

2 流体的 P-V-T关系

本章目的：

- 1.流体的P-V-T关系可直接用于工程设计，如：
 - (1) 一定P、T下求V
 - (2) 流体输送管道的选取
 - (3) 储罐的压力
- 2.用可以直接测量的热力学性质（如P、V、T、 C_p 、 C_v 等）计算不可以直接测量的热力学性质（如H、S、U、A、G、 γ 等）

本章要求：

1. 了解纯物质的P-T图和P-V图
2. 正确、熟练地应用R-K方程、两项Virial方程计算单组分气体的P-V-T关系
3. 正确、熟练地应用三参数普遍化方法计算单组分气体的P-V-T关系
4. 了解计算真实气体混合物P-V-T关系的方法，并会进行计算。

本章重点： R-K方程、两项Virial方程、三参数普遍化方法

难点： 纯物质的P-V-T图、真实气体混合物P-V-T关系的混合规则

2 流体的 P-V-T关系

2.1 纯物质的P-V-T关系

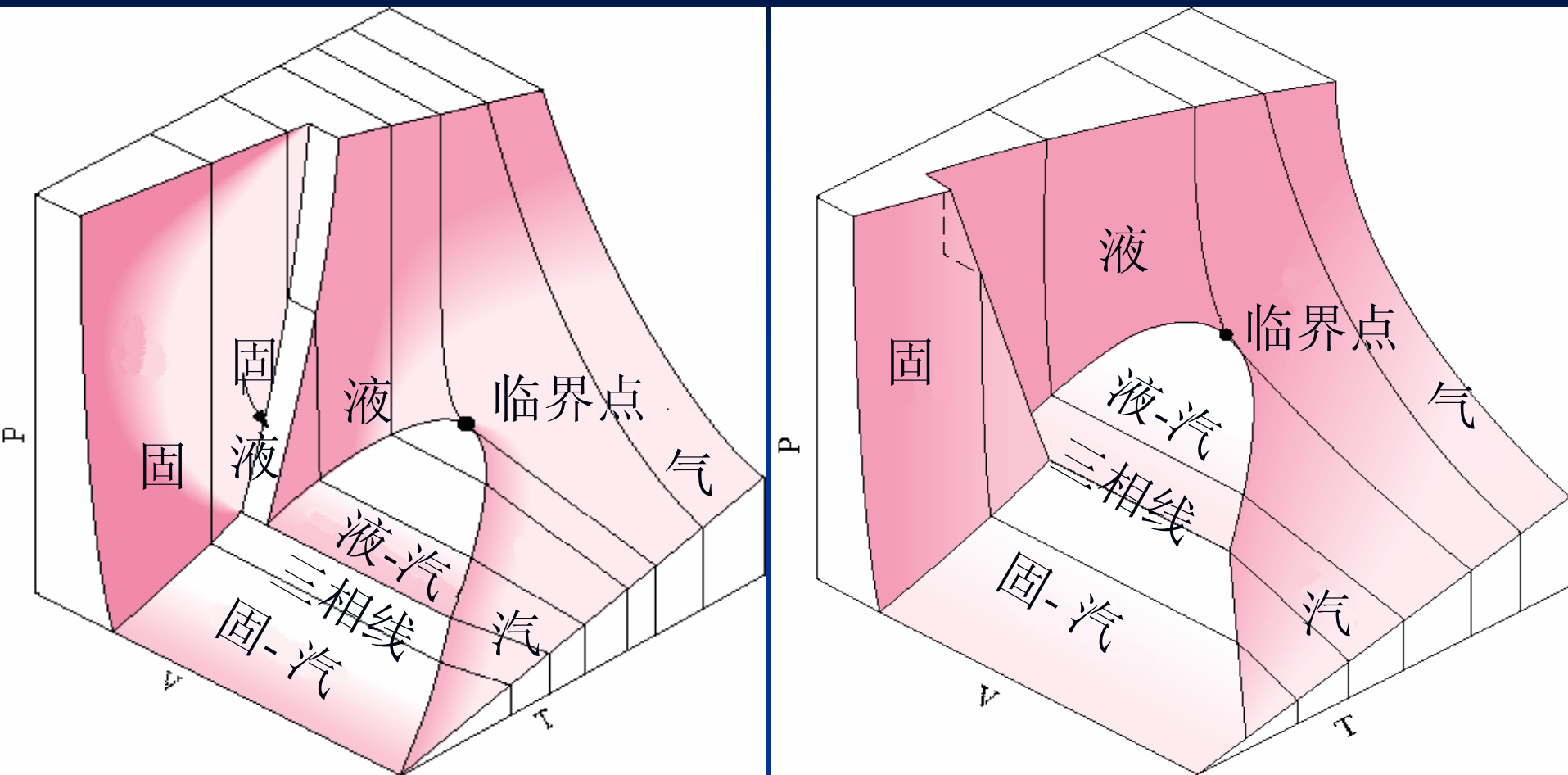
2.2 气体的状态方程

2.3 普遍化关系式及其应用

2.4 真实气体混合物的P-V-T关系

2.5 液体的P-V-T性质

2.1 纯物质的P-V-T关系



凝固时收缩

凝固时膨胀

图2-1 纯物质的P-V-T相图

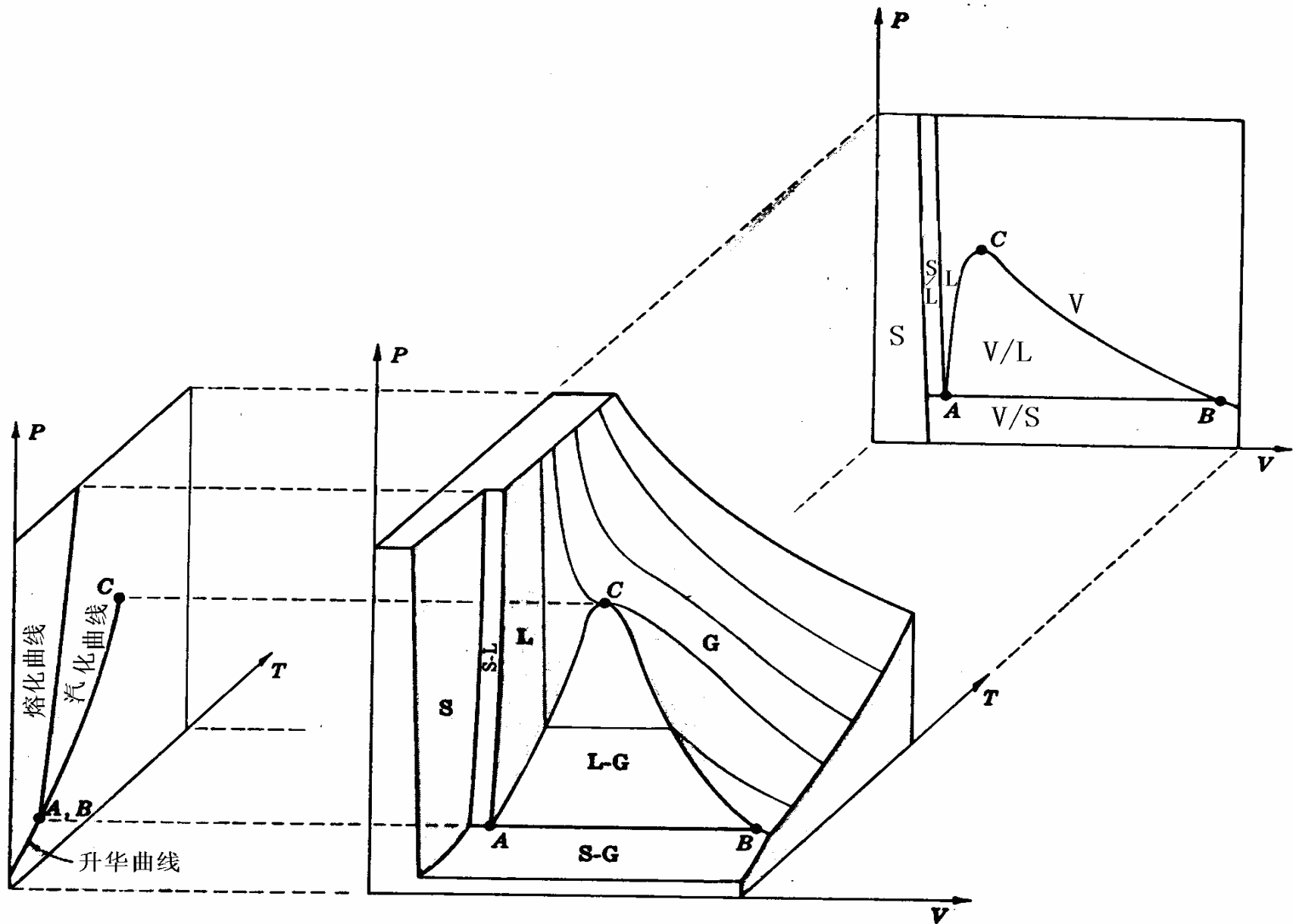
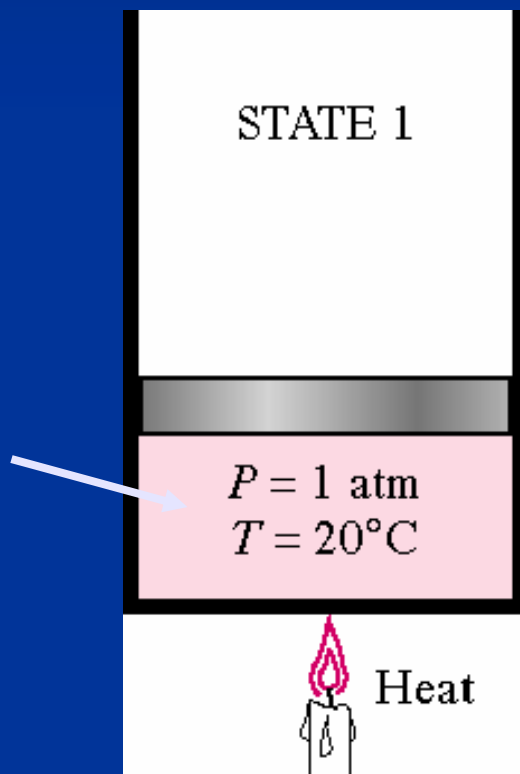


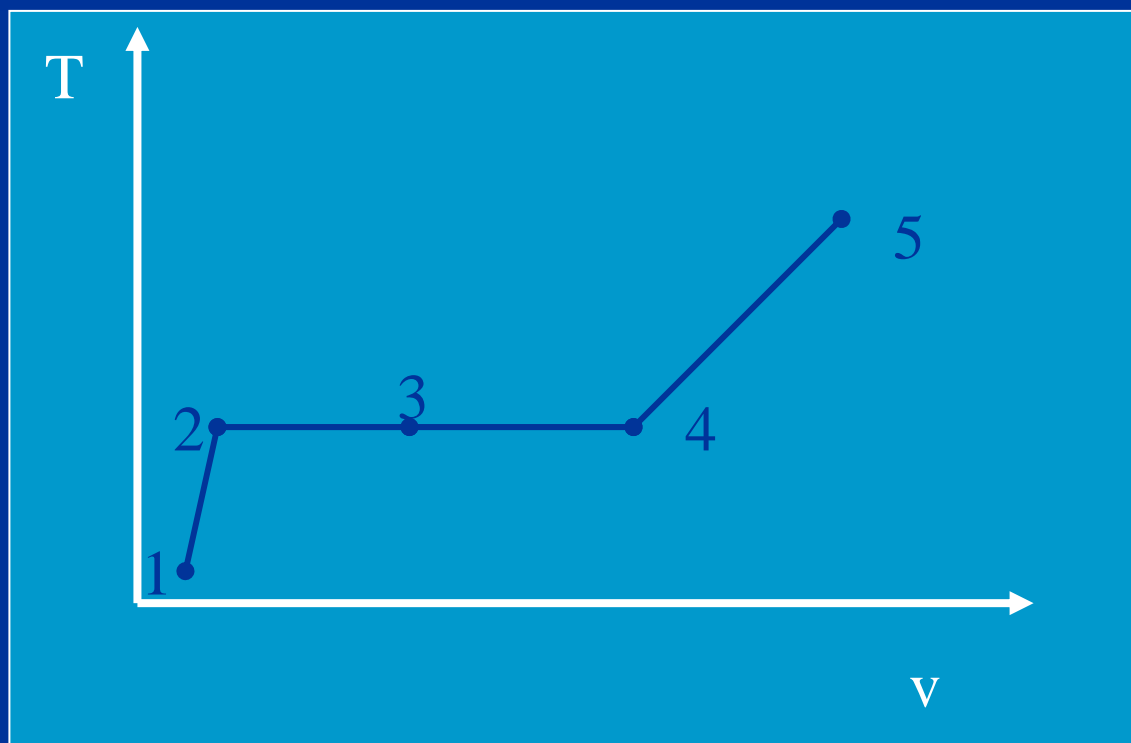
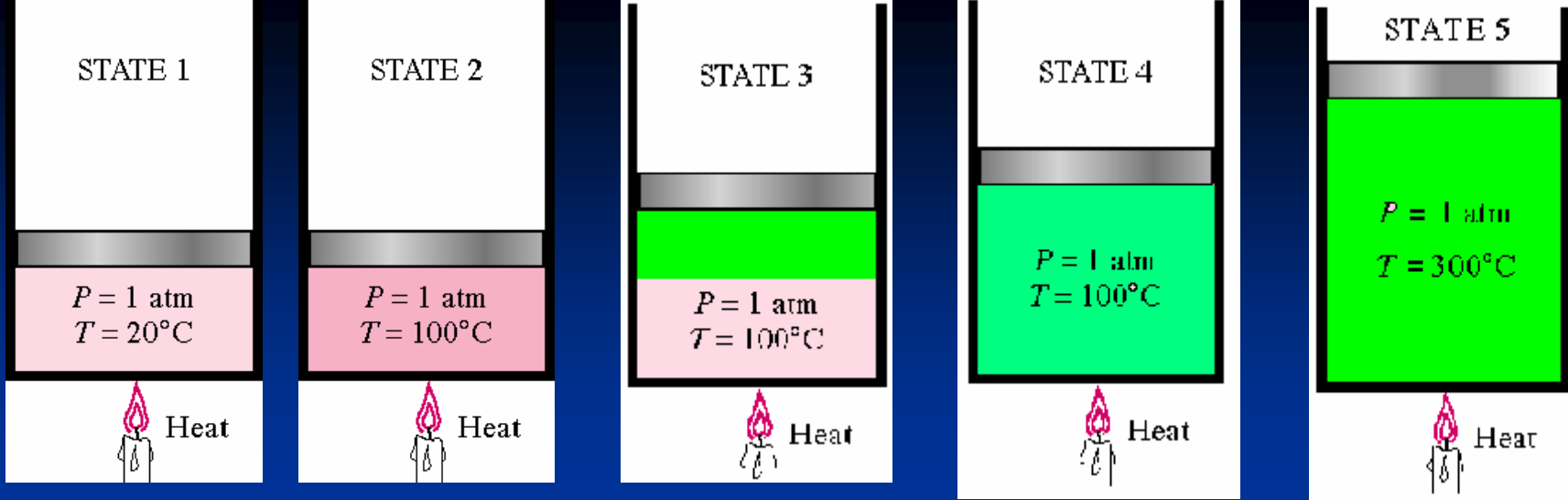
图2-2 P-V-T相图的投影图

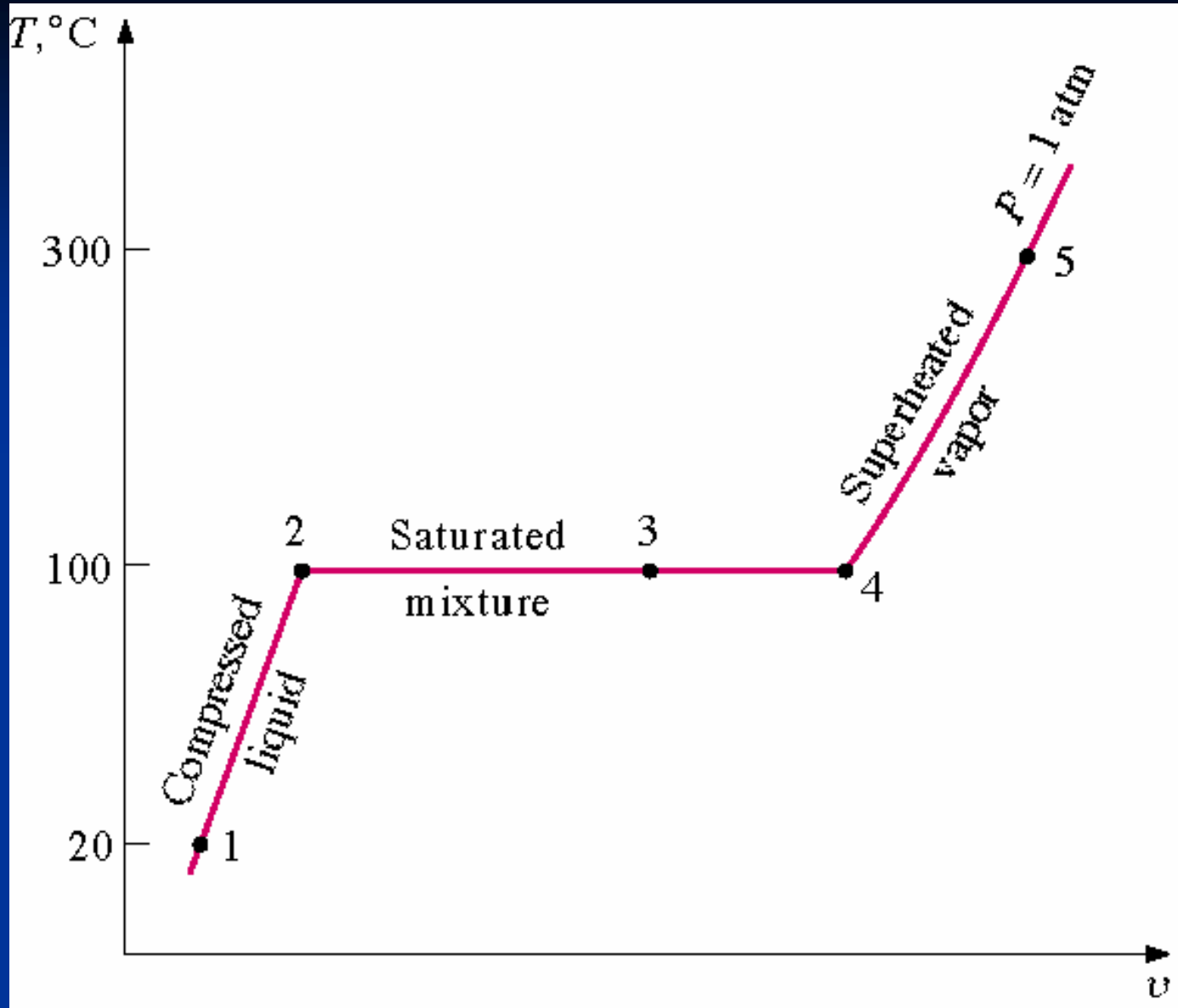
在常压下加热水

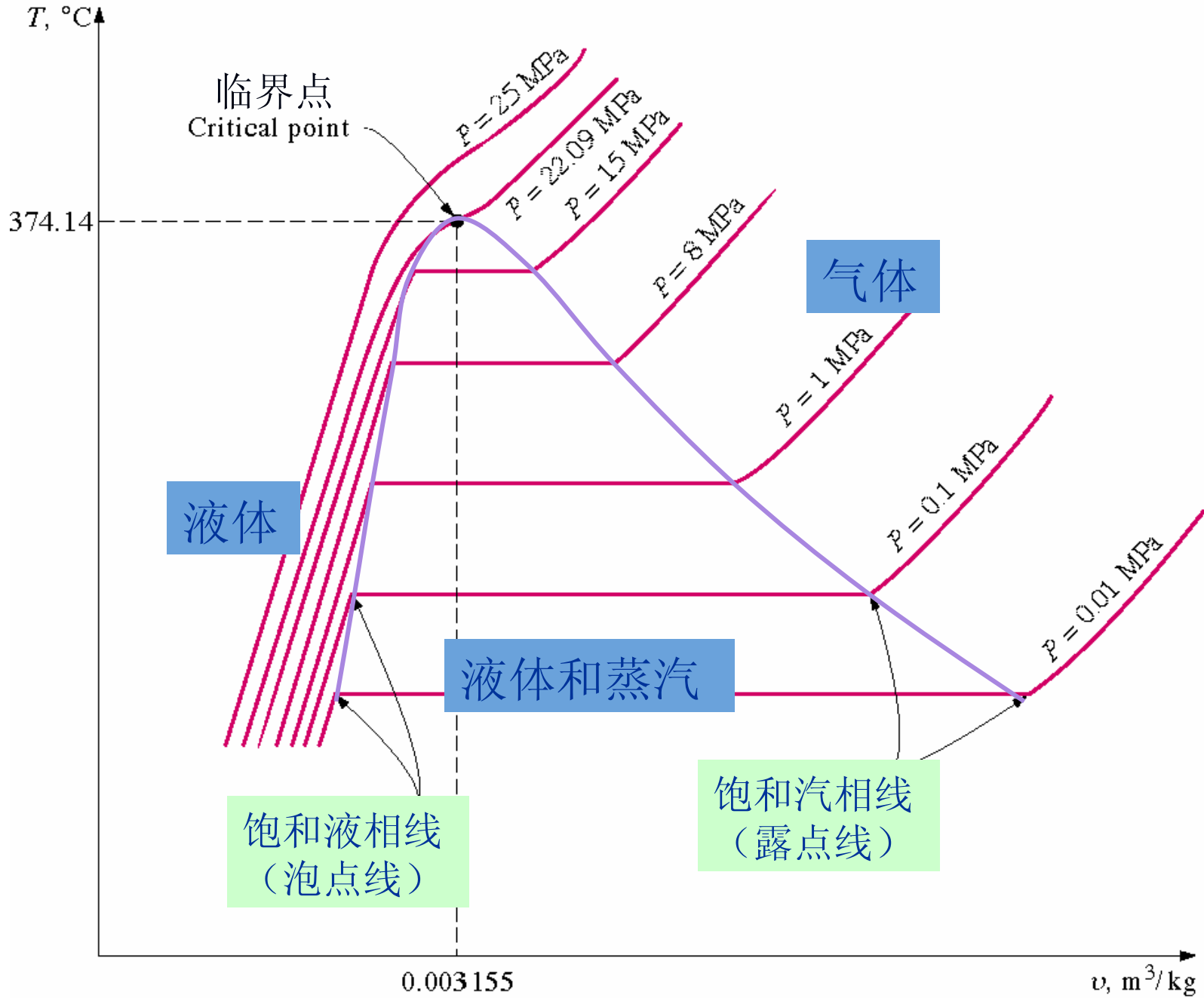
液体水



带有活塞的汽缸保持恒压







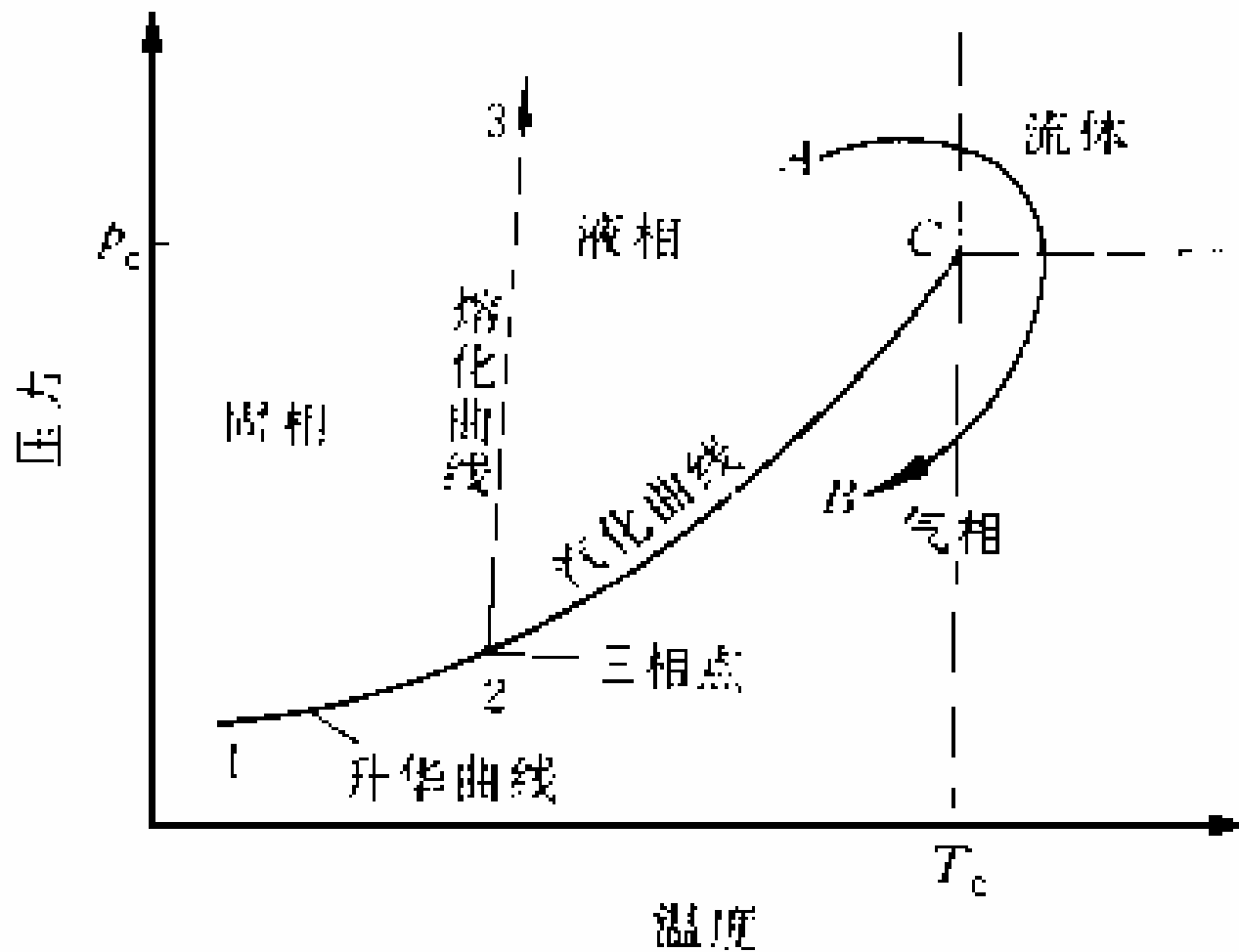
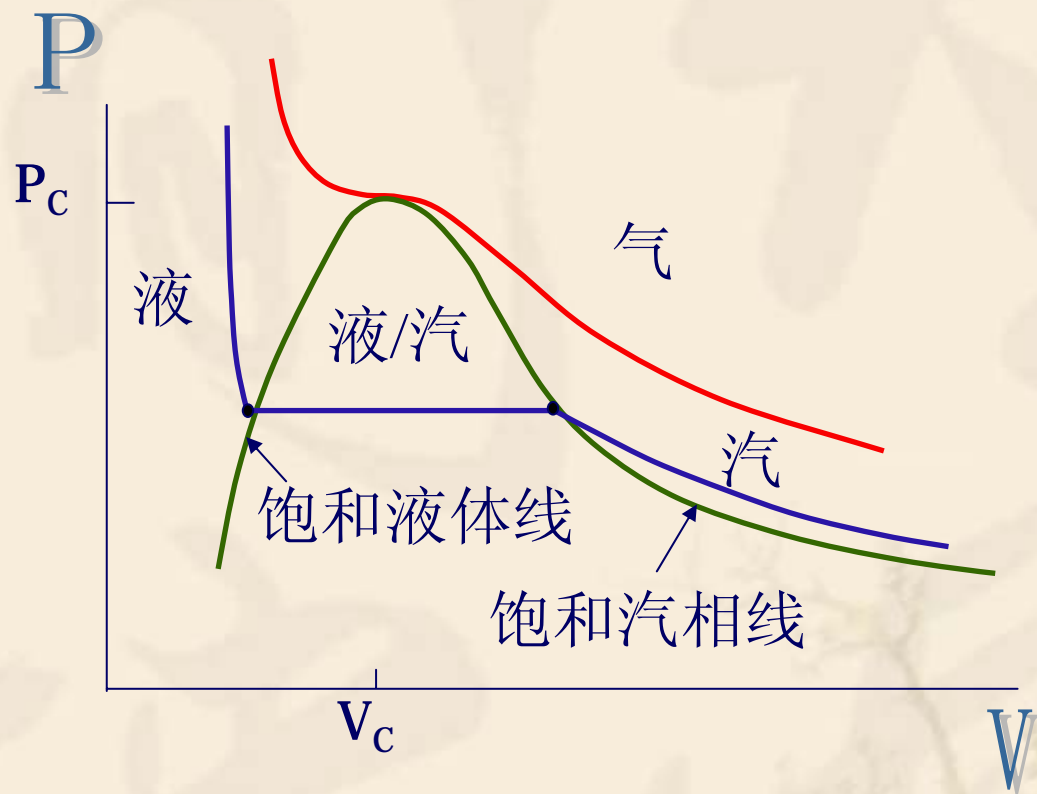


图 2-3 纯物质的P-T图



纯物质的P-V图

在临界点 C :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0$$

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

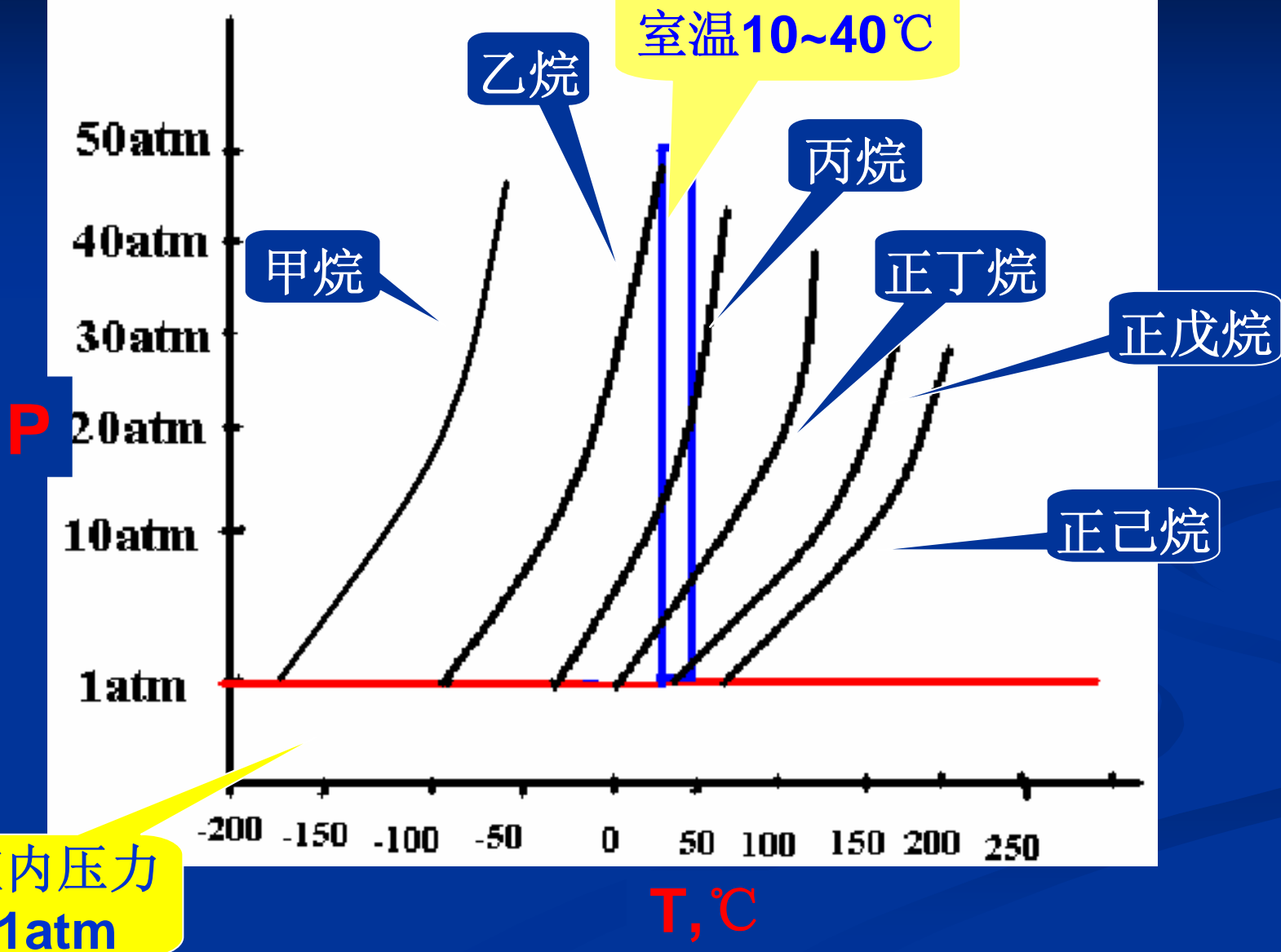
临界点是汽液两相共存的最髙温度和最高压力。

液化气成分选择的依据

液化石油气的主要成分为何是丙烷、丁烷和少量的戊烷而不是甲烷正己烷？

物质	$T_c, ^\circ\text{C}$	P_c, atm	$T_B, ^\circ\text{C}$	燃烧值, kJ/g
甲烷	-82.62	45.36	-161.45	55.6
乙烷	32.18	48.08	-88.65	52.0
丙烷	96.59	41.98	-42.15	50.5
正丁烷	151.9	37.43	-0.5	49.6
正戊烷	196.46	33.32	36.05	49.1
正己烷	234.4	29.80	68.75	48.4

液化气的P-T图



2 流体的 P-V-T关系

2.1 纯物质的P-V-T关系

2.2 气体的状态方程

2.3 普遍化关系式及其应用

2.4 真实气体混合物的P-V-T关系

2.5 液体的P-V-T性质

2.2 状态方程 equation of state

纯流体的状态方程(EOS) 是描述流体P-V-T性质的关系式。由相律可知，对纯流体有：

$$f(P, T, V) = 0$$

混合物的状态方程中还包括混合物的组成（通常是摩尔分数）。

状态方程的应用

(1) 用一个状态方程即可精确地代表相当广泛范围内的 P 、 V 、 T 实验数据，借此可精确地计算所需的 P 、 V 、 T 数据。

(2) 用状态方程可计算不能直接从实验测定的其它热力学性质。

(3) 用状态方程可进行相平衡和化学反应平衡计算。

2.2.1 理想气体方程

$$PV = RT$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1$$

P为气体压力；**V**为摩尔体积；
T为绝对温度；**R**为通用气体常数。

理想气体方程的应用

(1) 在较低压力和较高温度下可用理想气体方程进行计算。

(2) 为真实气体状态方程计算提供初始值。

(3) 判断真实气体状态方程的极限情况的正确程度，当 $P \rightarrow 0$ 或者 $V \rightarrow \infty$ 时，任何的状态方程都还原为理想气体方程。

2.2.2 立方型状态方程

立方型状态方程可以展开成为 V 的三次方程式。范德华 (van der Waals) 方程是第一个适用真实气体的立方型方程，其形式为：

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

(1) Redlich - Kwong (RK) 方程

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

$$a = 0.42768 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

RK方程能较成功地用于**非极性和弱极性流体P-V-T**的计算，但对极性化合物的效果较差，也不能预测纯流体的蒸汽压(即汽液平衡)。

定义参数A和B:

$$A = \frac{ap}{R^2 T^{2.5}} = 0.42748 \frac{P_r}{T_r^{2.5}} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$B = \frac{bP}{RT} = 0.08664 \frac{P_r}{T_r} \quad P_r = \frac{P}{P_c}$$

RK方程可以表示成压缩因子 Z 的三次方表达式:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad Z = \frac{PV}{RT}$$

(2) Soave - Redlich - Kwong (SRK) 方程

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (2-8)$$

$$a = a_c \alpha(T) = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\alpha(T) = \left[1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2) (1 - T_r^{0.5}) \right]^2$$

与RK方程相比，SRK方程大大提高了表达纯物质汽液平衡的能力，使之能用于混合物的汽液平衡计算，故在工业上获得了广泛的应用。

$$A = \frac{ap}{R^2T^2} = 0.42748 \frac{P_r}{T_r^2} \alpha(T)$$

$$B = \frac{bP}{RT} = 0.08664 \frac{P_r}{T_r}$$

SRK方程可以表示成压缩因子Z的三次方表达式：

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0$$

(3) Peng - Robinson (PR) 方程

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2-10)$$

$$a = a_c \alpha(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\alpha(T) = \left[1 + (0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2) (1 - T_r^{0.5}) \right]^2$$

PR方程预测液体摩尔体积的准确度较SRK有明显的改善。

$$A = \frac{ap}{R^2T^2} = 0.45724 \frac{P_r}{T_r^2} \alpha(T)$$

$$B = \frac{bP}{RT} = 0.07780 \frac{P_r}{T_r}$$

PR方程可以表示成压缩因子Z的三次方表达式:

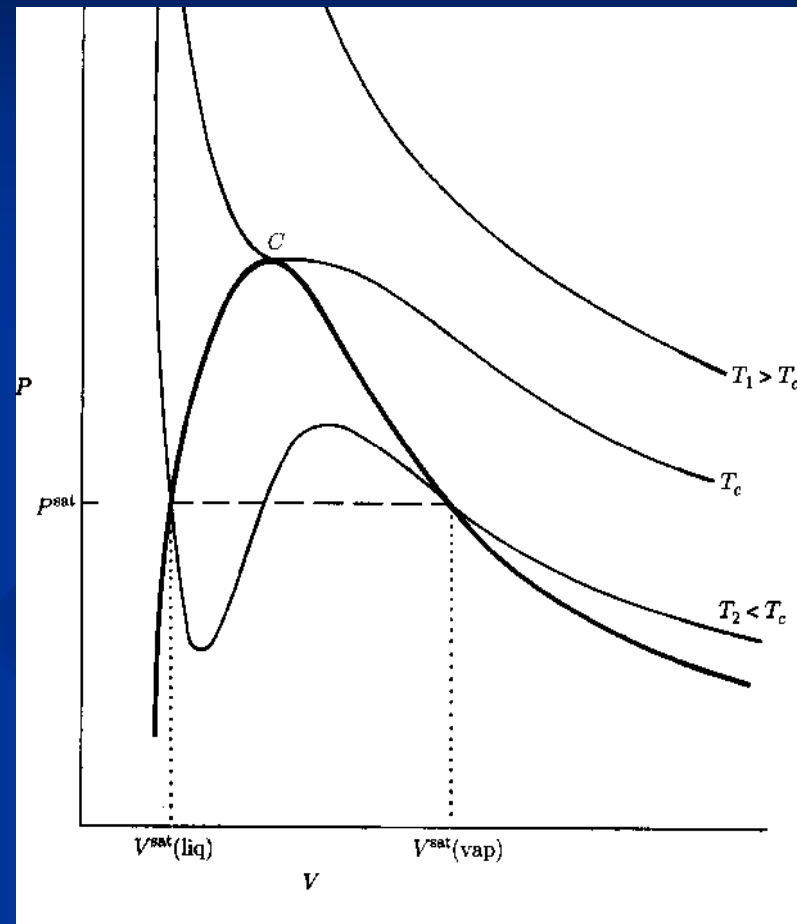
$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

(4) 立方型状态方程的根及其求解方法

给定 T 和 V ，由立方型状态方程可直接求得 P 。但大多数情况是由 T 和 P 求 V 。

当 $T \geq T_c$ 时，立方型状态方程有一个实根，它是气体体积。

当 $T < T_c$ 时，方程有三个不同实根，最大的 V 值是蒸气体积，最小的 V 值是液体体积，中间的根无物理意义。



立方型状态方程的求根方法：

(a) 三次方程求根公式；

(b) 迭代法。

简单迭代法求立方型状态方程的根(以RK方程为例说明，其它立方型状态方程求解根方法类似。)

(A) 蒸汽的摩尔体积

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

方程两边乘以 $\frac{(V-b)}{P}$

$$V-b = \frac{RT}{P} - \frac{a(V-b)}{PT^{1/2}V(V+b)}$$

$$V_{k+1} = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(V_k - b)}{PT^{1/2}V_k(V_k + b)}$$

(迭代式)

初值取 $V_0 = \frac{RT}{P}$

(B) 液体的摩尔体积

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

将方程写成三次展开式

$$V^3 - \frac{RT}{P}V^2 - \frac{1}{P} \left(Pb^2 + bRT - \frac{a}{T^{0.5}} \right) V - \frac{ab}{PT^{0.5}} = 0$$

$$V_{k+1} = \frac{PV_k^3 - RTV_k^2 - ab/T^{0.5}}{Pb^2 + bRT - a/T^{0.5}}$$

(迭代式)

初值取 $V_0 = b$

例2-1 试用RK和SRK方程分别计算异丁烷在300K, 0.3704MPa时摩尔体积。其实验值为 $V=6.081\text{m}^3/\text{kmol}$ 。

解 从附录二查得异丁烷的临界参数为

$$T_c=126.2\text{K} \quad P_c=3.648\text{MPa} \quad \omega=0.176$$

(1) RK方程

$$a = 0.42748 \frac{8.314^2 \times 408.1^{2.5}}{3.648 \times 10^3} = 2.725 \times 10^4 \text{ kPa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} / \text{kmol}^2$$

$$b = 0.08664 \frac{8.314 \times 408.1}{3.648 \times 10^3} = 0.08058 \text{m}^3 / \text{kmol}$$

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

$$V_{k+1} = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(V_k - b)}{PT^{1/2}V_k(V_k + b)}$$

$$V_{k+1} = \frac{8.314 \times 300}{370.4} + 0.08058 - \frac{2.725 \times 10^4 (V_k - 0.08058)}{370.4 \times 300^{1/2} \times V_k (V_k + 0.08058)}$$

$$V_{k+1} = 6.814 - \frac{4.248(V_k - 0.08058)}{V_k(V_k + 0.08058)}$$

$$V_0 = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \times 300}{370.4} = 6.734 \text{ m}^3 / \text{kmol}$$

$$V_1 = 6.814 - \frac{4.248(6.734 - 0.08058)}{6.734(6.734 + 0.08058)} = 6.198$$

$$V_2 = 6.814 - \frac{4.248(6.198 - 0.08058)}{6.198(6.198 + 0.08058)} = 6.146$$

$$V_3 = 6.141 \quad V_4 = 6.140 \quad V = 6.140 \text{ m}^3 / \text{kmol}$$

(2) SRK方程

$$T_r = \frac{300}{408.1} = 0.7351$$

$$\begin{aligned}\alpha(T) &= \left[1 + (0.48 + 1.574 \times 0.176 - 0.176 \times 0.176^2) (1 - 0.7351^{0.5}) \right]^2 \\ &= 1.2259\end{aligned}$$

$$a = 0.42748 \times \frac{8.314^2 \times 408.1^2}{3648} \times 1.2259 = 1653.7 \text{ kPa} \cdot \text{m}^6 / \text{kmol}^2$$

$$b = 0.08664 \times \frac{8.314 \times 408.1}{3648} = 0.08058 \text{ m}^3 / \text{kmol}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)}$$

$$V = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(V-b)}{PV(V+b)}$$

$$V_{k+1} = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(V_k - b)}{PV_k(V_k + b)}$$

$$V_{k+1} = \frac{8.314 \times 300}{370.4} + 0.08058 - \frac{1653.7(V_k - 0.08058)}{370.4 \times V_k(V_k + 0.08058)}$$

$$V_{k+1} = 6.814 - \frac{4.465(V_k - 0.08058)}{V_k(V_k + 0.08058)}$$

$$V_0 = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \times 300}{370.4} = 6.734 \text{ m}^3 / \text{kmol}$$

$$V_1 = 6.814 - \frac{4.465(6.734 - 0.08058)}{6.734(6.734 + 0.08058)} = 6.167$$

$$V_2 = 6.814 - \frac{4.465(6.167 - 0.08058)}{6.167(6.167 + 0.08058)} = 6.109$$

$$V_3 = 6.102 \quad V_4 = 6.101 \quad V = 6.101 \text{ m}^3 / \text{kmol}$$

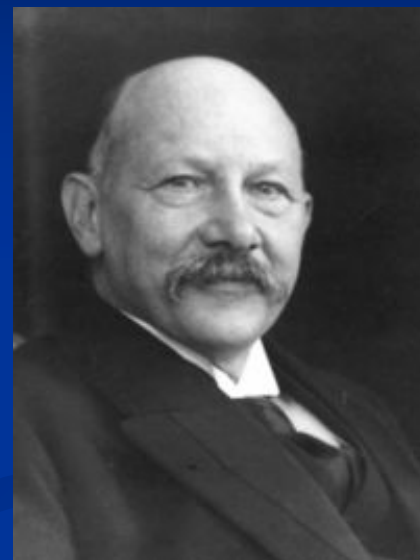
思考题

1、立方型状态方程是理论型方程吗？

2.2.3 多常数状态方程

多常数状态方程是与Virial方程相联系的。

最初的 Virial 方程是以经验式提出的，之后由统计力学得到证明。是一个理论型方程。



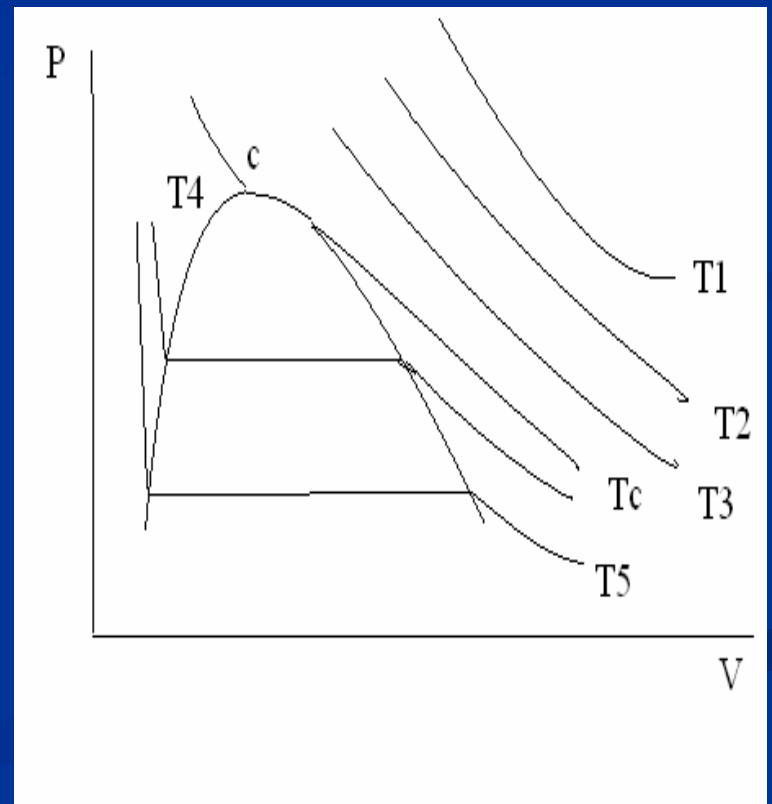
Heike Kamerlingh Onnes
海克·卡默林·翁内斯

(1). 维里方程 (Virial Equation)

(1901年, 荷兰Leiden大学
Onness)

由图2-3知, 气相区, 等温
线近似于双曲线, 当 $P \uparrow$
时, $V \downarrow$

(a). 方程的提出



Onness提出:

$$PV=a+bP+cP^2+dP^3+\dots$$

令式中 $b=aB'$ $c=aC'$ $d=aD'$

上式: $PV=a(1+B'P+C'P^2+D'P^3+\dots)$

式中: a, B', C', D'皆是T和物质的函数

当 $p \rightarrow 0$ 时, 真实气体的行为 \rightarrow 理想气体的行为

理想气体: (1) 分子间作用力小

(2) 分子本身体积小

由维里方程式，当 $P \rightarrow 0$ 时， $PV = a$

由 ideal gas EOS, $PV = RT$

由上述两个方程即可求出维里方程式中的 $a = RT$

$$PV = RT(1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots)$$

$$Z = pV/RT = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

压力形式

$$Z = pV/RT = 1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots$$

体积形式

注意： $B \neq B'$ $C \neq C'$ $D \neq D'$

$$B' = \frac{B}{RT}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$$

维里系数仅是物质和温度的函数。

理论基础：统计力学

如：

$$B = -2\pi N_A \int_0^{\infty} (e^{-\Gamma(r)/kT} - 1)r^2 dr$$

$$C = -\frac{8}{3} \pi N_A^2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_{|\Gamma_{12}-\Gamma_{13}|}^{\Gamma_{12}+\Gamma_{13}} f_{12} f_{13} f_{23} r_{12} r_{13} r_{23} dr_{12} dr_{13} dr_{23}$$

维里常数意义：

B、B'——第二维里系数，它表示两个气体分子间作用所引起的真实气体与理想气体的偏差。

C、C'——第三维里系数，它表示三个气体分子间作用所引起的真实气体与理想气体的偏差。

D、D'——.....

Virial 系数的获取

- (1) 由统计力学进行理论计算
目前应用很少
- (2) 由实验测定或者由文献查得
精度较高
- (3) 用普遍化关联式计算
方便，但精度不如实验测定的数据

(b).两项维里方程

维里方程式中,保留前两项,忽略掉第三项之后的所有项,得到:

$$Z = PV/RT = 1 + B'P$$

$$Z = PV/RT = 1 + B/V$$

把这个式子代入用压力表示的两项维里方程中,就得到常用的两项维里方程。

即:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

(c).应用范围:

- (1) 用于气相PVT性质计算，对液相不能使用；
- (2) $T < T_c$, $P < 1.5\text{MPa}$ ，用两项维里方程计算，满足工程需要；温度更高时，压力的范围可以更大些。
- (3) $T < T_c$, $1.5\text{MPa} < P < 5\text{MPa}$ ，用三项维里方程计算，满足工程需要；
- (4) 高压、精确度要求高，可视情况，多取几项

(2) BWR 方程

$$P = RT\rho + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - \alpha) \rho^3 \\ + a\alpha\rho^6 + \frac{c}{T^2} \rho^3 (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2)$$

BWR方程是第一个能在高密度区表示流体P-V-T关系和计算汽液平衡的多常数方程，在工业上得到了一定的应用，该方程有8个常数。

应用范围

- (1) 可用于气相、液相PVT性质的计算。
- (2) 计算烃类及其混合物的效果好。

(3) 马丁 (Martin) -侯(Hou) 方程

(a) . 通式

$$f_i(T) = A_i + B_i T + C_i \exp\left(-\frac{kT}{T_c}\right) \quad (2-32)$$

$$P = \sum_{i=1}^5 \frac{f_i(T)}{(v-b)^i} = \frac{f_1(T)}{(v-b)} + \frac{f_2(T)}{(v-b)^2} + \frac{f_3(T)}{(v-b)^3} + \frac{f_4(T)}{(v-b)^4} + \frac{f_5(T)}{(v-b)^5}$$

其中 $k=5.475$

M-H. Eq : 55型和88型

(b). 55型

由上面的通式可见，M-H方程中的常数为：

A_1 (= 0)	A_2	A_3	A_4	A_5 (= 0)
B_1 (= R)	B_2	B_3	B_4 (= 0)	B_5
C_1 (= 0)	C_2	C_3	C_4 (= 0)	C_5 (= 0)

有9个常数，但只需两组数据就可以得到，一组是临界值，另一组是某一温度下的蒸汽压

(c). 81型

在55型方程的基础上增加了常数 B_4 ，这样就得到了我们讲义P12式 (2-33)，此式称为81型M-H方程。

(d). 特点

优点:

- a: 计算精度高, 误差: 气相 1%, 液相 < 5%
- b: 常数易确定, 只需两点实测数据 (临界点, 常压下数据)
- c: 可用于极性气体 P T V 性质计算
- d: 可用于 V L E 和液相性质的计算

问题: 对液相极性物质计算误差大, 最大误差达16%

(e) 应用范围

烃类和非烃类气体；
许多极性气体，如氨、水等
也可用于氢、氦等量子流体。

马丁 (Martin) -侯(Hou) 方程

参考文献:

- 1、化工学报, (1). 1981
- 2、侯虞钧, 陈新志, 李新华, M-H Eos的物理意义, 浙江大学学报 (工学版), 2002年06期
- 3、侯虞钧, 李新华, M-H-EOS的理论基础, 化工学报, 2002年08期
- 4、胡家文, 唐明林, 改进的正则系综法对二阶Virial方程的推导, 成都理工大学学报 (自然科学版), 2002, (29) 6: 698-701

2 流体的 P-V-T关系

2.1 纯物质的P-V-T关系

2.2 气体的状态方程

2.3 普遍化关系式及其应用

2.4 真实气体混合物的P-V-T关系

2.5 液体的P-V-T性质

2.3 普遍化关系式及其应用

○ 2.3.1. 气体的对比态原理

○ 对比参数定义为

$$\text{○ } \quad T_r = T/T_c \quad P_r = P/P_c \quad V_r = V/V_c$$

○ **对比状态：**流体的对比参数中有两个相同就处于对比状态。

○ **对比状态原理：**

○ 所有的物质在相同的对比状态下表现出相同的性质。

对比状态原理的应用

○ (一) 普遍化EOS

○ 普遍化EOS, 就是用对比参数代入EOS得到的方程式, 叫做普遍化EOS

○ 如: R-K方程:

○ $B=0.08664*Pr/Tr$ $A/B=4.934/Tr^{1.5}$

○
$$\left\{ \begin{aligned} Z &= \frac{1}{1-h} - \frac{4.934}{Tr^{1.5}} \cdot \frac{h}{1+h} = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \cdot \frac{h}{1+h} \\ h &= \frac{0.08664 Pr}{ZTr} = \frac{B}{Z} \end{aligned} \right.$$

普遍化EOS表现为两点：

1. 不含有物性常数，以对比参数作为独立变量；
2. 可用于任何流体的任一条件下的PTV性质计算。

(二) 普遍化关系式

1. 两参数普遍化压缩因子图
 2. 对理想气体方程进行修正，可得到真实气体的PTV关系，
 3. 对理想气体： $PV=RT$ (1mol)
 4. 对真实气体： $PV=ZRT$ (1mol)
- 由此可以看出，真实气体与理想气体的偏差，集中反映在压缩因子上。

<1>压缩因子

○ 定义为:

$$Z = \frac{PV_{\text{真}}}{RT}$$

$$Z = \frac{V_{\text{真}}}{(RT/P)}$$

$$Z = \frac{V_{\text{真}}}{V_{\text{理}}}$$

$$\circ V_{\text{真}} = ZV_{\text{理}}$$

即:

在一定P, T下真实气体的比容与相同P, T下理想气体的比容的比值.

<2> 两参数普遍化关系式

- 已定义 $f(P, V, T)=0$ (2—3)
- 同理:
- $f(P_r, V_r, T_r)=0$ 或 $V_r=f_1(T_r, P_r)$ (2—36)
- 又由 $Z=PV/RT$ $V=ZRT/P$
- 在临界点: $V_c=Z_cRT_c/P_c$
- 对比体积:
- $V_r=V/V_c=(ZRT/p)/(Z_cRT_c/P_c)=(Z/Z_c)*(T_r/P_r)$
- 整理: $Z=P_rV_rZ_c/T_r$ 得 $Z=f(P_r, T_r, V_r, Z_c)$
- 由 (2—36) 知, $Z=f_2(T_r, P_r, Z_c)$

➤ 大多数物质（约60%的临界压缩因子 Z_c 在0.26~0.29之间

➤ 一般取 $Z_c=0.27$ ，把临界压缩因子看作常数，这样上式就可写作：

➤
$$z=f_3(T_r, P_r)$$

➤ 许多科技工作者以此为依据，作出了大量的实验数据，依此原理作出了两参数压缩因子图。

2.3.2 三参数普遍化关系式

由于两参数普遍化关系式的限制

在两参数普遍化关系式中引入一个能够灵敏的反映分子间相互作用力的特殊参数

有人提议：

- (1) 用临界压缩因子 Z_c ;
- (2) 用分子的偶极矩来表示.

但效果都不甚太好。

J. S. Pitzer 皮策提出的偏心因子效果最好

- 1955年，J. S. Pitzer 提出了以偏心因子 ω 作为第三因子的关系式
- $Z=f(\text{Tr}, \text{Pr}, \omega)$

J. S. Pitzer 皮策提出的物质分类:

- (1) 简单流体: 球形的单原子分子, 如Ar、Kr、Xe
- (2) 球形分子: 如新戊烷, 球形分子的核半径 $\neq 0$
- (3) 非球形的非极性分子, 近似将核当作细棒
- (4) 极性分子

(1) 偏心因子 ω

- 在低压下，克-克方程式表示为：

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} dT$$

式中：

P — 蒸汽压力；

T — 蒸汽温度；

ΔH_v — 汽化热

积分式：

$$\log P = -\frac{\Delta H}{2.303 R} * \frac{1}{T} + c$$

$$\Rightarrow \log P = a_1 - b_1 \frac{1}{T}$$

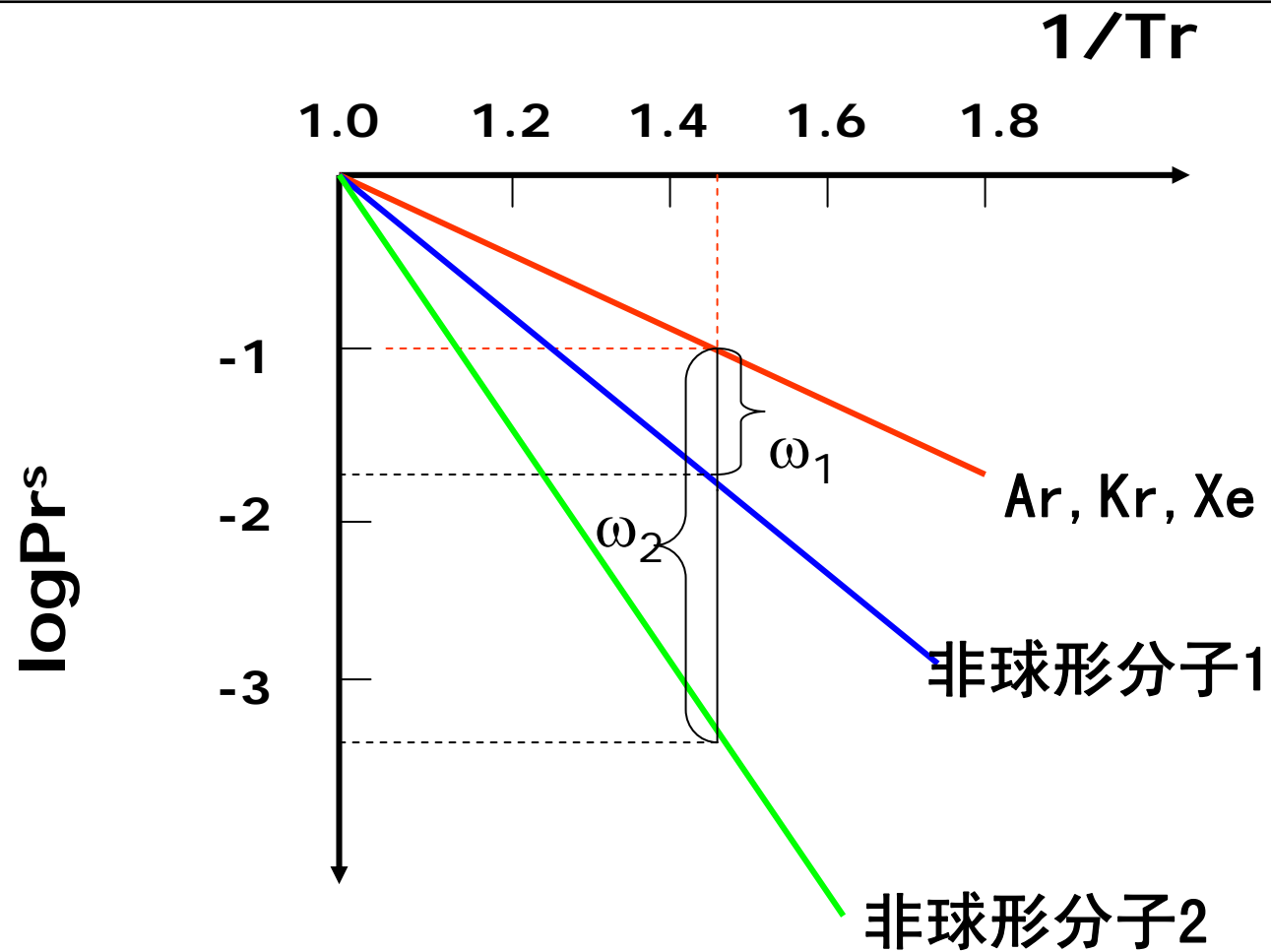
$$\text{其中 } a_1 = c, \quad b_1 = \frac{\Delta H}{2.303 R}$$

把饱和蒸汽压 P^s 和 T 用对比参数代入

$$\log Pr^s = a - b / Tr$$

Pitzer发现:

- (1) 球形分子（非极性，量子）Ar, Kr, Xe做 $\log Pr^s \sim 1/Tr$ 图，其斜率相同，且在 $Tr=0.7$ 时， $\log Pr^s = -1$ 。（ $T_b/T_c \approx 2/3$ ，简单流体 $Tr=0.7$ 时， $Pr^s=0.1$ ）
- (2) 作非球形分子的 $\log Pr^s \sim 1/Tr$ 线，皆位于球形分子的下面，随物质的极性增加，偏离程度愈大。



定义 ω ：以球形分子在 $T_r=0.7$ 时的对比饱和蒸汽压的对数作标准，任意物质在 $T_r=0.7$ 时，对比饱和蒸汽压的对数与其标准的差值，就称为该物质的偏心因子。

数学式：

$$\begin{aligned}\omega &= \left[\log(\text{Pr}^s)_{T_r=0.7} \right]_{\text{标准物}} - \left[\log(P_r^s)_{T_r=0.7} \right]_{\text{任何物}} \\ &= -1.00 - \left[\log(\text{Pr}^s)_{T_r=0.7} \right]_{\text{任何物}} \\ &= -\log(\text{Pr}^s)_{T_r=0.7} - 1.00\end{aligned}$$

偏心因子物理意义表现为：

- 其值大小是反映物质分子形状与物质极性大小的量度，即物质分子的偏心度或非球形。
 - 对于球形分子（Ar, Kr, Xe等）
 - $\omega = 0$
 - 对于非球形分子
 - $\omega \neq 0$ 且 $\omega > 0$
- 物质的 ω 可通过查表或通过定义式计算得到
- 讲义附录二中给出了许多物质的偏心因子 ω ，可查取。

两个非常有用的普遍化关系式

- 一种是以**两项维里方程**表示的**普遍化关系式** (简称**普遍化B法**)
- 一种是以**压缩因子的多项式形式**表示的**普遍化关系式** (简称**普遍化Z法**)

(2) 普遍化维里系数法（普遍化B法）

○ 两项维里方程为

○ $Z = 1 + BP / RT$ (2—28b)

将对对比参数代入维里方程，得到：

$$Z = 1 + \frac{B(P/P_c) * P_c}{R(T/T_c) * T_c} = 1 + \frac{BP_c}{RT_c} \bullet \frac{Pr}{Tr} \dots\dots(2-42)$$

○

式中： $\frac{BP_c}{RT_c}$ 一无因次数群，是T 的函数，
称为普遍化第二维里系数。

○

Pitzer提出了下面的计算方程式:

○

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 \dots\dots\dots (2-43)$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{Tr^{1.6}} \dots\dots\dots (2-44a)$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{Tr^{4.2}} \dots\dots\dots (2-44b)$$

(3) 普遍化压缩因子法（普遍化Z法）

普遍化Z法是以多项式表示出来的方法。

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} + \omega^2 Z^{(2)} + \dots$$

一般取两项，既能满足工程需要，亦即：

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (2-38)$$

式中： $Z^0 = f_1(\text{Tr}, \text{Pr})$ — 球形分子的Z值

$Z^1 = f_2(\text{Tr}, \text{Pr}) - \omega$ 与 Z^1 相关联的Z的校正项

如果校正项不能满足工程需要，可往后多取几项，实际工程上，一般取两项就足以满足精度要求。

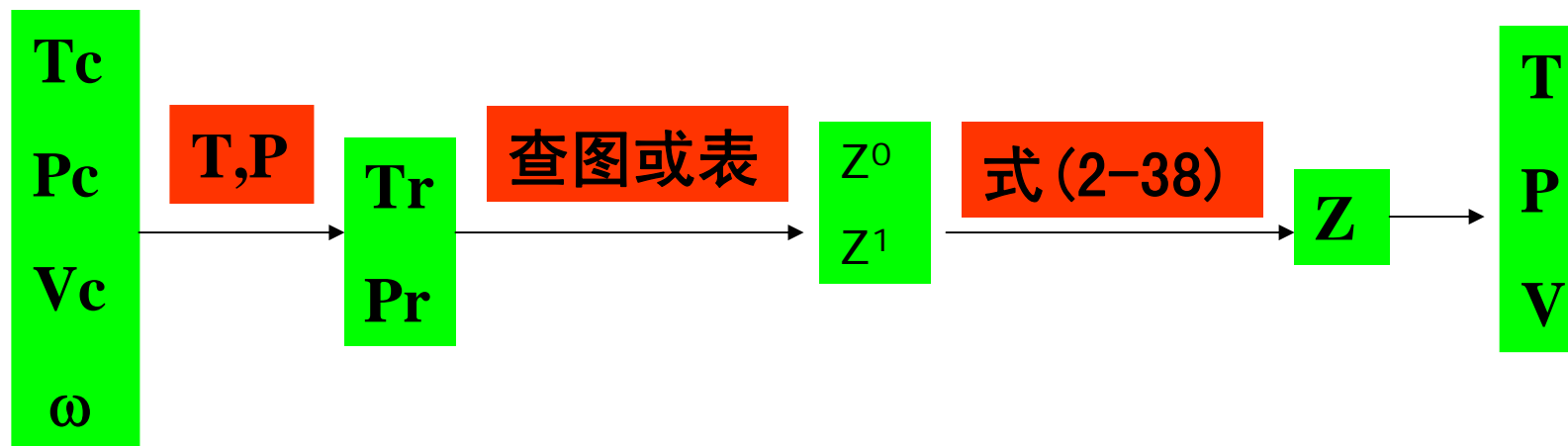
Z^0 和 Z^1 的表达式是非常复杂的，一般用**图**和**表**

来表示。

Z^0 —用图（2—7ab）

Z^1 —用图（2—8ab）

计算过程：



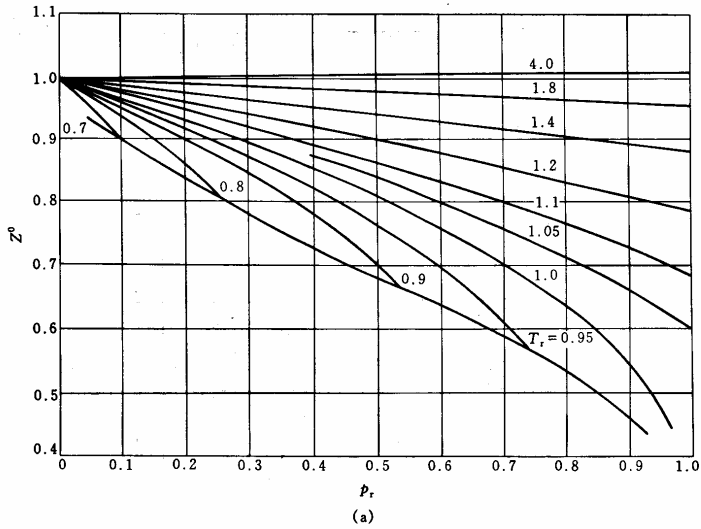


图 2-7(a) Z^0 普遍化关系 ($p_r < 1.0$)

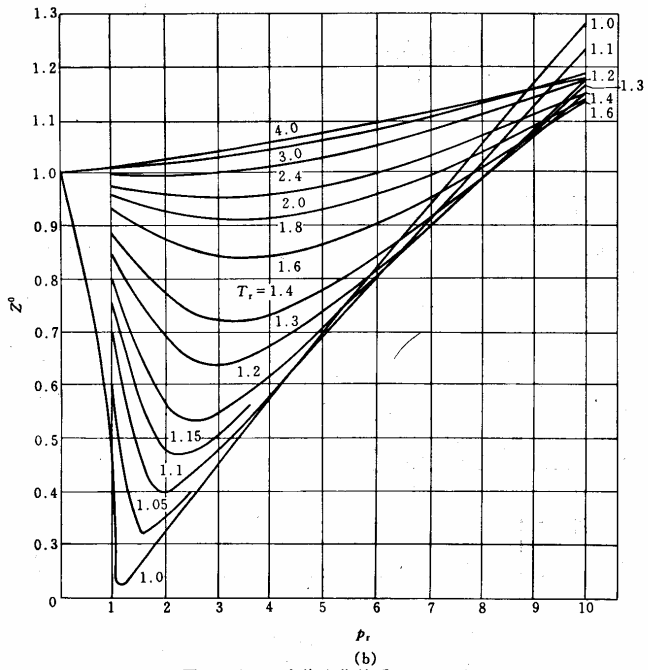


图 2-7(b) Z^0 普遍化关系 ($p_r > 1.0$)

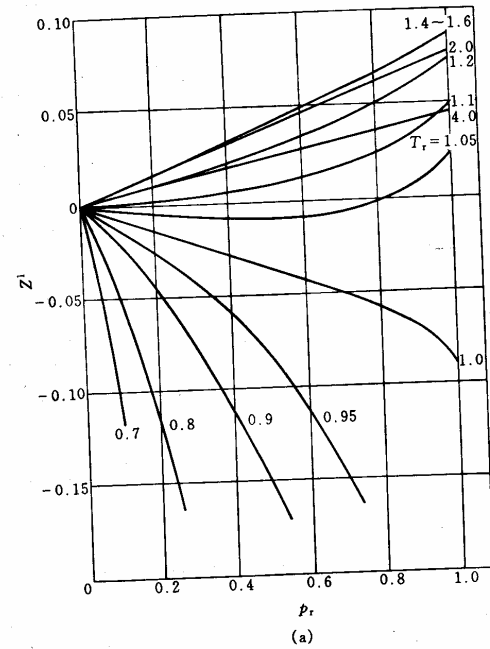


图 2-8(a) Z^1 普遍化关系 ($p_r < 1.0$)

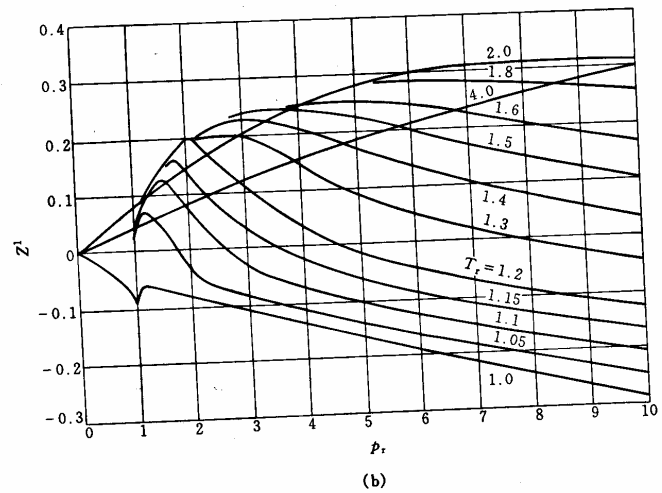


图 2-8(b) Z^1 普遍化关系 ($p_r > 1.0$)

(4) 应用

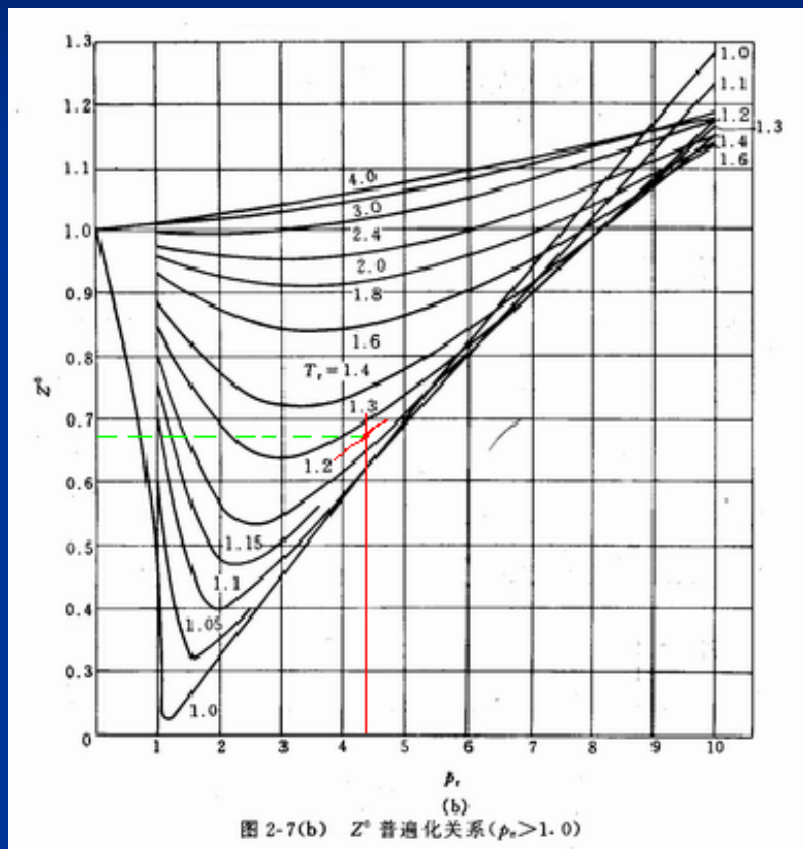
- ① 应用范围
- 以P18图2-9中的曲线为界
 - 当 T_r, P_r 的对应点落在曲线上方, 用普遍化B法
 - 当 T_r, P_r 的对应点落在曲线下方, 用普遍化Z法
 - 当求P时, P_r 未知 用V判据
 - $V_r > 2$ 用普遍化B法, 直接计算
 - $V_r < 2$ 用普遍化Z法, 迭代计算



② 精度

三参数普遍化关系是能够很好的满足工程需要，一般对于非极性和弱极性物质，误差3%；强极性物质，误差达5~10%。

例2-2 计算1kmol甲烷在382K、21.5MPa时的体积



查表

$$T_c = 305.4 \text{ K}$$

$$P_c = 4.884 \text{ MPa}$$

$$\omega = 0.098$$

计算

$$T_r = \frac{382}{305.4} = 1.25$$

$$P_r = \frac{21.5}{4.884} = 4.40$$

查图

$$Z^0 = 0.670$$

$$Z^1 = 0.06$$

计算

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.670 + 0.098 \times 0.06$$

$$= 0.676$$

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.676 \times 8.314 \times 382}{21.5 \times 10^6} \times 10^3$$

$$= 0.0999 \text{ m}^3$$

例 2-3 计算一个 125cm^3 的刚性容器，在 50°C 和 18.745MPa 的条件下能贮存甲烷多少克（实验值是17克）？

三参数对应态原理

$$Z = Z^o(P_r, T_r) + \omega Z^1(P_r, T_r)$$

解：查出 $T_c=190.58\text{K}$, $P_c=4.604\text{MPa}$, $\omega=0.011$

$$T_r = \frac{323.15}{190.58} = 1.696 \quad P_r = \frac{18.745}{4.604} = 4.071$$

$$T_r = 1.696$$

$$P_r = 4.071$$

$$Z^{(0)}$$

Tr	Pr		
	3.000	5.000	4.071
1.60	0.8410	0.8617	0.8521
1.70	0.8809	0.8984	0.8860

$$T_r = 1.70$$

$$P_r = 4.071$$

$$\frac{Z^{(0)} - 0.8809}{0.8984 - 0.8809} = \frac{4.071 - 3.000}{5.000 - 3.000}$$

$$T_r = 1.60$$

$$P_r = 4.071$$

$$\frac{Z^{(0)} - 0.8410}{0.8617 - 0.8410} = \frac{4.071 - 3.000}{5.000 - 3.000}$$

$$T_r = 1.696$$

$$P_r = 4.071$$

$$\frac{Z^{(0)} - 0.8521}{0.8860 - 0.8521} = \frac{1.696 - 1.6}{1.7 - 1.6}$$

$$Z^{(0)} = 0.8846$$

$$T_r = 1.696$$

$$P_r = 4.071$$

$$Z^{(1)}$$

Tr	Pr		
	3.000	5.000	4.071
1.60	0.2381	0.2631	0.2515
1.70	0.2305	0.2788	0.2564

$$T_r = 1.70$$

$$P_r = 4.071$$

$$\frac{Z^{(1)} - 0.2381}{0.2631 - 0.2381} = \frac{4.071 - 3.000}{5.000 - 3.000}$$

$$T_r = 1.60$$

$$P_r = 4.071$$

$$\frac{Z^{(1)} - 0.2305}{0.2788 - 0.2305} = \frac{4.071 - 3.000}{5.000 - 3.000}$$

$$T_r = 1.696$$

$$P_r = 4.071$$

$$\frac{Z^{(1)} - 0.2515}{0.2564 - 0.2515} = \frac{1.696 - 1.6}{1.7 - 1.6}$$

$$Z^{(1)} = 0.2562$$

$$Z = Z^o(P_r, T_r) + \omega Z^1(P_r, T_r)$$

$$Z = 0.8864 + 0.011 \times 0.2562 = 0.8892$$

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.8892 \times 8.314 \times 323.15}{18.745} = 127.4 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.314 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$n = \frac{V_t}{V} = \frac{125}{127.4} = 0.9812 \text{ mol}$$

$$m = 15.7 \text{ g}$$

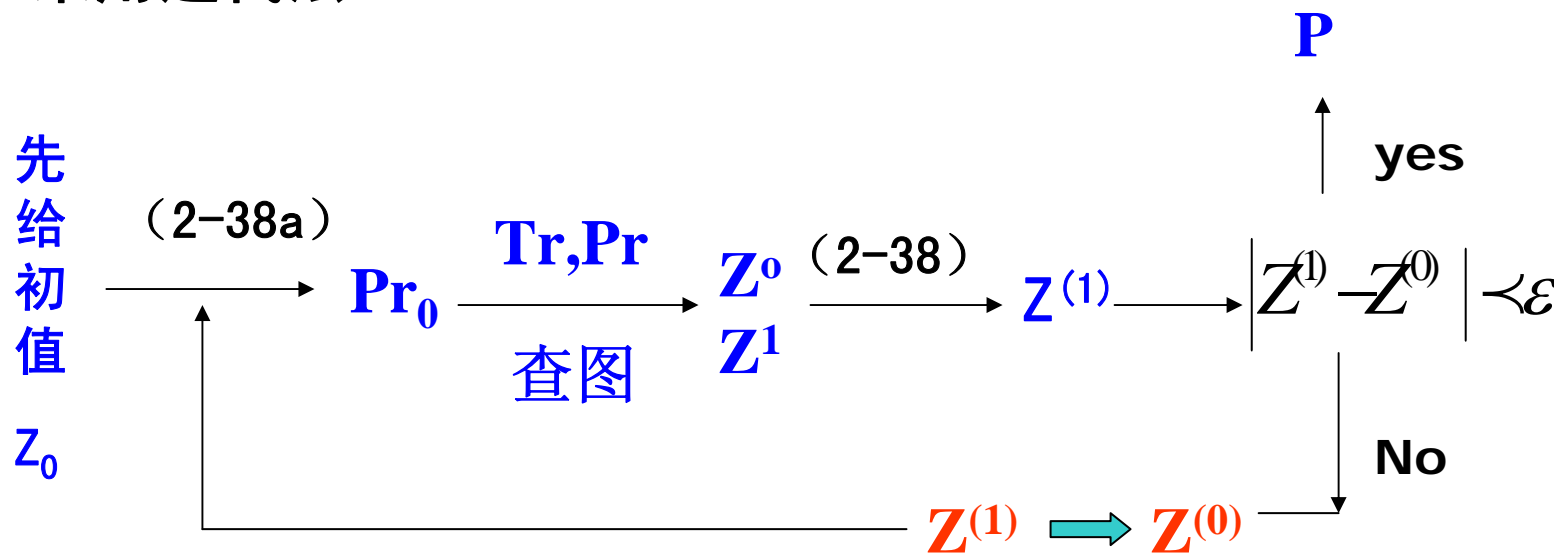
3. 应用举例

- [P17—19 例 (2—3~2—4)]
- 计算时注意:
 - ①当 $V_r < 2$ 时, 由 T , V 用普遍化 Z 法求 P , 要用迭代法计算。
- $Z = Z^0 + \omega Z^1$ (2-38)
- 式中: $Z^0 = f_1(T_r, P_r)$
- $Z^1 = f_2(T_r, P_r)$

由 $P = ZRT / V$
 $P = P_c Pr$ \longrightarrow $ZRT / V = P_c Pr$

$\longrightarrow Pr = \frac{ZRT}{P_c V}$ (2-38a)

采用迭代法



➤ ② 用普遍化B法计算 P 不必迭代，直接计算。

当 $V_r > 2$ 时，由 T, V 得到 P。用两项维里方程

$$Z = 1 + \frac{BP_c}{RT_c} \cdot \frac{Pr}{Tr}$$

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 \quad B = \frac{RT_c}{P_c} (B^0 + B^1)$$

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

$$\Rightarrow \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \Rightarrow PV = RT + BP \Rightarrow P = \frac{RT}{V - B}$$

气体状态方程小结

EOS

理想气体方程

V-D-W

R-k

S-R-k

P-R

Virial

B-W-R

M-H

普遍化关系式法

普遍化EOS

两参数普遍化关系式

三参数普遍化关系式

普遍化Z法

普遍化B法

2 流体的 P-V-T关系

2.1 纯物质的P-V-T关系

2.2 气体的状态方程

2.3 普遍化关系式及其应用

2.4 真实气体混合物的P-V-T关系

2.5 液体的P-V-T性质

2.4 真实气体混合物的PTV关系

- 真实气体混合物的非理想性，可看成是由两方面的原因造成的
 - 纯气体的非理想性
 - 混合作用所引起的非理想性
- 真实气体混合物PTV性质的计算方法与纯气体的计算方法是相同的，也有两种
 - EOS
 - 普遍化方法
- 但是由于混合物组分数量的增加，使它的计算又具有特殊性。

混合规则

- 算术平均
- 几何平均
- 其他

对纯组分气体 $PV=ZRT$

对混合物气体 $PV=Z_mRT$

一. 普遍化关系式

常用的方法有：

- 虚拟临界常数法
- 道尔顿 (Dalton) 分压定律 + Z图
- 阿玛格 (Amagat) 分体积定律 + Z图
- 三参数普遍化关系式法

1. 虚拟临界常数法

- 该法是由W. B. Kay提出，其主题思想是人为地把混合物看作是一种纯物质
- 将混合物视为假想的纯物质，从而可将纯物质的对比态计算方法应用到混合物上。
- 虚拟临界常数，这种方法就称为虚拟临界常数法

Kay规则:

➤ $T_{p_c} = y_1 T_{c1} + y_2 T_{c2} + \dots = \sum y_i T_{ci}$

➤ $P_{p_c} = y_1 P_{c1} + y_2 P_{c2} + \dots = \sum y_i P_{ci}$

○ 虚拟对比参数:

➤ $T_{p_r} = T / T_{p_c}$

➤ $P_{p_r} = P / P_{p_c}$

○ 以下就可以按纯组分气体PTV性质的计算方法进行计算。

具体计算过程是：

$$\left. \begin{array}{l} T_{Pc} = \sum y_i T_{ci} \\ P_{Pc} = \sum y_i P_{ci} \end{array} \right\} \xrightarrow{T, P} \left. \begin{array}{l} T_{pr} \\ P_{Pr} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{查图或计算}} Z_m \xrightarrow{PV=ZRT} PVT$$

2. 道尔顿 (Dalton) 分压定律 + Z图

○ (1) 要点:

- $$P = \sum P_i = Z_m nRT/v$$
- $$P_i = Z_i n_i RT/v$$
- $$Z_m = \sum y_i Z$$

式中:

P_i —组分 i 在混合物 T, V 的压力, 纯组分 i 的压力

Z_i —组分 i 的压缩因子, 由 $P_i, T_{\text{混}}$ 决定

y_i —组分 i 的 mol 分率, $y_i = n_i/n$

道尔顿定律关键在于组分压缩因子的计算，
而组分压缩因子的计算关键又在于P的计算

注意点：

- Z_i 是由 Tr_i ， Pr_i 查两参数压缩因子图得来的。

$$Tr_i = \frac{T}{T_{c_i}} \quad Pr_i = \frac{P_i}{P_{c_i}}$$

- P_i 是纯组分的压力，不能称为分压。

➤ 对理想气体混合物 分压力 $\bar{P}_i = y_i P$

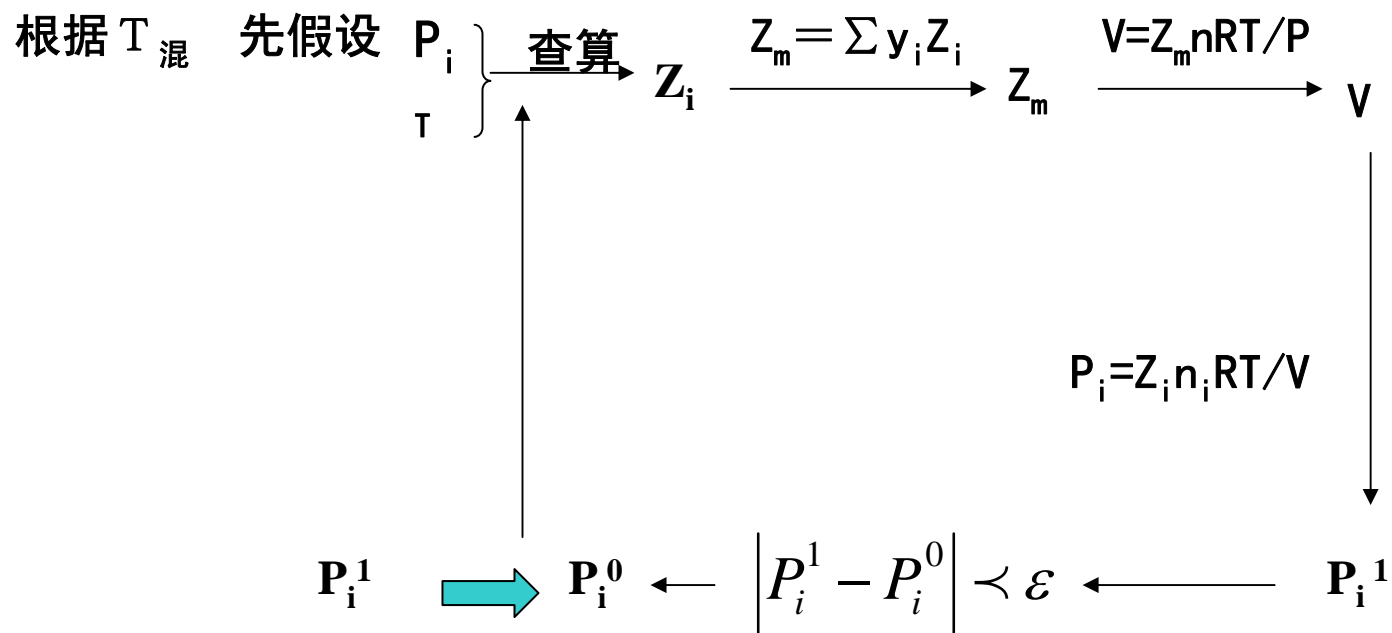
➤ 对真实气体混合物 纯组分的分压力 $P_i = y_i P \frac{Z_i}{Z_m}$

- P_i 的计算要用试差法或迭代法



不管是求PTV性质中的那个参数，纯组分 i 的压力 P_i 都是未知的，因而必须采用特殊的数学手段进行求取。

计算思路



3. 阿玛格 (Amagat) 分体积定律 + Z图

○ 要点:

➤ $V = \sum V_i$

➤ $V_i = Z_i n_i RT / P$

➤ $Z_m = \sum y_i Z_i$

➤ 注意以下两点:

◆ Z_i 是由 Tr_i , Pr_i 查两参数压缩因子图得到的。

◆ 与道尔顿定律的区别, 主要表现在 Z_i 的求取不同。

两种方法中 Z_i 的求取

○ 道尔顿定律:

👉 Z_i 是由 P_i , $T_{\text{混}}$ 决定的, 一般要试差或迭代, 可用于低于5Mpa以下的体系。

○ 阿玛格定律:

👉 Z_i 是由 $P_{\text{混}}$, $T_{\text{混}}$ 决定的, 不需要试差或迭代, 可用于高压体系30MPa以上。

4. 三参数普遍化关系式法

- Pitzer提出的三参数普遍化关系式

- $Z=f(\text{Tr}, \text{Pr}, \omega)$

- (1) 普遍化Z法

- 纯组分气体计算式 $Z=Z^0+\omega Z^1$ (2-38)

- 对于混合物 $Z_m=Z^0+\omega_m Z^1$

- 式中:

- ◆ Z^0, Z^1, ω 皆是混合物的对应参数值

- ◆ $Z^0=f_1(\text{Tr}, \text{Pr}), Z^1=f_2(\text{Tr}, \text{Pr})$ 仍是对比参数的函数, 但对比参数是虚拟对比参数, 因而要首先计算虚拟临界值。

$$\left. \begin{aligned} T_{p_c} &= \sum y_i T_{c_i} \\ \omega_m &= \sum y_i \omega_i \\ P_{p_c} &= \sum y_i P_{c_i} \end{aligned} \right\} \begin{array}{c} \text{求虚拟对比参数} \\ \longrightarrow \end{array} \left\{ \begin{array}{l} T_{p_r} = T/T_{p_c} \\ P_{p_r} = P/P_{p_c} \end{array} \right.$$

计算出虚拟对比参数后,即可按纯气体的计算方法查图计算,但要**注意**用这种方法的条件是虚拟对比参数 (T_r, P_r) 点应落在图2—9曲线的下方。

二. EOS法

- 1. 维里方程
- (1) 混合物的维里方程与组成间的关系
- 对单组分气体 $Z = 1 + BP/RT$ (2-28b)
- 对气体混合物 $Z_m = 1 + B_m P / RT$
- 式中： Z_m —气体混合物的压缩因子
- B_m —混合物的第二维里系数，表示所有可能的双分子效应的加和。

混合物的第二维里系数即包含有相同分子间的相互作用，又包含有异分子之间的相互作用。

- 统计热力学——混合物中各组份的组成与维里系数之间存在有这样的对应关系

$$B_m = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \dots \dots \dots (2-50)$$

式中：

i, j — 组分, y_i, y_j — 组分的摩尔分率

B_{ij} — 第二维里系数, 当 $i = j$ 时, 纯组分的第二维里系数;

当 $i \neq j$ 时, 交叉维里系数, 实质上, $B_{ij} = B_{ji}$ 。

如：对于二元混合物，混合物的第二维里系数

$$B_m = y_1 y_1 B_{11} + y_1 y_2 B_{12} + y_2 y_1 B_{21} + y_2 y_2 B_{22}$$

将所有可能双分子间的相互作用加起来，并**注意**

到 $B_{12} = B_{21}$

$$B_m = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (2-51)$$

式中： B_{11} ， B_{22} —纯组分维里系数

（文献或手册可查）

B_{12} ， B_{21} —交叉维里系数

（文献或手册没有，要计算）

(2) 交叉维里系数的计算

- 对纯组分气体 $B = \frac{RTc}{Pc} (B^0 + \omega B^1)$

- 对于混合物气体

$$B_{ij} = \frac{RTc_{ij}}{Pc_{ij}} (B_{ij}^0 + \omega_{ij} B_{ij}^1) \dots \dots \dots (2-52)$$

➤ 当 $i = j$ 时，表明是纯组分的维里系数，可查手册，文献或计算。

➤ 当时 $i \neq j$ ，表明是交叉维里系数，利用此式计算时，

涉及到 Pc_{ij} , Tc_{ij} , B_{ij}^0 , ω_{ij} , B_{ij}^1 , 如何计算这些参数呢？

美国Prausnitz提出交叉维里系数计算方法

- Prausnitz认为:
- B_{ij}^0, B_{ij}^1 均是有 (2—44 a , 44 b) 计算, 此式中
- $Tr_{ij} = T/Tc_{ij}$
 - 若 $i=j$, 则 Tc_{ij} 为纯组分的临界常数, 可直接查表得到。
 - 若 $i \neq j$, $Pc_{ij}, Tc_{ij}, \omega_{ij}$ 由Prausnitz提出的经验式进行计算, 亦即讲义P21式 (2—53) ~ (2—57) 五个式子计算。

交叉第二Virial系数可用以下经验式计算

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}} (B^0 + \omega_{ij} B^1)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} (1 - k_{ij}) \quad P_{cij} = \frac{Z_{cij} RT_{cij}}{V_{cij}}$$

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \quad V_{cij} = \left[\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right]^3$$

近似计算可取 $k_{ij} = 0$ 。

(3) 混合物的两项维里方程

▶ 对纯组分气体:

○

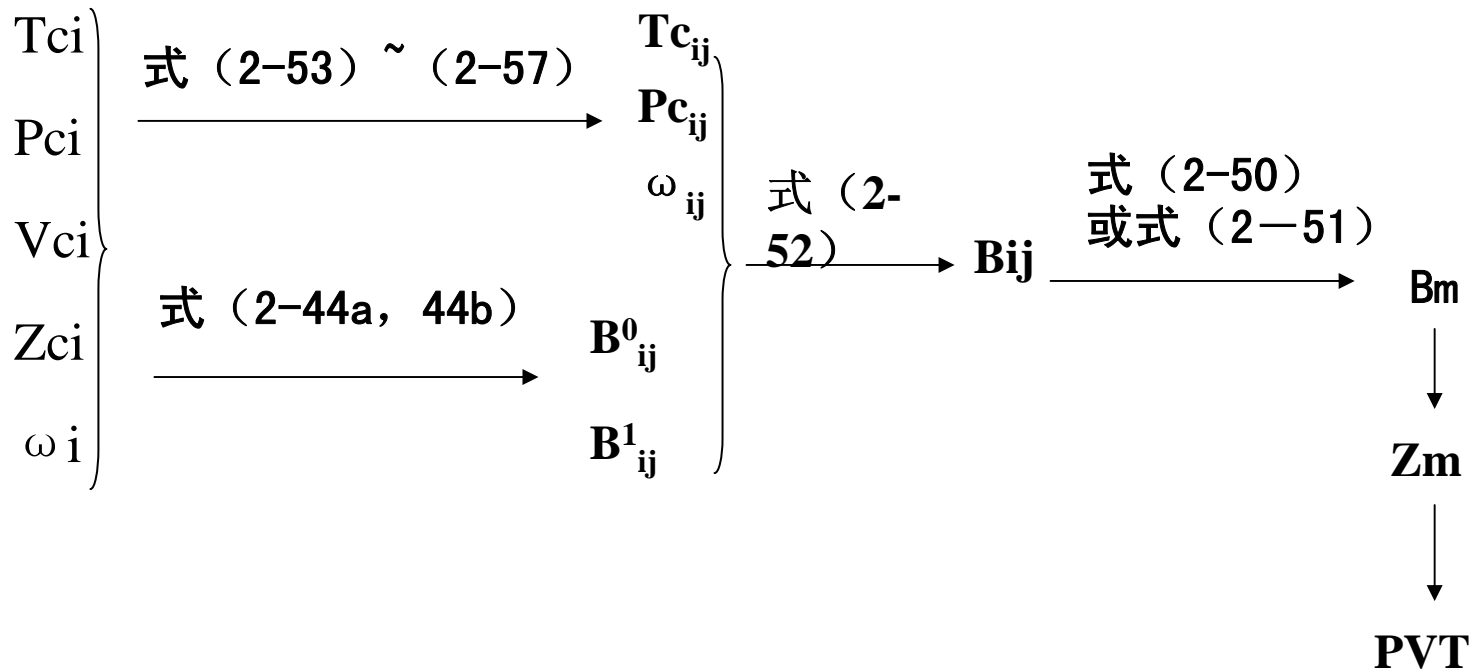
$$Z = 1 + \frac{BP_c}{RT_c} * \frac{Pr}{Tr} \dots\dots(2-42)$$

▶ 对气体混合物:

$$Z_m = 1 + \frac{B_m P}{RT}$$

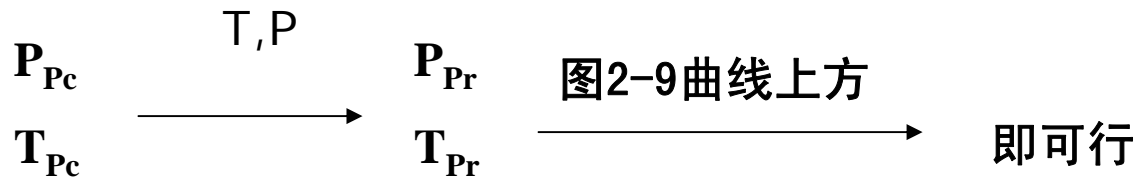
一般计算步骤:

查找出纯组分临界值



(4) 应用举例

- (P21 例2—6) 自看
- 注意点：要检验此法的适用性，检验方法是用虚拟对比参数查图2—9进行检验。



2. 混合物的R—K方程

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (2-6) \quad \text{一般形式}$$

$$\left\{ \begin{aligned} Z &= \frac{1}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right) \\ h &= \frac{bP}{ZRT} \end{aligned} \right. \quad (2-22) \quad \text{特殊形式}$$

(1) R-K方程中常数a, b的计算

- 当R-K方程用于混合物时，只要把R—K中的参数a, b用混合物a, b来代替，即可计算

混合物R—K参数为：

$$b = \sum y_i b_i \quad (2-59)$$

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (2-58)$$

在这里用于混合物R—K方程中常数的计算是纯粹属于经验型，没有特殊的物理意义

$$b_i = 0.08664 \frac{RTc_i}{Pc_i} \quad (2-59')$$

$$a_{ij} = 0.42748 \frac{R^2 Tc_{ij}^{2.5}}{Pc_{ij}} \quad (2-58')$$

Pc_{ij} , Tc_{ij} 用式 (2—53) ~ (2—57) 计算

2 流体的 P-V-T关系

2.1 纯物质的P-V-T关系

2.2 气体的状态方程

2.3 普遍化关系式及其应用

2.4 真实气体混合物的P-V-T关系

2.5 液体的P-V-T性质

2.5 液体的P-V-T性质

- 与气体相比：
 - 摩尔体积容易测定；
 - 除临界区外，压力与温度对液体容积性质影响不大；

液体PVT性质，在工程上常采用方法

- 图表法
- 结构加和法
- 经验关联式
- 普遍化关系式

2.5 液体的PVT性质

2.5.1饱和蒸汽压

Antoine方程

$$\ln P^s = A - \frac{B}{T + C}$$

A、B、C为常数，使用时应注意适用的温度范围和单位。

在缺乏蒸汽压数据或蒸汽压方程常数的条件下，也可以用经验方法估计。如：

$$\ln(P^s / P_c) = f^{(0)} + \omega f^{(1)}$$

$$f^{(0)} = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln(T_r) + \frac{0.16934}{T_r^6}$$

$$f^{(1)} = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln(T_r) + \frac{0.43577}{T_r^6}$$

2.5.2 饱和液体摩尔体积

Rackett方程

$$V^{sl} = \frac{RT_c}{P_c} Z_c^{[1+(1-T_r)^{2/7}]}$$

修正的Rackett方程

$$V^{sl} = \frac{RT_c}{P_c} Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]}$$

V^s 是饱和液体的摩尔容积;在 Z_{RA} 值可阅文献, 或用下式估算

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega$$

例题2-6 计算异丁烷在273.15K时饱和蒸汽压和饱和液体摩尔体积(实验值分别为152561Pa和 $100.1\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), 并估计饱和汽相摩尔体积。

解: (a) 饱和蒸汽压

由Antoine方程计算。由附录查得Antoine方程常数

$$A=6.5253, B=1989.35, C=-36.31$$

$$\ln P^s = A - \frac{B}{T + C}$$

$$P^s = 0.15347\text{MPa} = 153470\text{Pa}$$

与实验值的相对偏差为0.60%。

(b)饱和液相摩尔体积

用修正的Racket方程计算。

查得 $T_c = 408.10\text{K}$, $P_c = 3.646\text{MPa}$, $\omega = 0.176$

$\alpha = 0.2820$, $\beta = 0.0000$

$$Z_{RA} = \alpha + \beta(1 - T_r) = 0.2820$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{273.15}{408.1} = 0.6693$$

$$\begin{aligned} V^{sl} &= \frac{RT_c}{P_c} Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} = \frac{8.314 \times 408.1}{3.646} 0.2820^{[1+(1-0.6693)^{2/7}]} \\ &= 104.3\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

与实验值的相对偏差为4.19%。

(c) 饱和汽相摩尔体积可以用Virial方程计算。

$$B^0 = 0.1445 - \frac{0.33}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} = -0.71316$$

$$B^1 = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8} = -0.8136$$

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 = -0.85635$$

$$B = -796.913 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

$$V = \frac{RT}{P} + B = \frac{8.314 \times 273.15}{0.15347} - 796.913 = 1.40 \times 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$