泛兴趣、评价和赞誉。今将该工作汇集成书出版,值此机会,作者感谢以下国际著名科学家对该工作的交流、评价和重视:美国加利福尼亚大学伯克利分校的 J. M. Prausnitz 教授,怀俄明大学的 M. Radosz 教授,美国国家标准和技术研究所(原美国国家标准局)的 M. Chase、W. M. Haynes、D. G. Friend、M. L. Huber、E. W. Lemmon、J. W. Magee、L. A. Weber 博士,赖斯大学的 R. F. Curl 教授,马里兰大学帕克学院的 J. V. Sengers 教授,特拉华大学的 A. Lenhoff 教授和 S. I. Sandler 教授,麻省理工学院的 R. A. Brown 教授,伦敦大学帝国理工学院的 W. A. Wakeham 教授、M. de Reuck、J. P. M. Trusler、A.

Foughour 博士, 剑桥大学的 J. Bridgwater、F. Gladden 教授, 格拉斯哥大学的 J. H. Dymond 教授, 意大利的 G. S. Soave 教授。作者衷心感谢著名热物理学家王补宣先生在百忙之中为本书作序, 感谢中国科学院科学出版基金的资助。

昔陶公云:“奇文共欣赏, 疑义相与析。”本书不敢以奇文自居, 鉴于时间紧迫和作者才学所限, 疏忽和错误之处恐难避免, 还望读者疑义相析, 批评指正。

项红卫

2002 年 8 月于中关村

目 录

序

前言

第 1 章 绪论	(1)
1.1 物质性质	(1)
1.1.1 物质性质的重要性	(1)
1.1.2 物质观	(2)
1.1.3 气体性质和统计力学发展	(3)
1.1.4 临界现象	(4)
1.1.5 物质性质预测的必要性	(4)
1.2 对应态原理概述	(5)
1.2.1 单原子分子的对应态理论	(5)
1.2.2 弱非球形分子的对应态理论	(5)
1.2.3 强非球形分子的对应态理论	(6)

对应态原理

第 2 章 气液状态连续性和临界理论	(9)
2.1 气液状态连续性	(9)
2.2 van der Waals 方程	(9)
2.3 van der Waals 状态方程的对应态形式	(13)
2.4 普遍化的对应态原理形式	(14)
2.5 气液临界现象的平均场理论	(15)
2.5.1 临界现象和 Landau 理论	(15)
2.5.2 临界等温线指数	(17)
2.5.3 共存曲线指数	(17)
2.5.4 等温压缩系数	(18)
2.5.5 定容热容临界指数	(19)
2.6 标度理论和重正化	(20)
2.6.1 标度理论	(20)
2.6.2 重正化群临界指数	(22)

参考文献	(23)
第3章 分子间力与物质分类	(25)
3.1 分子间力.....	(25)
3.1.1 短程力	(26)
3.1.2 长程力	(26)
3.2 分子间势能函数.....	(32)
3.2.1 硬球势能函数	(32)
3.2.2 方阱势能函数	(32)
3.2.3 Sutherland 势能函数	(33)
3.2.4 Lennard-Jones 势能函数	(33)
3.2.5 Kihara 势能函数	(33)
3.2.6 Stockmayer 势能函数	(33)
3.3 物质分类.....	(34)
3.3.1 简单分子.....	(34)
3.3.2 球状分子.....	(36)
3.3.3 非球形非极性分子	(37)
3.3.4 极性分子.....	(37)
参考文献	(38)
第4章 对应态原理的理论基础	(39)
4.1 单原子分子的两参数对应态理论.....	(39)
4.1.1 综述	(39)
4.1.2 两参数对应态理论的假设.....	(39)
4.1.3 两参数对应态理论的导出.....	(40)
4.1.4 两参数对应态理论和性质.....	(42)
4.2 非对称分子的对对应态理论.....	(45)
4.2.1 非对称分子对应态理论的导出	(45)
4.2.2 量子效应.....	(49)
4.2.3 金属	(51)
参考文献	(52)
第5章 对应态参数	(53)
5.1 临界参数.....	(53)

5.2 偏心因子.....	(53)
5.3 偏球形因子.....	(54)
5.4 普适对应态理论和性质.....	(57)
5.4.1 维里系数.....	(57)
5.4.2 压缩因子.....	(57)
5.4.3 焓差	(57)
5.4.4 熵差	(57)
5.4.5 逸度	(58)
5.4.6 饱和蒸气压	(58)
5.4.7 液体密度.....	(58)
5.4.8 比热容	(58)
参考文献	(58)

对应态应用

第 6 章 热力学性质	(61)
6.1 热力学关系式.....	(61)
6.1.1 热力学基本关系	(61)
6.1.2 状态方程综述	(63)
6.2 维里方程.....	(65)
6.2.1 综述	(65)
6.2.2 Lennard-Jones 流体的维里方程	(66)
6.2.3 Kihara 流体的维里方程	(67)
6.2.4 实际流体的维里方程	(69)
6.2.5 维里方程的热力学性质表达式	(77)
6.3 跨接状态方程.....	(77)
6.3.1 临界涨落和热力学性质	(77)
6.3.2 热力学性质的非经典规律.....	(78)
6.3.3 跨接状态方程	(80)
6.3.4 跨接状态方程的热力学关系式	(82)
6.4 立方型状态方程.....	(86)
6.4.1 普遍化立方型状态方程	(86)
6.4.2 Patel-Teja 方程的对应态热力学关系式	(87)
6.4.3 普遍化立方型状态方程的热力学性质表达式	(88)
6.5 硬球状态方程.....	(88)

6.5.1 基本理论	(88)
6.5.2 硬球状态方程	(91)
6.5.3 CS-PT 状态方程的对应态形式	(92)
6.6 Martin-Hou 状态方程	(93)
6.6.1 Martin-Hou 状态方程的硬粒子理论的导出	(93)
6.6.2 Martin-Hou 状态方程的热力学特性	(95)
6.6.3 Martin-Hou 状态方程的对应态形式	(97)
6.7 液体方程	(97)
6.7.1 综述	(97)
6.7.2 饱和液体密度的对应态形式	(98)
6.7.3 与实验数据的比较	(98)
6.8 Benedict-Webb-Rubin 状态方程	(102)
6.8.1 Benedict-Webb-Rubin 状态方程基本形式	(102)
6.8.2 Benedict-Webb-Rubin 方程的热力学关系式	(103)
6.8.3 Benedict-Webb-Rubin 方程热力学性质的对应态形式	(103)
6.9 多参数状态方程	(104)
6.9.1 综述	(104)
6.9.2 Jacobsen-Stewart 状态方程	(104)
6.9.3 Wagner 及其合作者发展的状态方程	(105)
6.9.4 项-谭-陈整个热力学面的跨接状态方程	(107)
6.9.5 热力学性质表达式	(110)
6.10 对应态热力学性质和计算偏差	(111)
参考文献	(163)

第7章 蒸气压	(169)
7.1 综述	(169)
7.2 相变理论	(170)
7.3 蒸气压方程	(170)
7.4 蒸气压计算	(179)
7.4.1 典型物质的蒸气压计算	(180)
7.4.2 外推至临界点	(184)
7.4.3 外推至三相点	(186)
7.5 蒸气压的普适对应态理论	(188)
7.5.1 蒸气压的普适对应态形式	(188)

7.5.2	与实验数据的比较	(191)
7.5.3	各类方法的比较	(192)
7.6	卤代甲烷的对应态蒸气压	(197)
7.6.1	综述	(197)
7.6.2	蒸气压实验数据	(198)
7.6.3	比较和结果	(204)
7.7	总结	(220)
	参考文献	(220)
第8章	迁移性质	(227)
8.1	综述	(227)
8.2	气体迁移性质理论	(228)
8.3	气体零密度迁移性质	(230)
8.3.1	气体零密度黏度的对应态形式	(230)
8.3.2	气体零密度导热系数的对应态形式	(231)
8.3.3	与实验数据的比较	(232)
8.4	气体迁移性质的维里系数	(236)
8.4.1	Rainwater-Friend 理论	(236)
8.4.2	第二黏度维里系数的表达式	(238)
8.5	临界区的迁移性质	(238)
8.5.1	迁移性质的临界奇异性	(238)
8.5.2	迁移性质的对应态形式	(241)
8.6	整个流态区的黏度	(243)
8.6.1	黏度方程	(243)
8.6.2	黏度的对应态形式	(244)
8.6.3	与实验数据的比较	(246)
	参考文献	(251)
第9章	表面张力	(254)
9.1	综述	(254)
9.2	表面张力基本理论	(255)
9.2.1	Young-Laplace 理论及其改进式	(255)
9.2.2	van der Waals 理论及其改进式	(255)
9.2.3	Young-Laplace 理论及 van der Waals 理论的等价性	(257)

9.3 表面张力临界理论	(258)
9.3.1 表面张力的临界特性	(258)
9.3.2 表面张力临界普适性	(259)
9.4 对应态表面张力	(260)
9.4.1 Macleod 方程的统计力学导出	(260)
9.4.2 表面张力的改进 Macleod 方程对应态形式	(263)
9.4.3 与实验数据的比较	(265)
参考文献	(265)

第 1 章 绪 论

流体和混合物性质定量预测的最有力工具是对应态原理。

——T. W. Leland 和 P. S. Chapple, 1968

一个理论特别有用,称之为对应态理论,它的现代形式具有分子基础。

——R. C. Reid, J. M. Prausnitz 和 B. E. Poling, 1987

一个普遍对应态理论已证明了比过去所通常认为的好得多。基于该原理的方法是理论和预测性的,它具有统计力学和分子运动论的坚实基础,并有非常大的范围和准确性。它不仅能够合理地描述实验数据,更重要的是,能够预测实验数据之外的性质。

——M. L. Huber 和 H. J. M. Hanley, 1996

1.1 物质性质

1.1.1 物质性质的重要性

物质是人类社会赖以生存和发展的基础。随着科学技术的进步和发展,人们需求越来越多的物质。物质在现代生活所依赖的各种生产和设备的运行中也起着重要作用。尤其有些物质在工业过程中是极为重要的,例如水、二氧化碳、空气、液态和气态燃料等等,都与人类的生存与发展密切相关。就工程应用而言,物质是工业领域,诸如能源动力、石油化工、冶炼提纯、制冷供暖及其相关工程等从事应用、计算与设计的基础。

科学家和工程师只有依靠物质的性质才能更好地利用它们和研制新的物质。即使理论物理学家,也经常需要物质性质并与实验结果进行比较来验证其学说。迄今为止,科学家和工程师已积累了大量的物质性质数据,但是由于工业技术不断向新领域发展,这些数据仍不能满足实际需要。我们仍需要研究预测物质性质的可靠方法。鉴于物质性质主要决定于组成物质的分子的性质,因此,要清楚了解物质性质,必须了解分子的特性。

1.1.2 物质观

人类一直探求物质的构成及其客观规律。关于物质的构成,我们今天也还不够清楚,预言中所谓的更基本粒子还仅仅是科学设想。这倒相当于老子的物质观“有物混成,先天地生,寂兮寥兮,独立而不改,周行而不殆,可以为天地母,吾不知其名,强字之曰道。”然而人类不断的探索,无疑地加深了我们对物质构成的认识。古代把生活中常见的几种物质或运动形式进行了初步归纳分类,这是物质性质学概念的最初萌芽。因此,不少国家都出现了把万物归于几种基本元素的这类朴素观点。我国大约在殷末周初,就产生了古老的物质结构假说。据《尚书·洪范》载,认为万物是金、木、水、火、土“五行”物质构成的,这就是所谓的“五行说”。公元前7世纪,杰出的政治家、军事家管仲在《管子·水地篇》中提出了水是万物和诸生的统一本原。墨家提出了物质与原子概念相似的不能再分的“端”的思想,指出物质间有空隙,而“端”是无空隙的最小原始单位。我国古代原子观念比较薄弱,但是关于物质可分尽与不可分尽的争论还是激烈的。名家惠施(约公元前370~前310)提出“至大于外,谓之大一,至小无内,谓之小一。”“小一”的概念就是物质分割到一定的程度而不能再分。而名家公孙龙(约公元前320~前250)则提出“一尺之锤,日取其半,永世不竭”的著名论断。从公元前4世纪末宋钲和尹文提出宇宙万物统一于“气”的假设后,就出现了我国最古老的物质结构假设——元气论。经过历代唯物主义哲学家的不断补充和发展,至明末清初,达到顶峰。这个学说认为:宇宙天体和世界万物都是由一种所谓“气”的物质构成,这种物质微粒的运动和处于矛盾冲突的两种属性,就构成了宇宙天体和物质运动的多样性。总之,我国自然哲学中的“气”大致可以归纳为充斥于天地万物内外的、有生命的、连续不绝的、变化无穷的物之本原。它比西方的“以太”、流体、波、场都来得广泛。到了明代,王夫之(1619~1692)进一步由“气”导出了守恒原理,这比热力学第一定律的出现早了约200年。得出了“生非创有,死非消灭”的重要结论。在《张居正蒙注·太和篇》中提出“散也吾体,聚也吾体,其本体不为之损益。”这种流传了2000多年的元气论,迄今尚具有一定的价值,是世界上最古老的具有影响的一种一元自然观,它包括了天与地、阴与阳、无机与有机、物质与能量、有形与无形、瞬变与渐变、微观与宏观等等的统一,用以解释自然界物质的相互作用以及物质之间同一性的规律,展示了人类的高度智慧和广阔视野。在古希腊,Thales认为,“水是万物之源”,物质由水和水的衍生物组成。Heraclitus则以土、气、火、水作为物质组成的基本元素。Democritus认为物质由不同微粒组成。Pythagoras、Aristotle等曾以辩证思想给出了物质世界的联系并力图统一自然规律于一体。这些源远流长的哲学观点对后世产生了巨大的影响,这使我们看到人类一开始就企图认识自然、解释自然,力求以一种简单、普遍的观点和手段去揭示自然规律。这以后,Gassendi的复兴原子论,提出物

质由分子弹组成,假设分子弹可向各个方向运动,并以此解释气、液、固三种物质状态。Boyle 在 1662 年引进了压强的概念,从实验得到了气体定律并提出了空气定性理论,解释了气体性质。Newton 认为,气体分子对周围粒子的斥力使得气体压强与体积成反比。对原子论的观点与化学、物理和热学方面的研究,直接促成气体分压定律和倍比定律的发现者——英国著名化学家 Dalton 创立了科学的原子论——这为化学,也为整个自然科学的发展提供了一个重要的基础。

1.1.3 气体性质和统计力学发展

人类对自身最重要的物质,诸如空气和水,也进行了逐渐系统的研究。Charles 定律和 Gay-Lussac 定律与 Avogadro 假设的结合得到了气体定律, $pV = nRT$, 这可能是第一个重要的物质性质关系式。该关系式偏离理想气体定律很小,这种偏离与气体分子的性质紧密相关。随后人类发现了这样的问题,即物质在某些状态是无法用气体定律来描述的。因而就给出如此科学限定,那就是以上的气体定律只适用于它所适用的范围,即所谓的理想气体。若要问什么是理想气体呢? 我们只能这样回答,那就是压缩因子在其可允许误差范围之内近似于 1,由此产生了理想气体模型。这种模型帮助我们从事物态上理解热力学性质的规律。van der Waals 方程、维里方程以及其他物态方程都定量地表示了这类偏差。理想气体定律的这些扩展应用,一方面推进了分子理论的发展,更为重要的是,为扩展应用到物质性质提供了概念和方法的基本思想,尤其是 van der Waals 方程导出的对应态原理,这也正是本书所阐明的。对物质性质起重要作用的是热力学的研究。热力学是与分子学说同时发展起来的一门学科,二者紧密相关并相互依存。热力学本身不能给出物质性质,只有通过分子学说或实验才能导出。但是热力学与物质性质相互联系,如 Clausius-Clapeyron 方程使得从易于得到的蒸气压数据计算出气化焓;由热力学第二定律导出的化学势概念,是理解化学平衡与相平衡的基础;而 Maxwell 方程则给出了自 $pVTx$ 关系计算物质热力学性质的重要方法。

Maxwell 在 1859 年始而于 1866 年完成的气体动力理论的研究,发现了气体分子速度分布律。基于 Boltzmann 和 Gibbs 的奠基工作,统计力学得到了长足发展,理解了由分子构成体系的统计规律,建立了热力学性质和迁移性质与分子和分子速率的定量关系,形成了一系列热力学函数之间的热力学方程,使热力学发展成为体系严密、应用方便的普遍学科。用气体运动理论计算的物质性质与实验的偏差促使人们对分子之间相互作用进行了研究。分子之间距离适当时相互吸引,距离很小时相互排斥,这是进行分子性质研究的基础。Lennard-Jones 势能函数及其他一些势能函数定量表示了分子间的这种吸引和排斥作用。而近代的位能函数考虑了分子形状和极性分子中非对称电荷分布的作用。

1.1.4 临界现象

Andrews 于 1869 年发现的临界点表明了理想气体模型的局限。为了解释这一重要物理现象所做出的努力,导致了其后的理论物理学家 van der Waals 于 1873 年提出了 van der Waals 模型,这标志着平均场理论的首次引入。1895 年,Pierre Curie 测量了镍的磁状态参量,在其后命名的居里点,磁化强度与温度的变化和二氧化碳的密度与温度的变化非常相似。1907 年,Pierre Curie 按照流体的 van der Waals 方程构造了描写镍状态方程的平均场理论,Wiess 提出了为解释铁磁体-顺磁体相变的分子场理论。1934 年,Bragg 和 Williams 提出了合金有序-无序相变的平均场理论。1937 年,Landau 给出了以上平均场理论的普遍表述。1957 年 Bardeen, Schrieffer 和 Cooper 提出了超导微观理论。这些平均场理论给出的临界指数,随着实验技术的提高,显示出与实验结果的矛盾。随着普适性与标度假定的引入,Ising 模型的物理意义得到了证明,普适类成为与实验一致的物理概念。这两个概念突破了平均场理论的框架,导致了理论物理学家 Wilson 于 1972 年提出临界现象的重正化群理论。

1.1.5 物质性质预测的必要性

在实际应用中,人们经常需要一些尚未测定而又无法用已有理论计算出的物质性质。虽然在许多手册和书籍上都提供了数据来源,越来越多的杂志也致力于汇编和评选物质性质的数据,且计算机数据库正成为计算机辅助流程设计的常规组成部分,但是实际应用中的化合物很多,由这些化合物形成的混合物数目更多。据报道,现有的化学物质有 5000 种,通常使用的物质也有 2 万种,但现有有着最完整实验数据的物质却只不过数十种。在这种情况下,若想拥有现成的全部实验数据是不可能的。如果这些物质的性质都依靠实验测量,其难度更是不可想象的。另外,人们对准确数据的需求不断增加,而相应的新数据积累速度却供不应求,尤其是多组分混合物的数据更为缺乏。从新的实验测试中有可能得到所需的数据,但这种测试常常是既昂贵又费时。为尽量节约实验测量所需要的物力和财力,人们必须预测所需要的性质数据。我们需要能满足实验精度的方程、在理论上数学形式简单的方程、普遍适用于各类物质的方程、可依据有限的实验数据预测宽范围性质的方程。方程的形式越普适,就越能反映自然规律,对我们认识其他没有宽范围实验数据的物质性质就越有指导作用。这就给我们大家提出了如此研究课题:如何能依据有限的数据更好地预测所需的性质?由此就导致了更有理论基础、物理形式更简单、更普适和更可靠地预测物理性质的相应理论。

1.2 对应态原理概述

1.2.1 单原子分子的对对应态理论

在很多描述物质性质的分子理论中,对应态原理是特别有用的理论。一个多世纪以来,对应态原理已发展成为物理化学领域中最有用、最可靠和最具有普遍意义的理论。

诺贝尔物理学奖获得者 van der Waals(1873)的对应态理论仅适用于单原子物质,表明如此普遍法则为取决于分子间力的平衡性质以普遍方式与临界性质相联系。对应态原理对于建立物质性质方程和预测方法提供了最重要的基础。van der Waals 证明可用两参数状态方程描述所有物质的性质,该原理在理论上成立。如图 1.1 所示的为各类典型物质气液共存线的对应态形式。

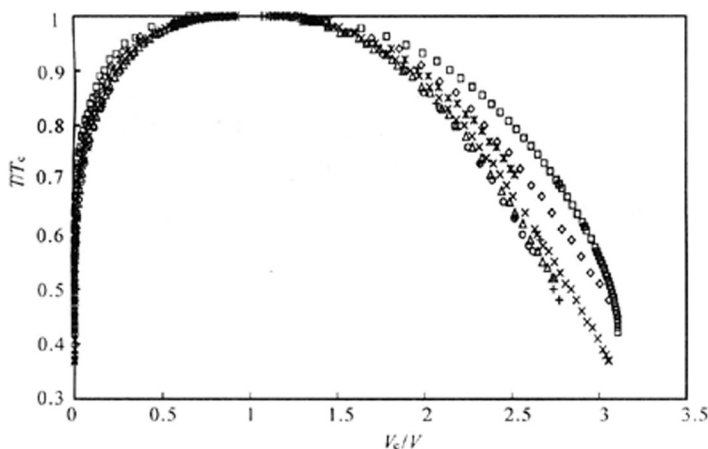


图 1.1 各类典型物质的气液共存曲线

(○)氩; (+)甲烷; (Δ)氮; (×)乙烯; (*)二氧化碳; (◇)1,1,1,2-四氟乙烷 (R134a); (□)水

对应态原理成功应用于物质数据的关联有力地促进了主要取决于分子间力的其他性质的研究,这些对工程应用有很重要的价值。对应态理论最初以宏观为基础,其现代形式具有分子基础。正如 Pitzer 在 1939 年所证明的,如果分子间位能函数只需要两个特征参数,那么该原理同样也是成立的。

1.2.2 弱非球形分子的对对应态理论

在配分函数中引入严格的简化,可自统计热力学导出对应态原理。在为建立估算方法提供框架的统计热力学中引入不甚严格的简化,有时可以得出其他一些有用的结果。只要具有分子相互作用势能函数的表达式,原则上可导出描述各种

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com 5 ·