

## 第二章 流体的P-V-T关系

### P-V-T Behaviors of Fluids

#### 本章内容

- 2.1 纯流体的P-V-T相图
- 2.2 流体的状态方程 (EOS)
- 2.3 P-V-T关系的普遍化计算
- 2.4 液体的P-V-T性质

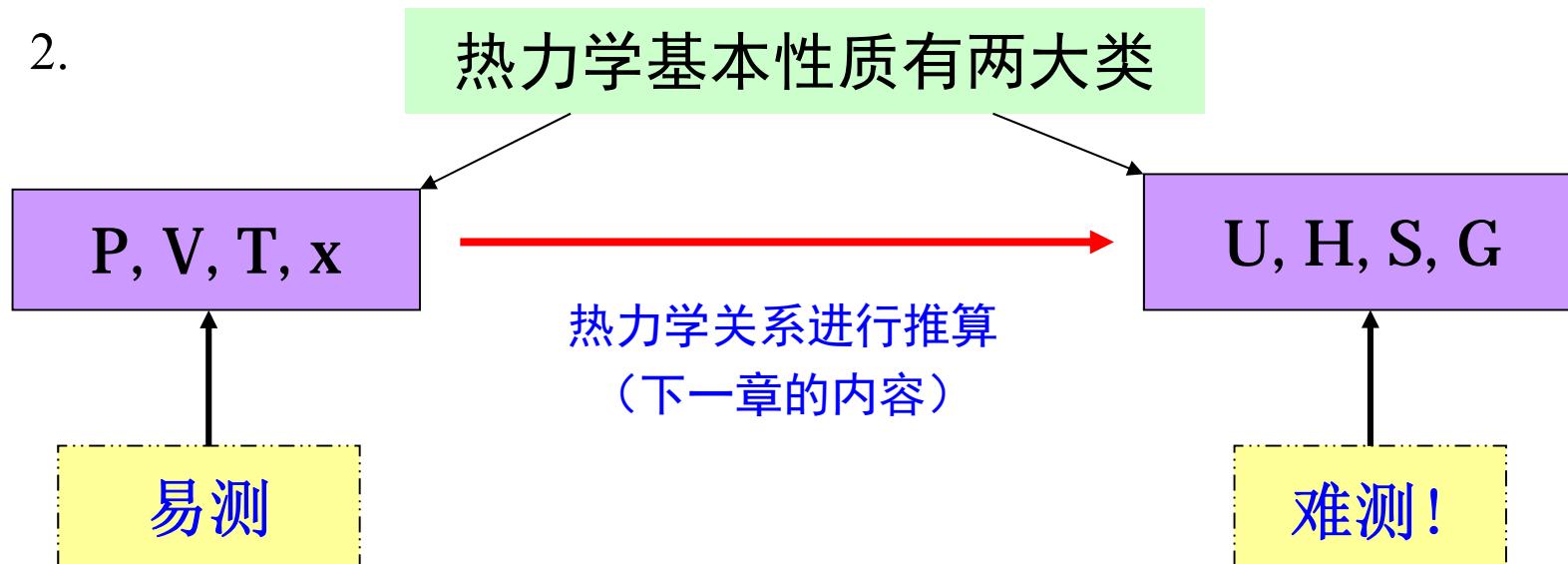
□什么是流体的P-V-T关系？(What)

□为什么要研究流体的P-V-T关系？(Why)

1. 化工过程的分析、研究与设计需要流体的P-V-T 关系。

例如，已知某个反应釜的体积V和温度T，就可以计算反应釜需要承受的压力P

2.



## □如何获得流体的P-V-T关系？(How)

通常通过实验获得。

缺点：

- 1、实验数据是**有限**的，不可能全面了解流体的P-V-T相行为
- 2、实验数据是**离散**的，不便于积分求导，无法通过热力学关系推算得到其他热力性质（U, H, S, G）

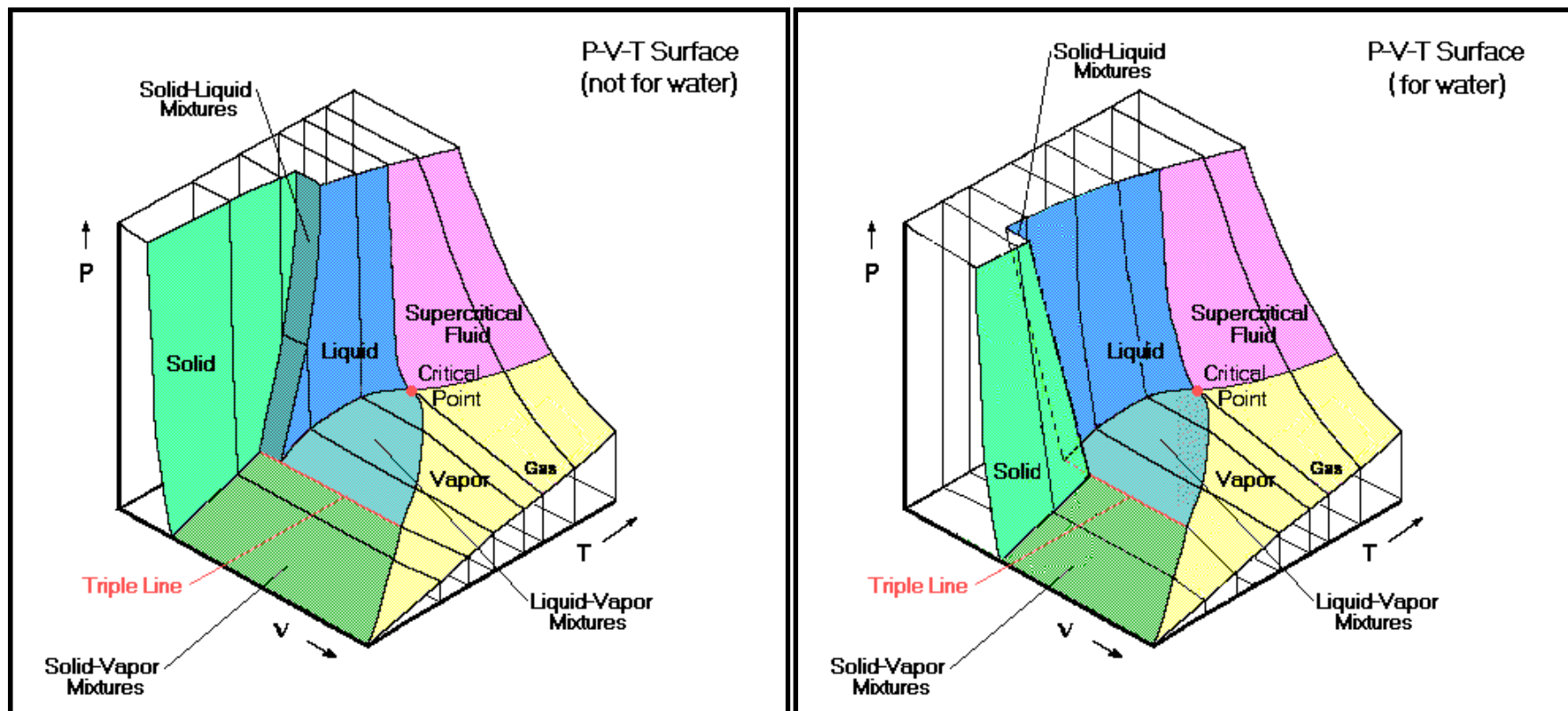
## □如何解决上面的缺点？(How)

必须建立流体P-V-T关系的解析形式，即状态方程**E**quation of **S**tate（**EOS**）

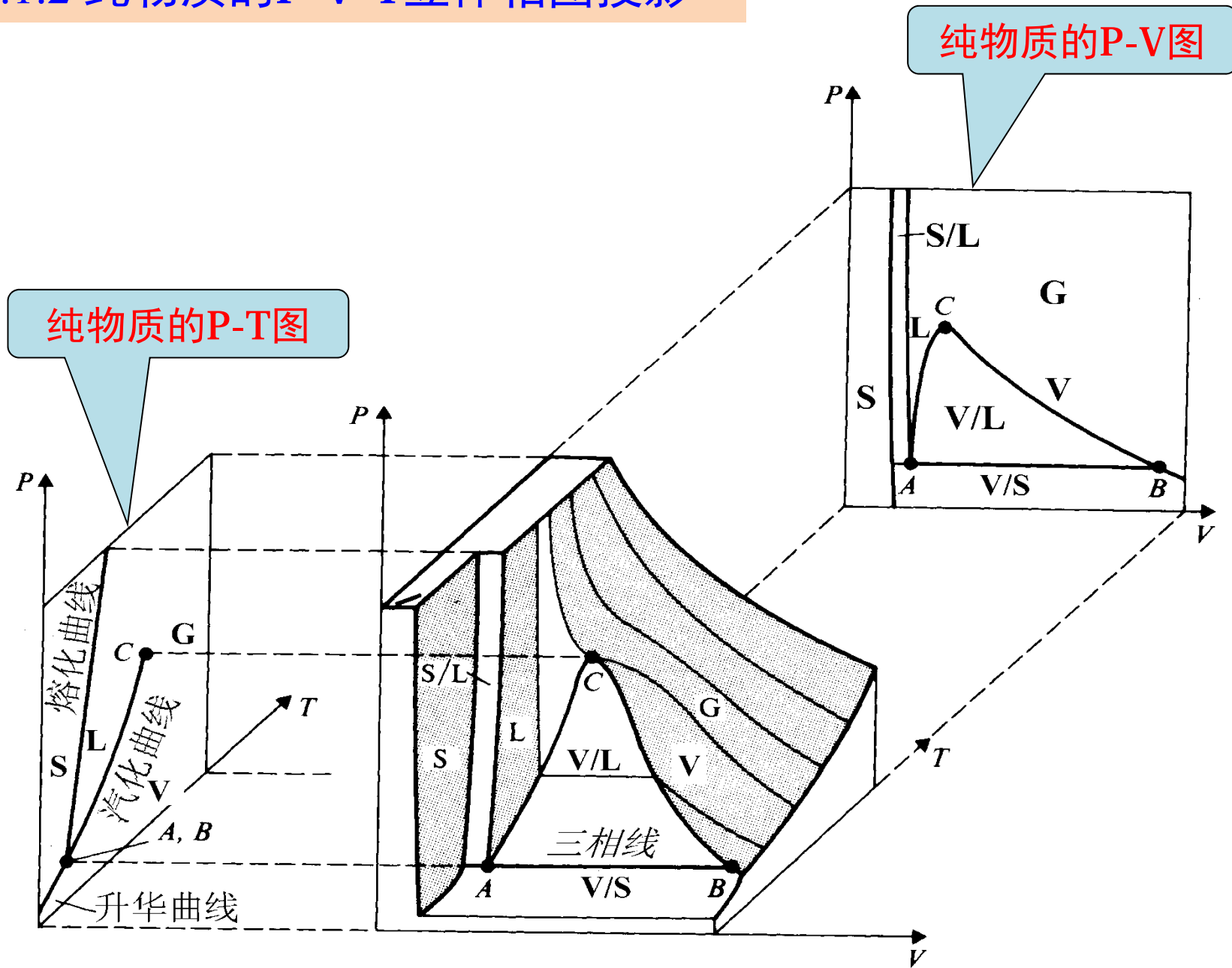
**EOS**+**C<sub>p</sub><sup>ig</sup>**可推算所有的热力学性质(下一章内容)

## 2.1 纯流体的P-V-T相图

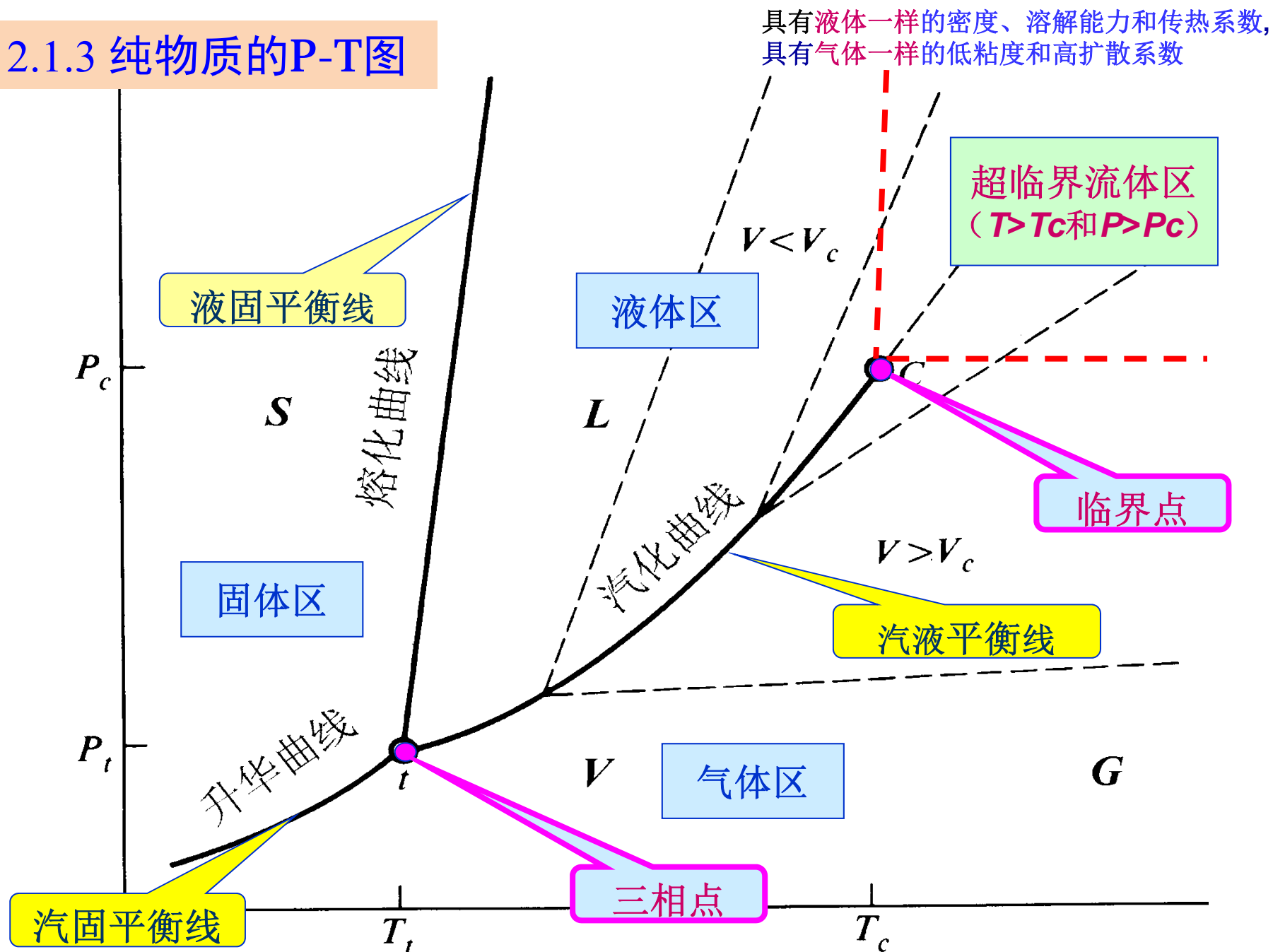
### 2.1.1 纯物质的P-V-T立体相图



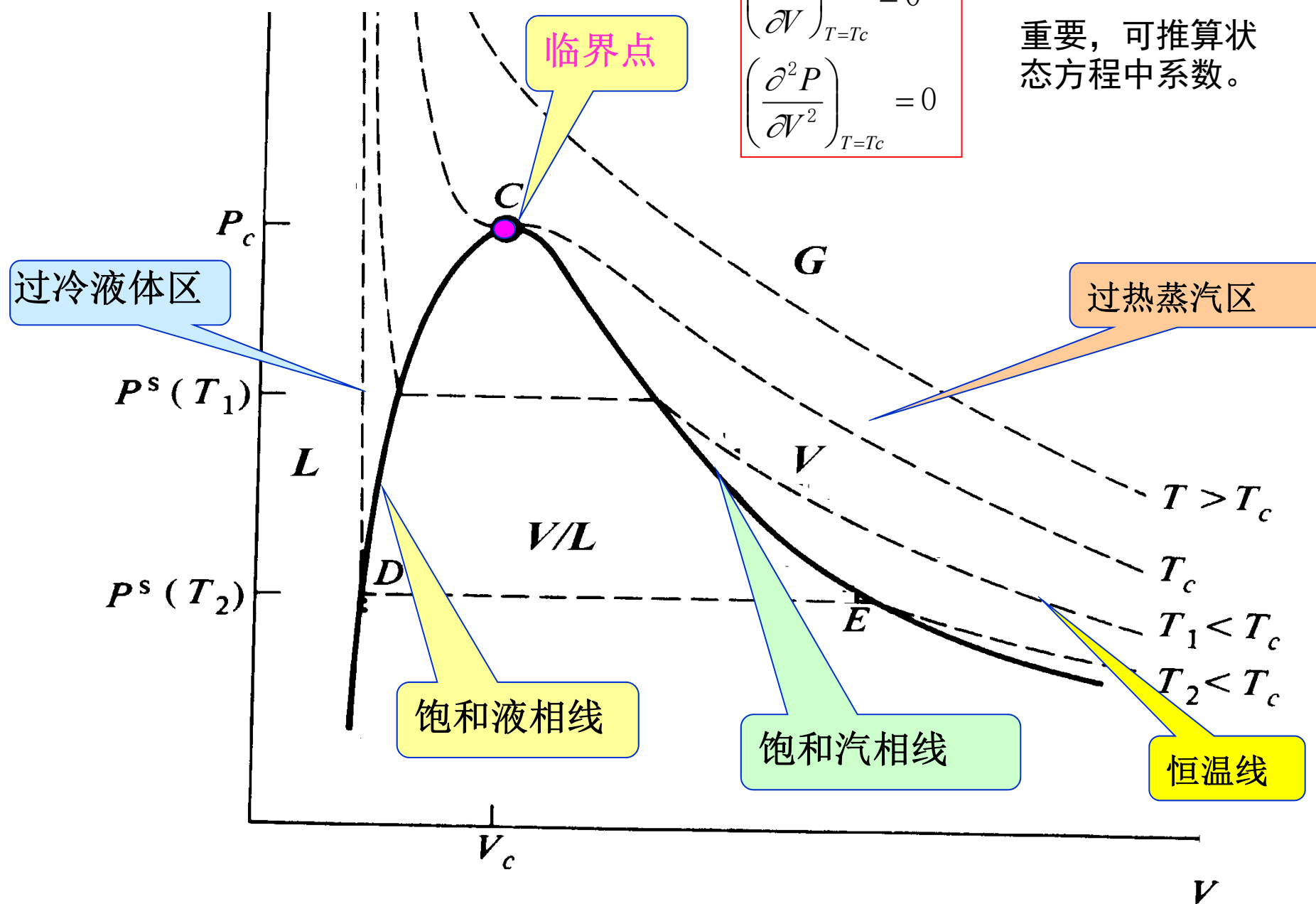
## 2.1.2 纯物质的P-V-T立体相图投影



### 2.1.3 纯物质的P-T图

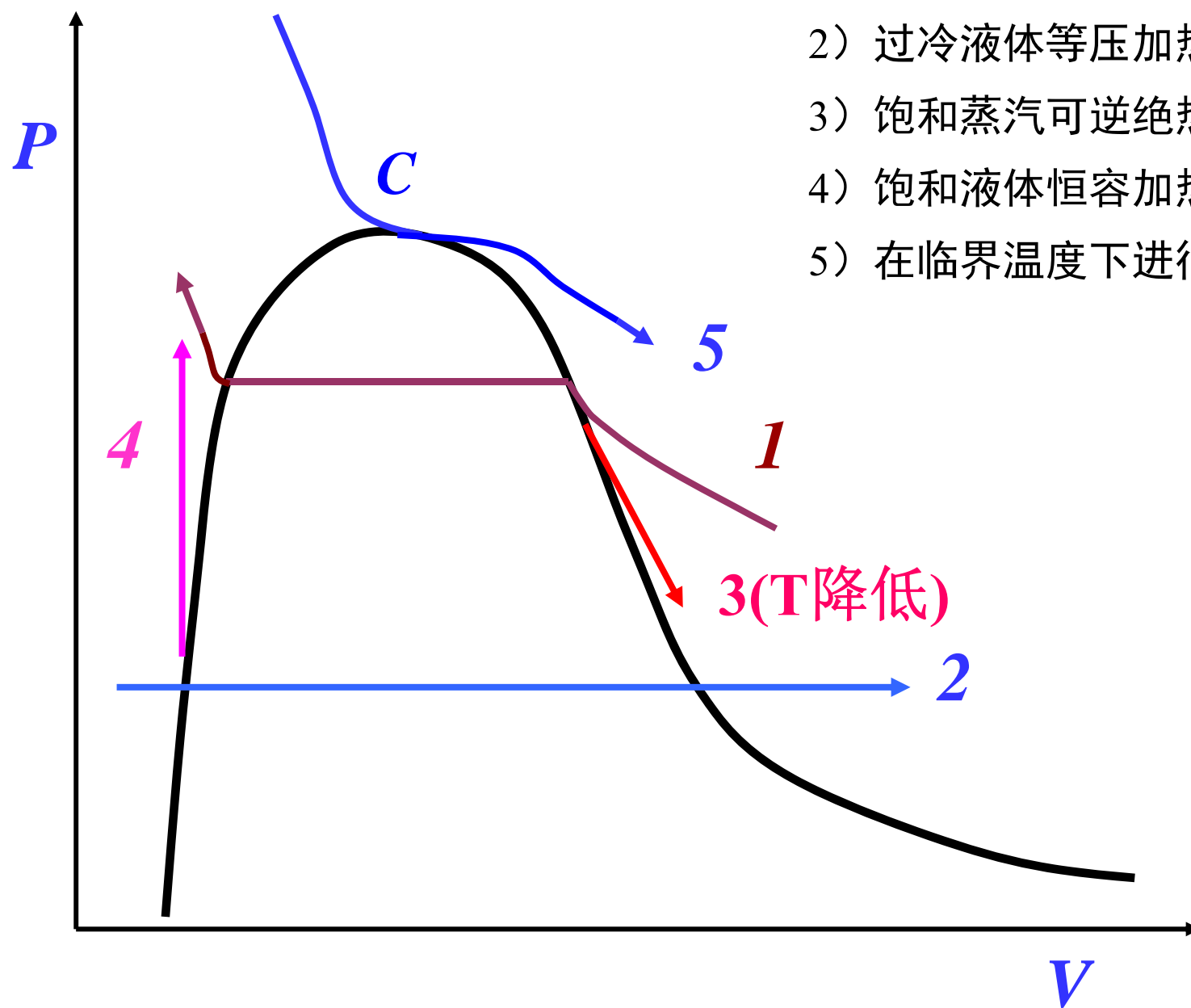


## 2.1.4 纯物质的P-V图



例1、将下列纯物质经历的过程表示在P-V图上：

- 1) 过热蒸汽等温冷凝为过冷液体
- 2) 过冷液体等压加热成过热蒸汽
- 3) 饱和蒸汽可逆绝热膨胀
- 4) 饱和液体恒容加热
- 5) 在临界温度下进行的恒温膨胀





## 2.2 流体的状态方程

### 2.2.1 理想气体状态方程

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

$$PV_m = RT$$

#### 注意单位

P—absolute pressure, Pa

$V_m$ —molar volume,  $\text{m}^3/\text{mol}$

R—8.314,  $\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T—in K

理想气体：

分子间的相互作用力可忽略不计；  
气体分子本身的体积可忽略不计。

理想气体**EOS**只适合压力非常低的气体,不适合真实气体。

## ➤ 两类经验状态方程：

✓发展路线1：立方型状态方程（Van der Waals型）

van der Waals(1873)→Ridlich-Kwong(1949)→Wilson(1965)  
→Soave(1972)→Peng-Robinson(1976)

✓发展路线2：多参数状态方程（Virial型）

Virial（1901）→Beattie-Bridgeman(1928)→  
Benedict-Webb-Rubin(1940-1942)→Martin-Hou(1955)→  
Starling(1971)→Starling-Han(1972)

## 2.2.2 维里方程(Onnes, 1901)

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots$$

Or:

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

- **B**、**C**... (或**B'**、**C'**...) 称作**Virial**系数，是有物理意义的。
- 微观上，**Virial**系数反映了分子间的相互作用，第二维里系数**B**反映了两个分子之间的相互作用；第三维里系数**C**反映了三重分子的相互作用。
- 宏观上，**Virial**系数仅是温度的函数。
- 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

两组维里系数之间的关系:  $B' = \frac{B}{RT}$        $C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$

If  $P \rightarrow 0$

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

Ideal gas,  $P < 0.1 \text{ MPa}$

When  
 $P < 1.5 \text{ MPa}$

$$Z = \frac{PV_m}{RT} \approx 1 + \frac{B}{V_m}$$

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

When  
 $P > 1.5 \text{ MPa}$

$$Z = \frac{PV_m}{RT} \approx 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2}$$

- ✓ 许多气体的第二virial系数B有实验数据; C较少; D更少,
- ✓ 所以对于更高的压力, 维里方程不合适.
- ✓ 只能计算气体, 不能同时用于汽、液两相
- ✓ Virial方程的价值已超出PVT的应用, 能描述气体的粘度、声速和热容

## 例 2.1

求异丙醇在 $T=200^{\circ}\text{C}=473.15\text{K}$ ,  $P=1\text{MPa}$ 下的摩尔体积.

已知:  $B=-0.388\text{m}^3/\text{kmol}$ ,  $C=-0.026\text{ m}^6/\text{kmol}^2$ .

解: a. 采用理想气体状态方程可得

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{(8.314 \times 10^3)(473.15)}{10^6} = 3.934 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1},$$

b. 采用式(2.8)  $Z = \frac{PV_m}{RT} \approx 1 + \frac{BP}{RT}$  (2.8)

$$V_m = \frac{RT}{P} + B = 3.934 - 0.388 = 3.546 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$$

c. 采用式(2.9) 
$$Z = \frac{PV_m}{RT} \approx 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \quad (2.9)$$

通过迭代计算可得：

$$V_{m,i+1} = \frac{RT}{P} \left( 1 + \frac{B}{V_{m,i}} + \frac{C}{V_{m,i}^2} \right) \quad \text{设: } V_{m,0} = 3.934 \, m^3 \cdot kmol^{-1},$$

$$V_{m,1} = \frac{RT}{P} \left( 1 + \frac{B}{V_{m,0}} + \frac{C}{V_{m,0}^2} \right) = 3.934 \left[ 1 - \frac{0.388}{3.934} - \frac{2.6 \times 10^{-2}}{3.934^2} \right] = 3.539$$

$$V_{m,2} = \frac{RT}{P} \left( 1 + \frac{B}{V_{m,1}} + \frac{C}{V_{m,1}^2} \right) = 3.539 \left[ 1 - \frac{0.388}{3.539} - \frac{2.6 \times 10^{-2}}{3.539^2} \right] = 3.495$$

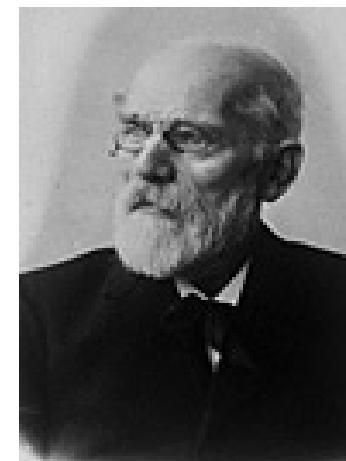
⋮

$$V_{m,5} = 3.488 \, m^3 kmol^{-1}, \quad Z = 0.8866$$

### 2.2.3 立方型方程-范德华方程

#### van der Waals Eqn. 范德华方程

J D van der Waals 于1873 年在其著名的论文“关于气态和液态的连续性”中提出以下方程：



$$PV_m = RT \quad \left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$p = p_{rep} + p_{att}$$

体积修正项

**b**是有效分子体积为斥力参数

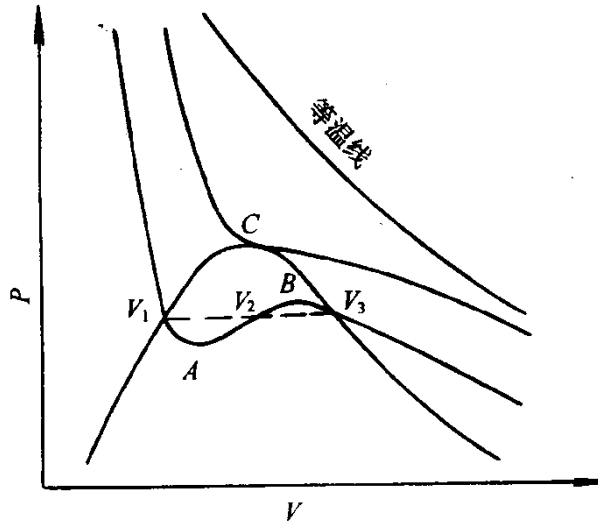
分子间力的修正项 **a**为引力参数。

由此获得1910年诺贝尔  
物理学奖

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

or

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



At the critical point :

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

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

Cubic eqn, 3 roots, 1 real and 2 complex ( $T \geq T_c$ )

At the critical point, 3 equal real roots ( $V_c$ )

When  $T < T_c$ , in L-G 2 phase region, 3 different real roots,  $V_{\min} - V_L$ ,  $V_{\max} - V_G$ , the middle meaningless.



$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

Solve for a and b:  
and

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

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

$$V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{a}{27b^2} 3b \bigg/ \left( \frac{8a}{27bR} R \right) = \frac{3}{8} = 0.375$$

All the substance have the same  $Z_c$ ---not the case!

Material	H <sub>2</sub>	He	N <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
$Z_c$	0.332	0.320	0.292	0.292	0.292	0.287	0.224

van der Waals eqn, when applied near critical points, forms evident deviations.

## ➤ VDW方程小结：

- ✓ VDW方程具有奠基性的意义，现代工程上常用的立方型方程均以此为基础而改进的，其特性对于立方型方程具有普适性；
- ✓ VDW方程不是一个工程上实用的方程，其对于气相和液相的摩尔体积的定量计算偏差较大，对液相甚至高达70%。

例. 采用范德华状态方程求CO<sub>2</sub>在0°C下密度为80kg/m<sup>3</sup>时的压力 (实验测量值为  $3.09 \times 10^6$  Pa)。

$$\text{解: } P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = 3.269 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$\text{CO}_2 \text{的临界性质: } T_c = 304.2 \text{ K} \quad P_c = 7.376 \text{ MPa}$$

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} = \frac{27(8.314)^2(304.2)^2}{64 \times 7.376 \times 10^6} = 0.3659 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{8.314 \times 304.2}{8 \times 7.376 \times 10^6} = 4.286 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$V_m = \frac{1}{\rho} = 1/80 = 0.0125 \text{ m}^3/\text{kg} = 0.5501 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\text{erro} = (3.269 - 3.09)/3.09 = 5.8\%$$

## 2) The R—K Eqn. (Otto Redlich and J N S Kwong, 1949)

$$\left[ P + \frac{a}{T^{0.5} V_m (V_m + b)} \right] (V_m - b) = RT \quad \text{or} \quad P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2} V_m (V_m + b)}$$

- ✓ 改变了方程的引力项  $P_{att}$ ，以使得计算的  $V$  减小，试图改进方程计算  $P$ - $V$ - $T$  的准确性；
- ✓ **RK** 方程明显优于 **vdW** 方程，是真正实用的 **EOS**。

At the critical point :

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_{T=T_C} = \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right)_{T=T_C} = 0$$

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_C^{2.5}}{P_C}$$

$$b = \frac{0.08664 R T_C}{P_C}$$

➤ 采用RK方程解决上述问题：

采用RK方程计算将0°C 下CO<sub>2</sub>等温压缩至密度为80kg/m<sup>3</sup>时的压力  
(实验值为3.09×10<sup>6</sup>Pa)。

$$CO_2 : T_c = 304.2 K, P_c = 7.376 MPa$$

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{P_c} = 0.42748 \frac{(8.314)^2 (304.2)^{2.5}}{7.376 \times 10^6} = 6.4657 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \text{K}^{1/2} / \text{mol}^2$$

$$b = \frac{0.08664 R T_c}{P_c} = 0.08664 \frac{8.314 \times 304.2}{7.376 \times 10^6} = 2.971 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2} V_m (V_m + b)} = \frac{8.314 \times 273.16}{0.5501 \times 10^{-3} - 2.971 \times 10^{-5}} - \frac{6.4657}{273.16^{0.5} \times 0.5501 \times 10^{-3} (0.5501 \times 10^{-3} + 2.971 \times 10^{-5})}$$
$$= 3.138 \times 10^6 \text{ Pa.}$$

$$erro = (3.138 - 3.09) / 3.09 = 1.6\% \quad \text{结果优于van der Waals状态方程!}$$

**Vapor volumes:** rearrange R—K eqn.:  $\left[ P + \frac{a}{T^{0.5}V_m(V_m + b)} \right] (V_m - b) = RT$

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

$$V_{m,i+1} = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(V_{m,i} - b)}{T^{1/2}PV_{m,i}(V_{m,i} + b)}$$

The initial value can be chosen as the result of ideal gas law.

**Liquid volumes:** rearrange R—K eqn. in normal polynomial form:

$$V_m^3 - \frac{RT}{P}V_m^2 - \left(b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{PT^{1/2}}\right)V_m - \frac{ab}{PT^{1/2}} = 0$$

$$V_{m,i+1} = \frac{1}{C} \left( V_{m,i}^3 - \frac{RT}{P}V_{m,i}^2 - \frac{ab}{PT^{1/2}} \right)$$

$$C = b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{PT^{1/2}}$$

b would be a suitable initial value.

re

## ➤ R-K方程的适用性：

- ✓ 对气相体积的计算有较高的精度；
- ✓ 不能用于计算液相体积，故其本身也不能精确计算汽液平衡；
- ✓ R-K方程若与另外的液相方程相结合，如Chao-Seader方法，也可成功地计算汽液平衡；
- ✓ R-K方程是美国的Edmister（1972）编的一系列压缩因子和剩余性质计算的基础。

### 3) SRK Eqn.

The Soave-Redlich-Kwong (SRK) Eqn.

**R-K**方程引入了一个温度函数 $T^{0.5}$  ,

$$\text{即:} \quad a(T) = a \cdot T^{-0.5}$$

1972年, Soave在**R-K**方程基础上引入一个温度函数 $a(T)$ ,  
改进的**R-K**方程为:

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

$$a(T) = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$$

$$\alpha^{0.5} = 1 + m (1 - T_r^{0.5})$$

$$m = 0.48 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2$$



## ➤ Soave方程的适用性

- (1) 较好预测非极性物质的饱和蒸汽的体积。但对饱和液体体积的计算值偏差较大,

$$T_r < 0.65 \text{ 时, } \delta V_L \approx 7\%$$

- (2) 较好预测烃类等非极性体系的汽液平衡。

例2.3 计算0°C和101.325MPa下N<sub>2</sub>的压缩因子. (实验值为2.0685 )

解：临界值为 (App B p345):

$$T_c = 126.2 K, P_c = 3.394 MPa, \omega = 0.04$$

R-K方程:

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{P_c} = \frac{0.42748 \times (8.314)^2 (126.2)^{2.5}}{3.394 \times 10^6} = 1.5478 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \text{ K}^{1/2} / \text{mol}^2$$

$$b = \frac{0.08664 R T_c}{P_c} = \frac{0.08664 \times 8.314 \times 126.2}{3.394 \times 10^6} = 2.6784 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

$$101.325 \times 10^6 = \frac{8.314 \times 273.15}{V_m - 2.6784 \times 10^{-5}} - \frac{1.5478}{273.15^{0.5} V_m (V_m + 2.6784 \times 10^{-5})}$$

经过迭代得:  $V_m = 4.4269 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$

于是由:  $Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{101.325 \times 10^6 \times 4.4269 \times 10^{-5}}{8.314 \times 273.15} = 1.9752$

$$erro = (1.9752 - 2.0685) / 2.0685 = -4.51\%$$

采用SRK方程可得:

$$m = 0.48 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2 = 0.543$$

$$\alpha^{0.5} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) = 1 + 0.543 \left[ 1 - \left( \frac{273.15}{126.2} \right)^{0.5} \right] = 0.744$$

$$\alpha = 0.554$$

$$\begin{aligned} a(T) &= 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha = 0.42748 \frac{(8.314)^2 \times (126.2)^2}{3.394 \times 10^6} \times 0.554 \\ &= 7.6816 \times 10^{-2} Pa \cdot m^6 / mol^2 \end{aligned}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} = 0.08664 \frac{8.314 \times 126.2}{3.394 \times 10^6} = 2.6784 \times 10^{-5} m^3 / mol$$

将上述参数代入**SRK**方程:  $P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)}$

$$101.325 \times 10^6 = \frac{8.314 \times 273.15}{V_m - 2.6784 \times 10^{-5}} - \frac{7.6816 \times 10^{-2}}{V_m(V_m + 2.6784 \times 10^{-5})}$$

经迭代可得:  $V_m = 4.492 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$

于是有:  $Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{101.325 \times 10^6 \times 4.492 \times 10^{-5}}{8.314 \times 273.15} = 2.004$

$$erro = (2.004 - 2.0685) / 2.0685 = -3.11\% \quad \text{优于R-K方程}$$

#### 4) PR Eqn.

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

$$a(T) = 0.45727 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha_i(T_r, \omega)$$

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

$$\alpha_i^{0.5}(T_r, \omega) = 1 + m(1 - T_r^{0.5})$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

## ➤ P-R方程的适用性

- (1) 能较好地预测非极性体系的饱和蒸汽体积；
- (2) 改善了临界点附近的性能，尤其是计算 $Z_c$ 和液体密度；
- (3) 能预测石油和天然气加工所遇到的非极性体系的汽液平衡，其精度与Soave方程相当。

## A generic cubic equation of state

All of cubic equation of state are the special cases of the equation:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{(V_m + \varepsilon b)(V_m + \sigma b)}$$

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r) R^2 T_c^2}{p_c}$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{p_c}$$

## Parameters Assignments for Equations of State

Eq. of State	$\alpha (T_r)$	$\sigma$	$\varepsilon$	$\Psi$	$\Omega$	$Z_c$
vdW (1873)	1	0	0	27/64	1/8	3/8
R-K (1949)	$T_r^{-0.5}$	1	0	0.42748	0.08664	1/3
SRK (1972)	$\alpha_{\text{SRK}} (T_r; \omega)$	1	0	0.42748	0.08664	1/3
P-R (1976)	$\alpha_{\text{P-R}} (T_r)$	$1+2^{0.5}$	$1-2^{0.5}$	0.45724	0.07779	0.30740

$$\alpha_{\text{SRK}} (T_r; \omega) = [ 1 + ( 0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2 ) ( 1 - T_r^{1/2} ) ]^2$$

$$\alpha_{\text{P-R}} (T_r; \omega) = [ 1 + ( 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 ) ( 1 - T_r^{1/2} ) ]^2$$



# 状态方程的选用

真实流体 $Z_c=0.23\sim0.29$

EOS	形式	$Z_c$	适合范围	优缺点
理想气体	$PV=RT$	1	压力极低的气体	不适合真实气体
vdW	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$	0.375	同时能计算汽，液两相	准确度低
RK	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$	0.333	计算气相体积准确性高，很实用	不能同时用于汽、液两相
SRK	同RK	0.333	能同时用于汽液两相平衡，广泛应用	精度高于RK，能预测液相体积
PR	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)}$	0.307	能同时用于汽液两相平衡，广泛应用	能预测液相体积
Virial	$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$		$T < T_c$ , $P < 5\text{MPa}$ 的气相	不能同时用于汽液两相

# Home Work

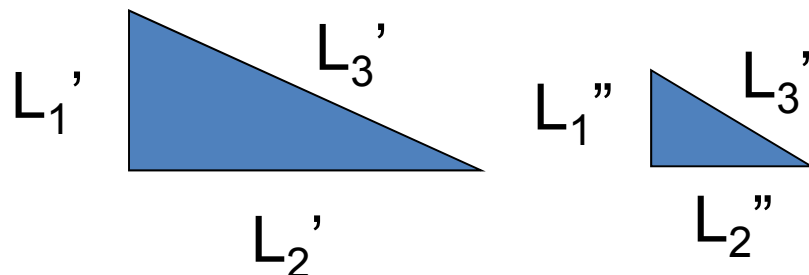
- 2.3    2.6    2.24

## 2.3 P-V-T关系的普遍化计算

### 引子

- 几何相似

- 生物相似



$$\frac{L_1'}{L_2'} = \frac{L_1''}{L_2''}$$

	man	chicken	man/100	chicken/5
child	10	0.5	0.1	0.1
young	20	1	0.2	0.2
adult	40	2	0.4	0.4
old	60	3	0.6	0.6

那么存不存在热力学相似呢？

微信公众号:鲍老师的课堂



## 2.3 P-V-T关系的普遍化计算

### 2.3.1 对比态原理的提出

对比态原理：所有的物质相同的对比状态下表现出相同的性质。

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

Reduced temperature 对比温度

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

Reduced pressure 对比压力

$$V_r = \frac{V_m}{V_c} = \frac{1}{\rho_r}$$

Reduced molar volume 对比摩尔体积

代入到范德华方程：

$$\left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

普遍化的范德华方程

$$\left( P_r + \frac{3}{V_r} \right) (3V_r - 1) = 8T_r$$

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r}\right)(3V_r - 1) = 8T_r$$

在数学上, 对比态定律可用下式表示

$$f(p_r, V_r, T_r) = 0$$

- ✓ 此式是原始对比态原理的数学表达式, 但只是一个近似方程, 特别是在低压下不适用(局限性)。

Why?

已知在低压下大多数气体都遵守理想气体定律, 即

$$pV = RT$$

现用对比参数予以表示, 则得

$$p_r V_r = \frac{RT_c}{p_c V_c} T_r$$

式中  $\frac{p_c V_c}{RT_c}$  称为临界压缩因子, 令  $\frac{p_c V_c}{RT_c} = Z_c$ , 则得

$$p_r V_r = T_r / Z_c$$

若上式成立, 则必须要求 $Z_c$ 是一个通用常数, 但实测数据表明, 各种气体的 $Z_c$ 是不一样的, 这说明该式在低压下不适用, 只能近似成立

## 普遍化的RK方程

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

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c}$$

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

两边同乘以V/RT :

$$Z = \frac{1}{1 - h} - \frac{a}{bRT^{1.5}} \left( \frac{h}{1 + h} \right)$$

$$h = \frac{b}{V_m} = \frac{b}{ZRT/P} = \frac{bP}{ZRT}$$

$$Z = \frac{1}{1 - h} - \frac{4.9340}{T_r^{1.5}} \left( \frac{h}{1 + h} \right)$$

$$h = \frac{0.08664 P_r}{ZT_r}$$

通过迭代计算

$$T, P, T_c, P_c \rightarrow T_r, P_r \rightarrow Z = 1 \rightarrow h \rightarrow Z \rightarrow h \rightarrow \dots$$



## 普遍化的SRK方程

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

$$a(T) = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha$$

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

$$\alpha^{0.5} = 1 + m (1 - T_r^{0.5})$$

$$m = 0.48 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2$$



$$Z = \frac{1}{1 - h} - \frac{4.9340 Fh}{1 + h}$$

$$F = \frac{1}{T_r} [1 + S(1 - T_r^{1/2})]^2$$

$$h = \frac{0.08664 P_r}{Z T_r}$$

$$S = 0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2$$

同样迭代计算

$$T, P, T_c, P_c, \omega \rightarrow T_r, P_r, S \rightarrow F, Z = 1 \rightarrow h \rightarrow Z \rightarrow h \rightarrow \dots$$

**例2.5** 采用普遍化RK和SRK方程求异丁烷蒸汽（ $T=360\text{K}$ ,  $P=1.541\text{MPa}$ ）的压缩因子 $Z$ 。

解：异丁烷的性质为：  $T_c=408.1$ ,  $P_c=3.65\text{MPa}$ ,  $\omega=0.176$

$$P_r = \frac{1.541}{3.65} = 0.4222, \quad T_r = \frac{360}{408.1} = 0.88214$$

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{4.9340}{T_r^{1.5}} \left( \frac{h}{1+h} \right) \quad \text{R-K方程:} \quad h = \frac{0.08664 P_r}{Z T_r}$$

$$Z_0 = 1 \xrightarrow{h} h_1 \xrightarrow{Z} Z_1 \xrightarrow{h} h_2 \xrightarrow{Z} Z_2 \rightarrow \dots$$

经过8次迭代计算可得,  $Z=0.7449$ , 偏差为3.85%.

$$\text{SRK方程:} \quad S = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 = 0.7516$$

$$F = \frac{1}{T_r} [1 + 0.7516 (1 - T_r^{0.5})]^2 = \frac{1}{0.88214} [1 + 0.7516 (1 - 0.9392)]^2$$

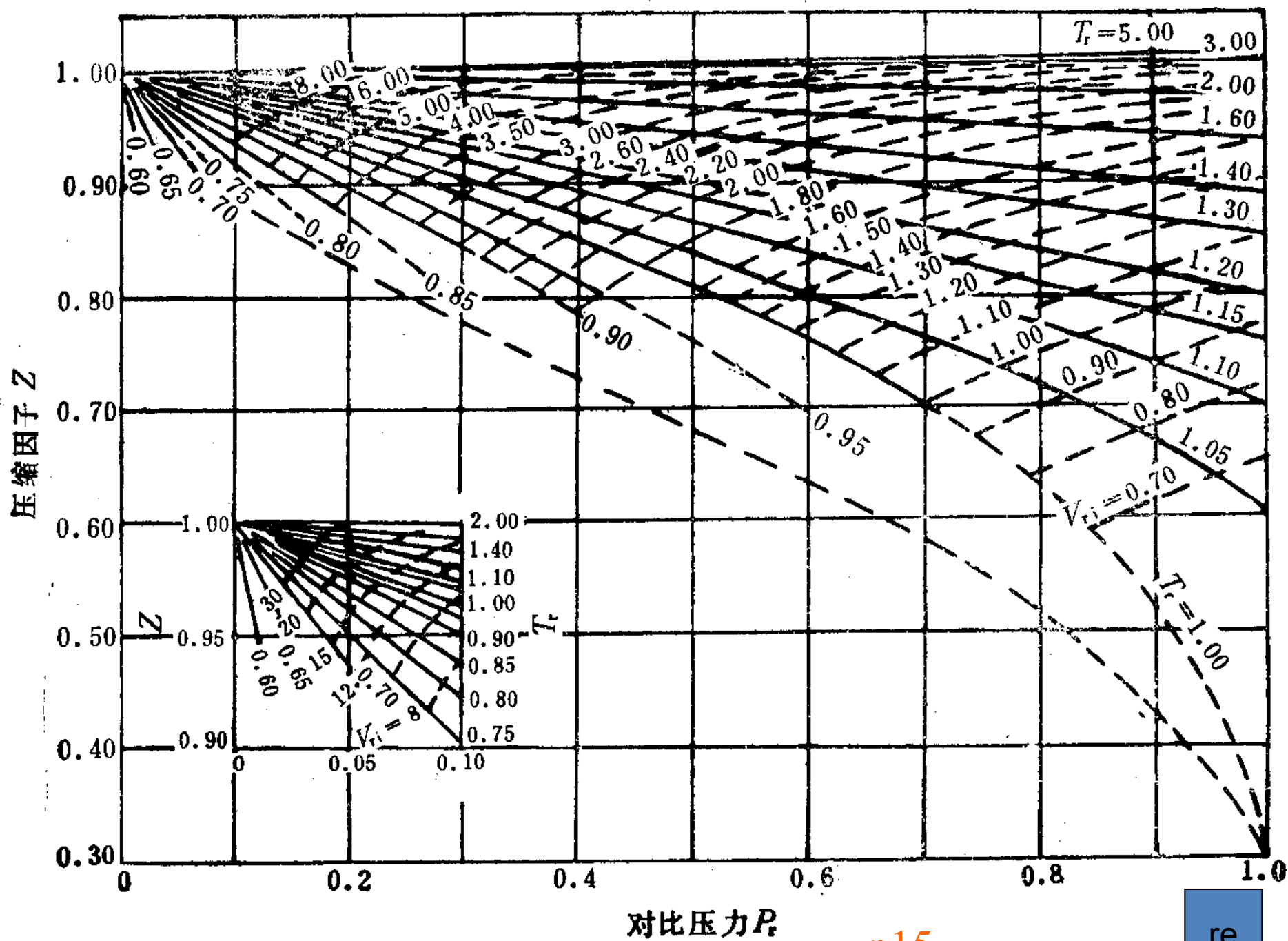
$$Z_0 = 1 \xrightarrow{h} h_1 \xrightarrow{Z} Z_1 \xrightarrow{h} h_2 \xrightarrow{Z} Z_2 \rightarrow \dots$$

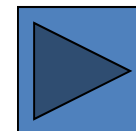
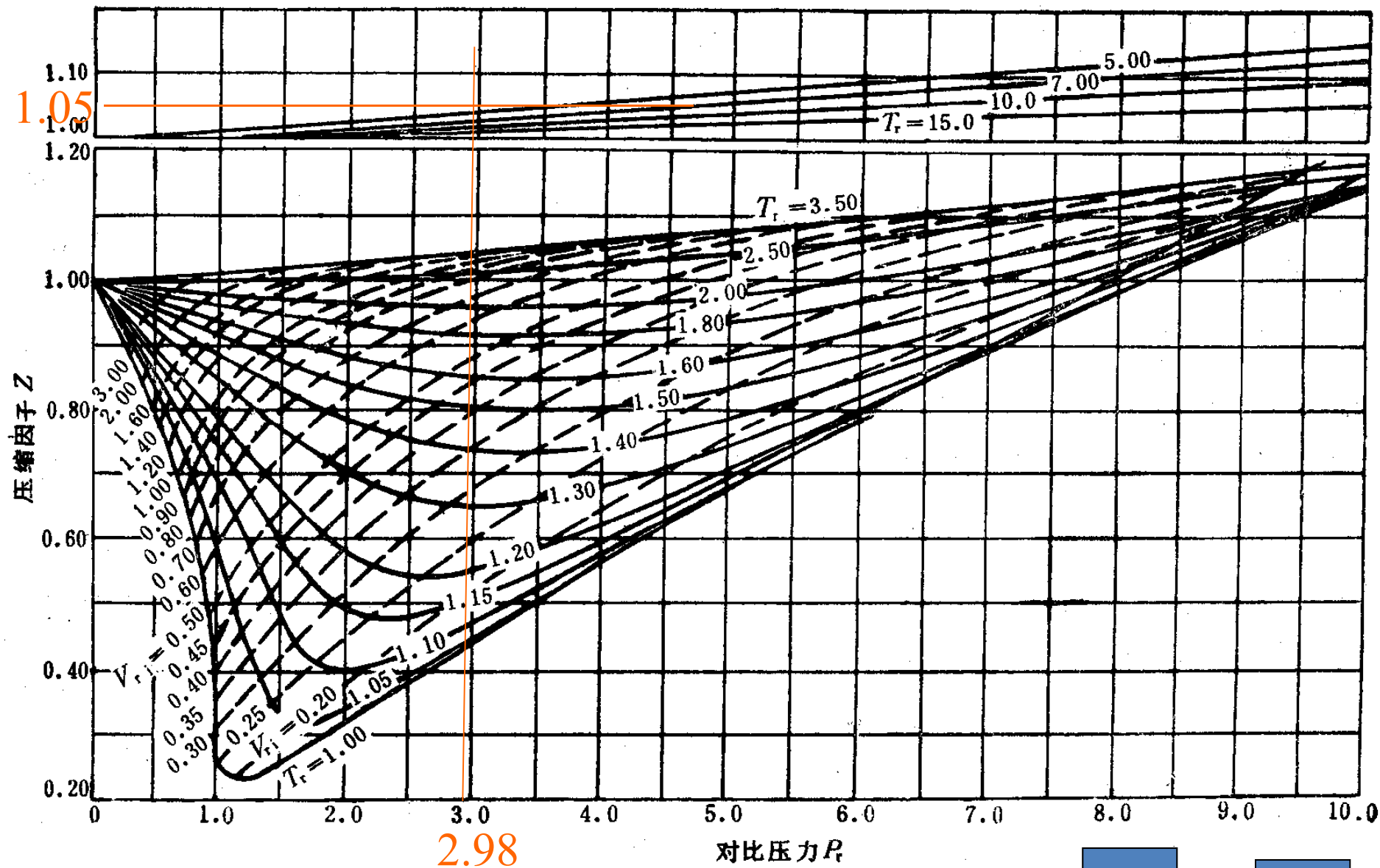
经过9次迭代计算可得,  $Z=0.7322$ , 偏差为2.09%。

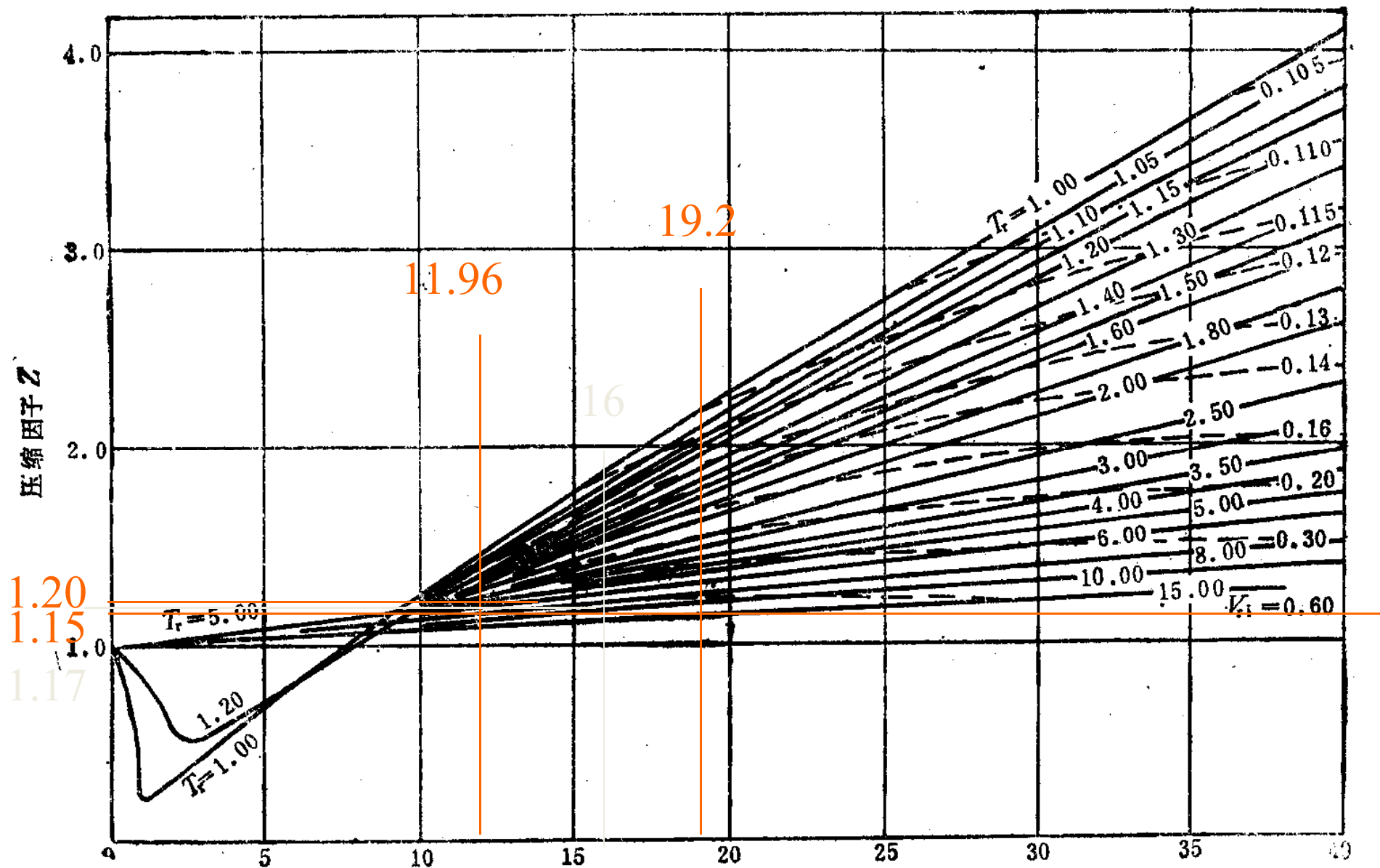
### 2.3.2 两参数普遍化压缩因子图

#### 普遍化压缩因子图

- 对比态原理最初应用在通用气体压缩因子图和表的制作上(这也是最成功的应用),即通过关系式 $Z = f(p_r, T_r)$ 来方便计算实际气体的状态参数。
- 目前,最常用的压缩因子图是由Nelson和Obert于1954年提出的“三段压缩因子图”。







re

对比压力  $P_r$  p16



## 几点说明

- 低压下,  $Pr=0\sim 1$ , 测试30种气体, 误差 $<1\%$
- 中压下,  $Pr=1\sim 10$ , 测试30种气体, 误差 $<2.5\%$ , 除了 $H_2$ ,  $He$ ,  $NH_3$ ,  $F_2$ ,  $CH_4$
- 高压下,  $Pr=10\sim 40$ , 数据较少,  $Tr=1\sim 3.5$ ,  $Pr=10\sim 20$ , 误差 $<5\%$

对于量子气体 ( $H_2$ ,  $He$ ,  $Ne$ ):

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8} (T, T_c \text{ in } K)$$

$$P_r = \frac{P}{P_c + 0.8106} (P \text{ and } P_c \text{ are in MPa})$$

两参数关联式给出粗略的预测： $V_r = f_1(P_r, T_r)$

$$V_r = \frac{V_m}{V_c} = \frac{ZRT}{PV_c} = \frac{ZRT P_c}{Z_c R T_c P} = \frac{Z}{Z_c} \frac{T_r}{P_r}$$

$$Z = \frac{Z_c P_r V_r}{T_r}$$

$$Z = f_2(P_r, T_r, Z_c)$$

对于大部分气体来说： $Z_c=0.25\sim0.31$ 。因此，粗略来说：

$$Z = f_3(P_r, T_r)$$

适用于对称分子，如argon(氩)、krypton(氙)、xenon(氙)。

对于非对称和极性分子，误差将非常大，因此应该在两参数的基础上引入第三参数。



### 2.3.3 三参数普遍化压缩因子图

Pitzer等提出把偏心因子 $\omega$ 作为第三参数而建立普遍化关系式。

#### 偏心因子

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B$$

$$P = P_c P_r$$

$$T = T_c T_r$$

$$\lg(P_c P_r) = -\frac{A}{T_c T_r} + B$$

$$\lg P_r = -\frac{A}{T_c T_r} + (B - \lg P_c)$$

设:

$$a = B - \lg P_c$$

$$b = \frac{A}{T_c}$$

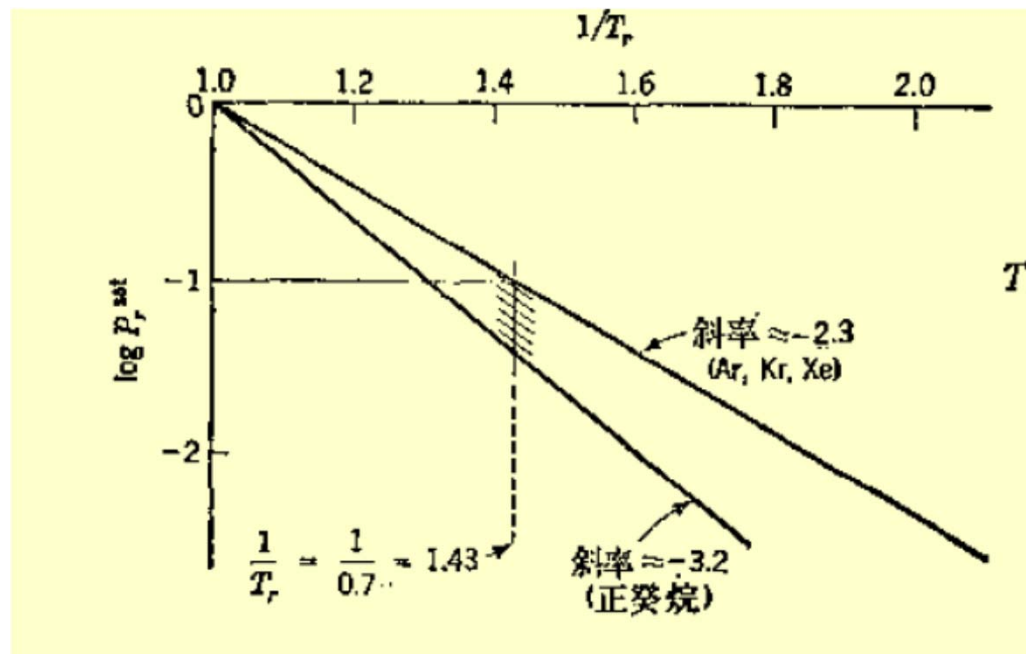
$$\lg P_r = a - \frac{b}{T_r}$$

由于 $T_r = P_r = 1$ , 因此  $a = b$

$$\lg P_r = a \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right)$$

$\lg P_r$  是  $1/T_r$  的线性函数, 斜率为  $-a$ 。

若两参数对应态原理正确,  $a$  应该相同。但是:



简单流体 (Ar, Kr, Xe) 通过  $T_r=0.7$ ,  $\lg P_r^s=-1$  这一点。

T. 对于给定流体的对比蒸汽压曲线可以通过该流体的  $\lg P_r^s$  跟简单流体的  $\lg P_r^s$  差值来决定。

这个差值定义为偏心因子  $\omega$ :

$$\omega = \left( \lg P_r^s(SF) - \lg P_r^s \right)_{T_r=0.7} = -1.0 - \lg P_r^s$$

物理意义：偏心因子表征物质分子的偏心度，即非球形分子偏离球对称的程度。

## 三参数对比态原理

$\omega$  相同，若  $T_r$ ， $P_r$  相同，则它们的  $Z$  也比相同。

$$Z = f(P_r, T_r, \omega)$$

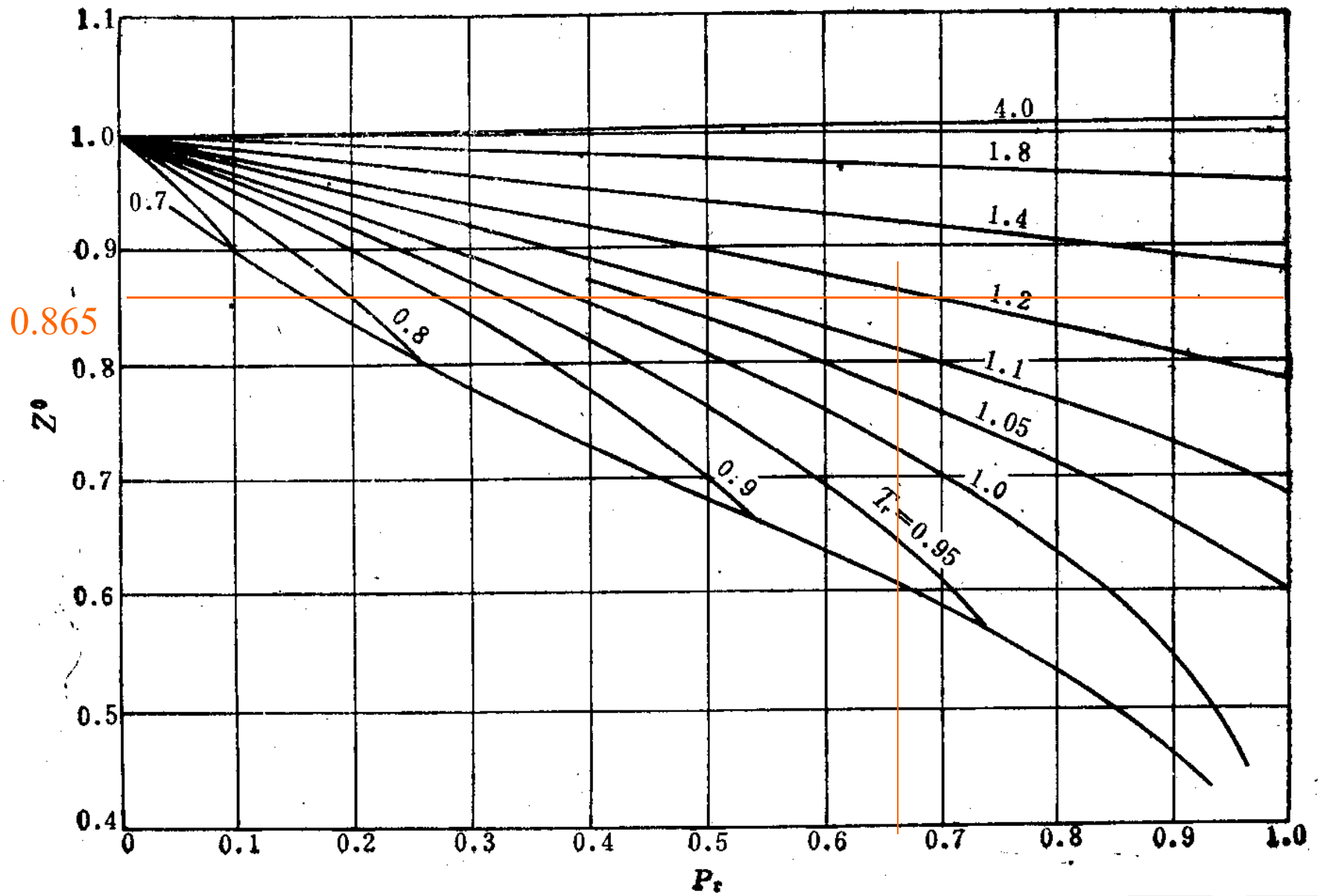
Pitzer's correlation

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

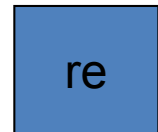
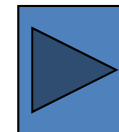
式中， $Z^0$  是简单流体的压缩因子， $Z^1$  压缩因子  $Z$  的校正正值。

如何求  $Z^0, Z^1$ ?

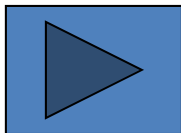
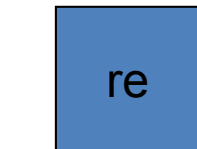
用  $T_r, P_r$  查图得  $Z^0, Z^1$



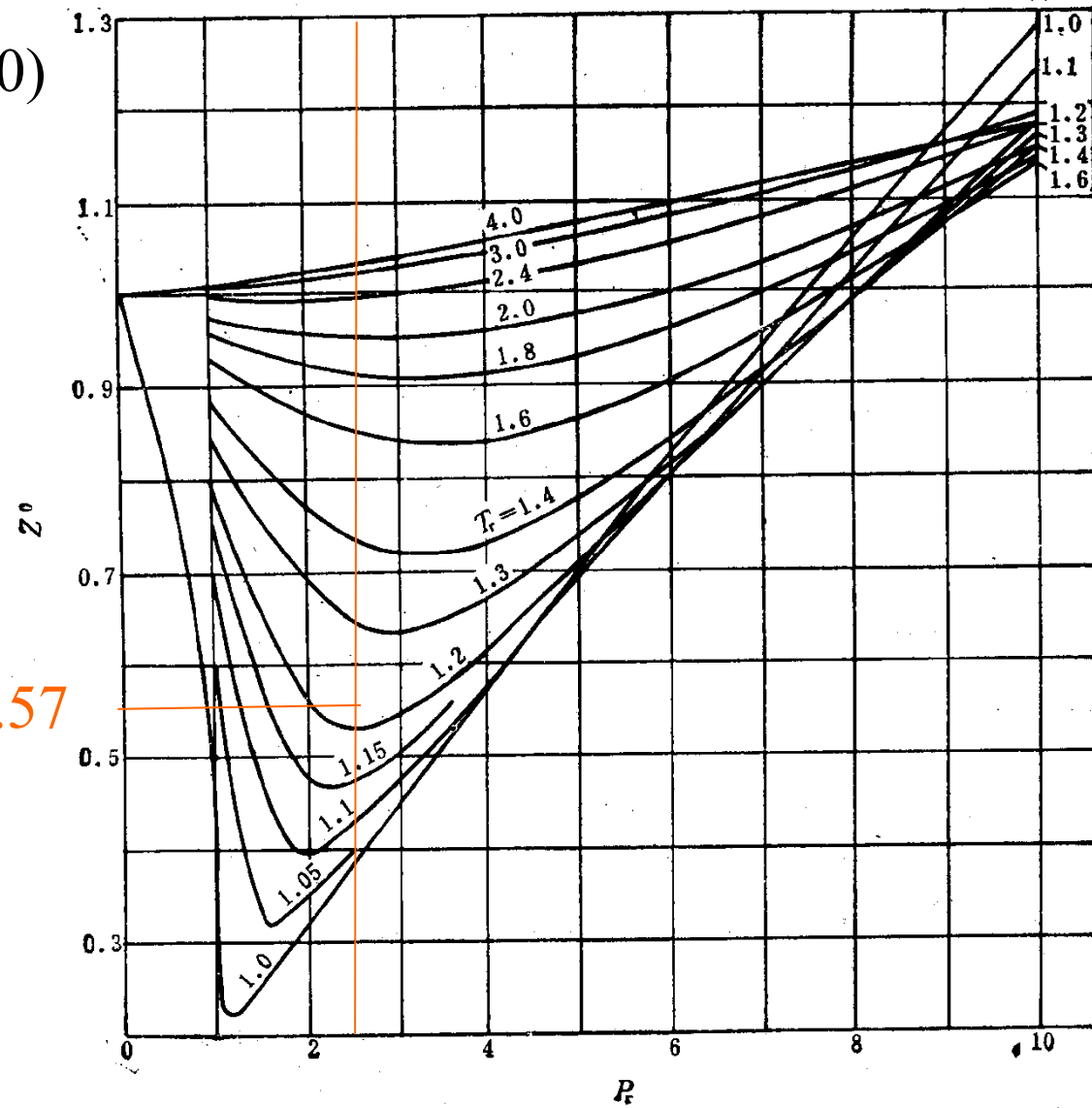
The Lee-Kesler generalized  $Z^0$  graph ( $Pr < 1.0$ )



$Z^0$  graph ( $Pr > 1.0$ )



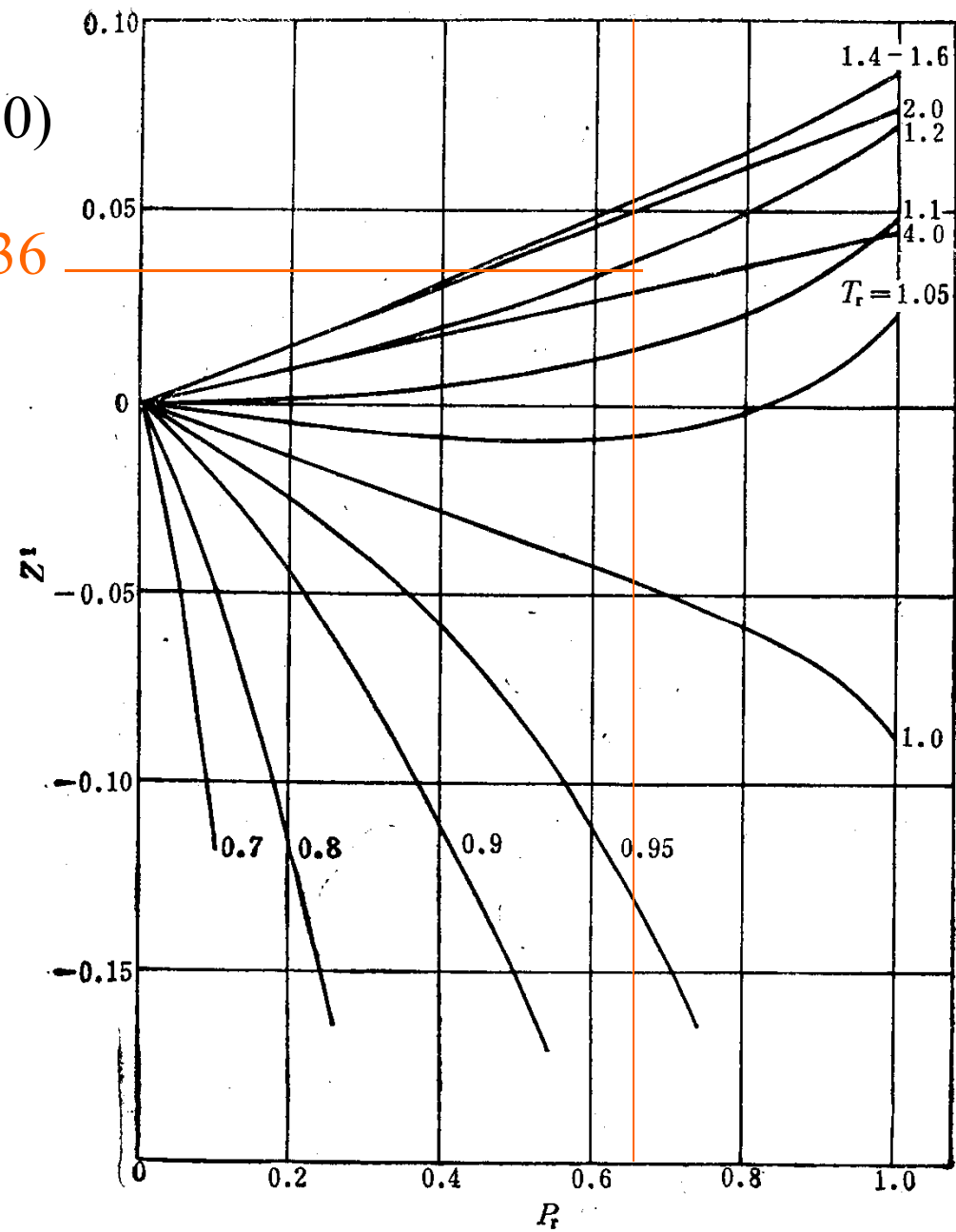
0.57



2.505

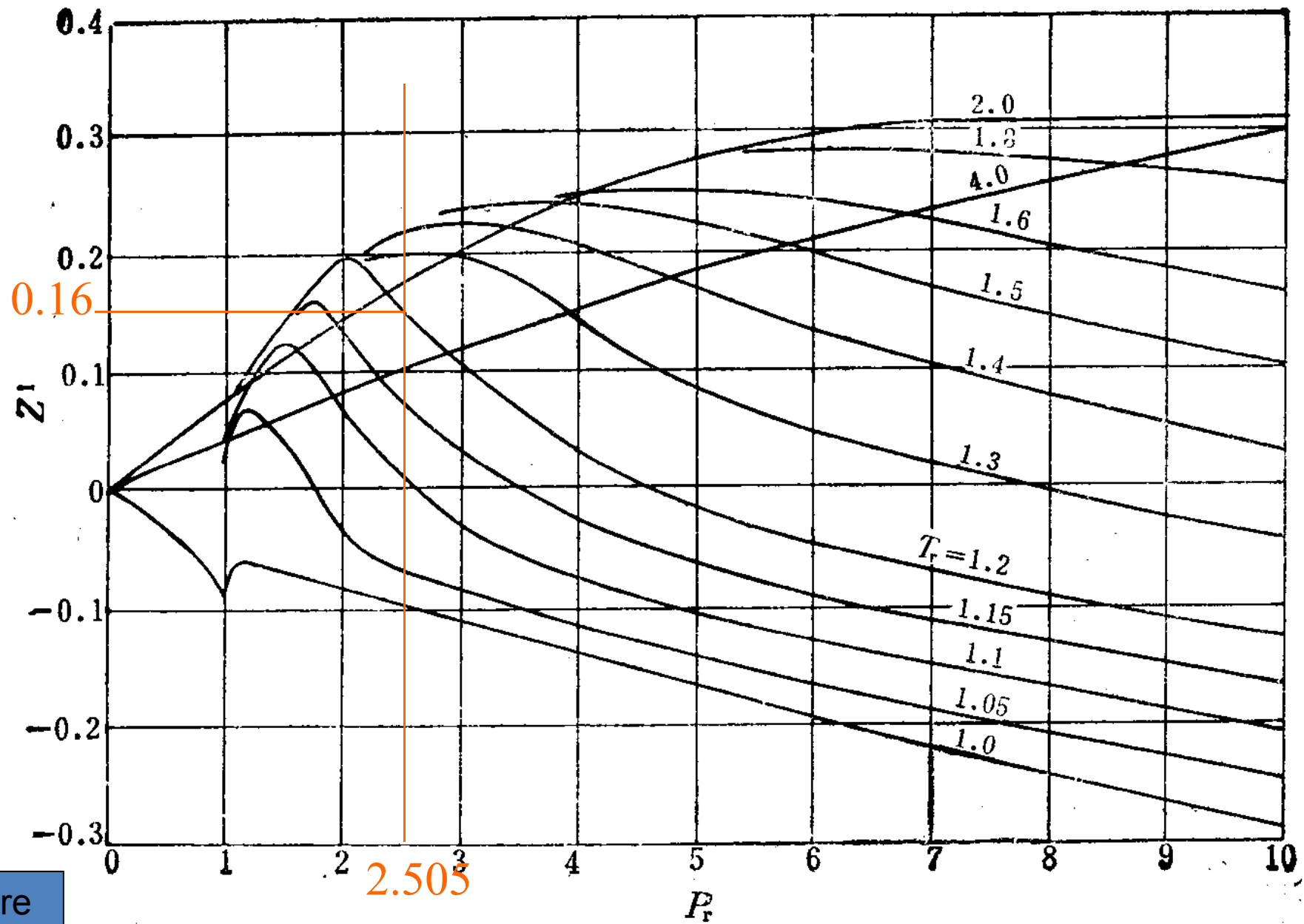
The  $Z^1$  graph ( $Pr < 1.0$ )

0.036

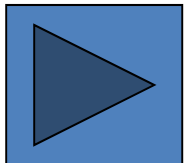


re





re



The generalized  $Z^1$  graph ( $Pr > 1.0$ )

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

### 2.3.4 普遍化维里方程

$$Z \approx 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \frac{BP_c}{RT_c} \left( \frac{P_r}{T_r} \right)$$

只适用于中低压

其中,  $(BP_c)/(RT_c)$  为无量纲量, 可看作对比第二维里系数。

Pitzer 推荐:

$$BP_c/(RT_c) = B^0 + \omega B^1$$

$$Z \approx 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r} + \omega B^1 \frac{P_r}{T_r}$$

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

$$Z^0 = 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r}$$

$$Z^1 = B^1 \frac{P_r}{T_r}$$

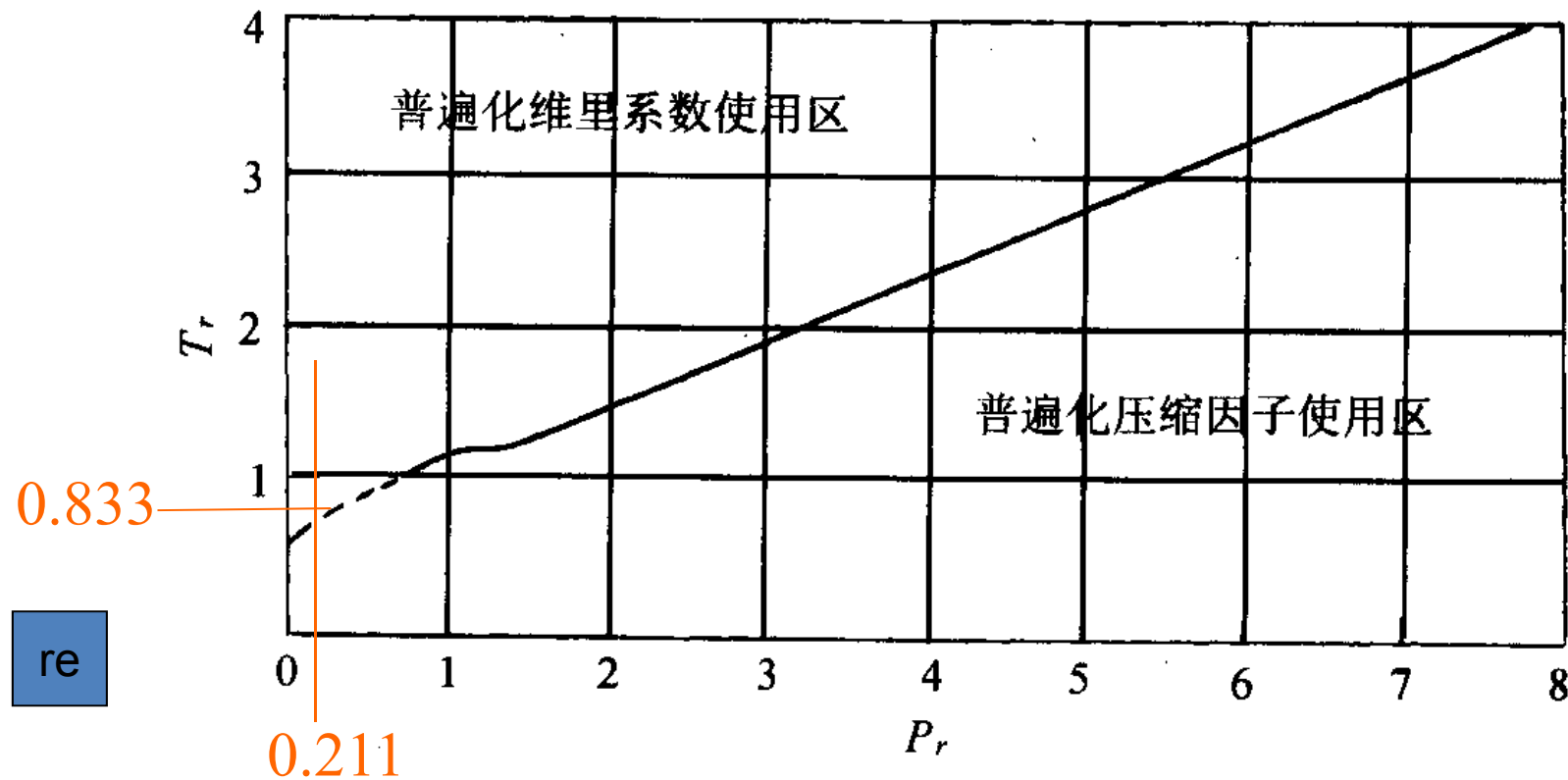
$B^0$ 、 $B^1$  是  $T_r$  的函数, Pitzer 推荐:

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$



## 普遍化压缩因子法和普遍化维里系数法的适用范围



re



## 例2.6

求 $T=510\text{K}$ ,  $P=2.5\text{MPa}$ 下正丁烷的摩尔体积 $V_m=?$  实验值为 $V_{m,\text{exp}}=1.48\text{m}^3/\text{kmol}$

解：由附录B可知： $T_c=425.2\text{K}$ ,  $P_c=3.8\text{MPa}$ ,  $\omega=0.193$

1) 采用理想气体状态方程：
$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \times 10^3 \times 510}{2.5 \times 10^6} = 1.6916 \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$$

2) 采用普遍化关系：
$$T_r = \frac{510}{425.2} = 1.199 \quad P_r = \frac{2.5}{3.8} = 0.658$$

由普遍化压缩因子图可得： $Z^0 = 0.865 \quad Z^1 = 0.036$

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.865 + 0.193 \times 0.036 = 0.872$$

$$V_m = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.872 \times 8.314 \times 10^3 \times 510}{2.5 \times 10^6} = 1.4790 \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$$

3) 采用普遍化维里关系式:

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{1.199^{1.6}} = -0.2326$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{1.199^{4.2}} = 0.0587$$

$$\begin{aligned} Z &= 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r} + \omega B^1 \frac{P_r}{T_r} \\ &= 1 - 0.2326 \times \frac{0.658}{1.199} + 0.193 \times 0.0587 \times \frac{0.658}{1.199} = 0.8785 \end{aligned}$$

$$V_m = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.8785 \times 8.314 \times 10^3 \times 510}{2.5 \times 10^6} = 1.490 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$$

方法2和3的计算值都比较接近实验值。

例.  $\text{NH}_3$ ,  $m=0.5\text{kg}$ ,  $V=0.03\text{m}^3$ ,  $T=65+273.16=338.16\text{K}$ ,  $P=?$  ( $P_{\text{exp}}=2.382\text{ MPa}$ )

解:  $n = m / M = 0.5 / 17.02 = 0.0294\text{ kmol}$

$$V_m = V / n = 0.03 / 0.0294 = 1.0212 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

a. 理想气体状态方程:

$$P = RT / V_m = 8.314 \times 338.16 / (1.0212 \times 10^{-3}) = 2.753 \times 10^6 \text{ Pa}$$

b. RK方程:  $T_c=405.6\text{K}$ ,  $P_c=11.28\text{ MPa}$

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{P_c} = 8.679 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} / \text{mol}^2$$

$$b = \frac{0.08664 R T_c}{P_c} = 2.59 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2} V_m (V_m + b)} = 2.383 \times 10^6 \text{ Pa} = 2.383 \text{ MPa}$$

- c) 采用普遍化关系：由于 $P_r$ 很小，故采用普遍化维里关系式。  
查得： $T_c=405.6\text{ K}$ ,  $P_c=11.28\text{ MPa}$ ,  $\omega=0.25$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{(338.16/405.6)^{1.6}} = -0.4815$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{(338.16/405.6)^{4.2}} = -0.2302$$

$$BP_c/(RT_c) = B^0 + \omega B^1 = -0.4815 - 0.25 \times 0.2302 = -0.539$$

$$B = -1.6115 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / \text{mol} \quad Z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

$$P = \frac{RT}{V_m - B} = \frac{8.314 \times 338.16}{1.0212 \times 10^{-3} - (-1.6115 \times 10^{-4})} = 2.378 \times 10^6 \text{ Pa} = 2.378 \text{ MPa}$$

$$T_r = 338.16/405.6 = 0.833, \quad P_r = 2.387/11.28 = 0.211$$

偏差分别为：a) 15.6%   b) 0.04%   c) 0.16%

## 小结

对比态原理 分类	方法名称	计算手段	适用范围
两参数对比态原理 $Z = f(P_r, T_r)$	两参数普遍化压缩因子法		适合简单球形流体。不实际使用
三参数对比态原理 $Z = f(T_r, P_r, \omega)$	普遍化维里系数法	$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1$	适合非极性、弱极性流体；中、低压 误差<3%。 对强极性不适合
	三参数普遍化压缩因子法	$Z = Z^0 + \omega Z^1$	同上

$\omega$ 用处大

## 流体的P-V-T关系计算方法

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

状态方程法

维里方程

立方型状态方程

普遍化方法

普遍化维里系数法

普遍化压缩因子法

## 2.4 液体的P-V-T性质

### 2.4.1 液体的状态方程

1. Taid Eqn:

$$V^L = V_0^L - D \ln \left( \frac{P + E}{P_0 + E} \right)$$

2. Rackett Correlation:

$$V_m^{SL} = V_c Z_c (1 - T_r)^{0.2857}$$



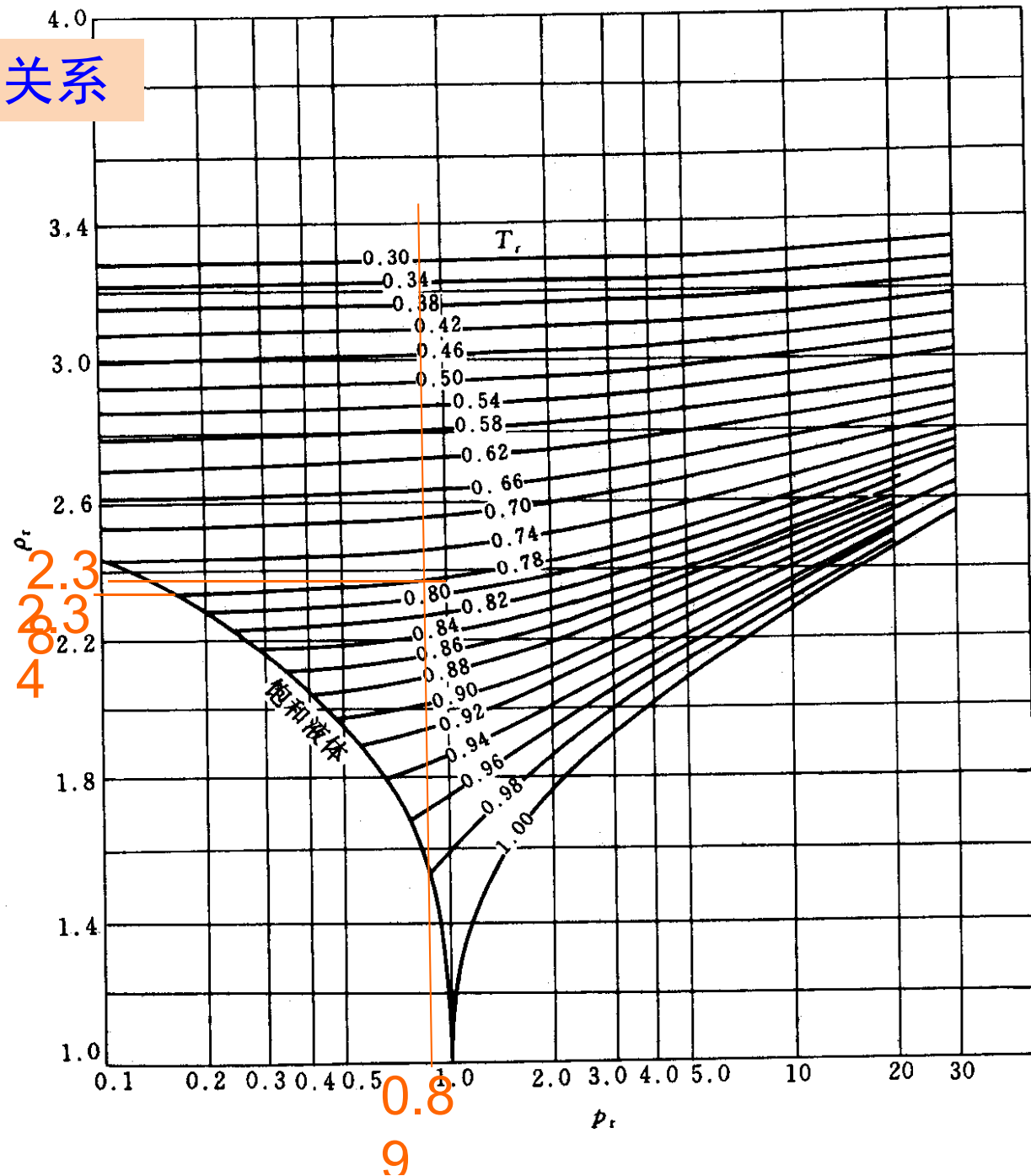
## 2.4.2 液体的普遍化关系

Lydersen :

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} = \frac{V_c}{V}$$

Reduced density

$$V_2 = V_1 \frac{\rho_{r1}}{\rho_{r2}}$$



例：氨气在310K下，求  $V^{\text{SL}}$

解：氨气的临界性质为，

$$T_c = 405.\text{K}, P_c = 11.28\text{MPa}, V_c = 72.5 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}, Z_c = 0.242$$

a) 采用Rackett方程:  $T_r = \frac{310}{405.6} = 0.7643$

$$V_m^s = V_c Z_c^{(1-T_r)^{0.2857}} = 72.5 \times 0.242^{0.2357 \cdot 0.2857} = 28.35 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

实验值为  $29.14 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$ , 偏差为2.7%.

b) 对比性质为:  $T_r = 0.7643$ ,  $P_r = \frac{10}{11.28} = 0.8865$

由Lydersen图查得:  $\rho_r = 2.38$

$$V_m = \frac{V_c}{\rho_r} = \frac{72.5 \times 10^{-6}}{2.38} = 30.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0305 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$$

实验值为  $0.0286 \text{ m}^3/\text{kmol}$ , 故偏差为6.6%.

谢谢！