



化工热力学 第二章 p - V - T 关系和状态方程

如何共度我们的学习时光



相处

看破不说破
还能好好过

Limited



小林漫画

痛苦而漫长的过程



别低估你的能力
也别高估你的毅力

Come on



小林漫画





结果



有困难



- 这一个月，关照、关爱、尊重

成功的路上并不拥挤
因为坚持的人太少

Alone success



小林漫画

无需抱怨
可以抱我



小林漫画

化学工程与工艺





前节内容回顾

- 1 化工热力学
- 运用经典热力学的原理，结合反映系统特征的模型，解决工业过程（特别是化工过程）中热力学性质的计算和预测、相平衡和化学平衡计算、能量的有效利用等实际问题。
- 2 化工热力学内容的三要素：
- 原理-模型-应用

化学工程与工艺





化工热力学 第二章 p - V - T 关系和状态方程

- 3 基本概念：
 - 1) system and surrounding
 - closed , open and isolated system
 - 2) intensive and extensive variables
 - 3) state functions and path functions
 - 4) equilibrium state
 - 5) reversible process
 - 6) thermodynamical process and cycle
- 4 热力学性质的计算方法
 - 变量分析、普遍化关系式、引入模型、数学求解

化学工程与工艺





化工热力学 第二章 p - V - T 关系和状态方程

- 本次课新内容
- 1. p - v - T 相图
- 2. 立方型状态方程

化学工程与工艺





第二章 p - V - T 关系和状态方程

- § 2-1 引言
- 1 流体最基本的热力学性质
- 一类是 p 、 V 、 T 、组成和热容数据，易测。
- 一类是热数据（如标准生成焓和标准生成熵等），难测。
- 存在的问题：
- 有限的 p - V - T 数据,如何获得全面的流体 p - V - T 行为
- 离散的 P - V - T 数据,如何计算得到 H , U , S , G 等数据（如何求导、积分）





- 2 p - V - T 关系和状态方程的重要性
- 1) 反映系统特征，流体最基本的性质
- 状态方程 (EOS-Equations of State) 不仅本身是重要的 p - V - T 关系式，而且从 p - V - T 的角度反映了系统的特征
- 2) 是经典热力学中推算热力学性质不可缺少的模型之一
- 在计算热力学性质时需要输入表达系统特征的模型。





化工热力学 第二章 p - V - T 关系和状态方程

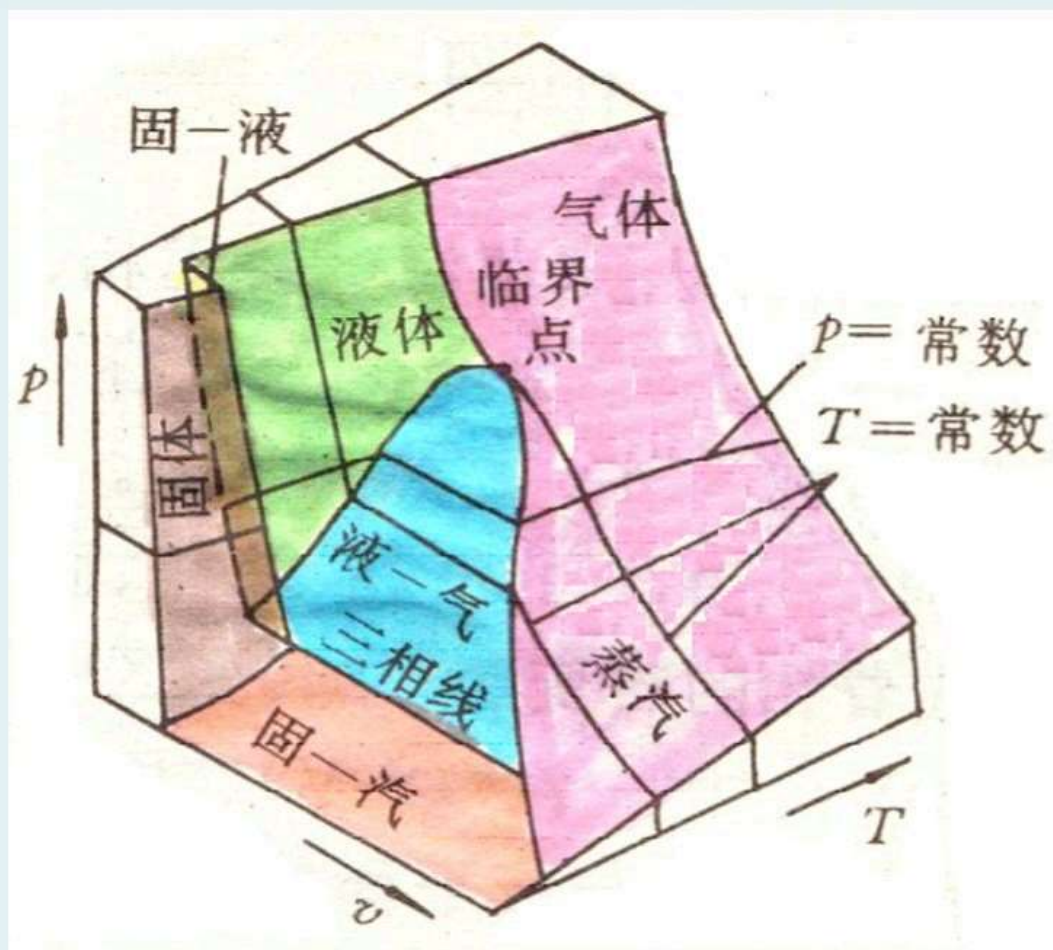
- 3 本章主要内容
 - 1) 纯物质的 p - V - T 行为
 - 2) 常见的状态方程
 - 3) 混合法则
 - 4) 方程的求解方法
 - 重点讨论 p - V - T 关系和状态方程

化学工程与工艺





• § 2-2 纯物质的 p - V - T 相图



该图是表示纯物质在平衡状态下，压力、摩尔体积与温度关系的 p - V - T 曲面。

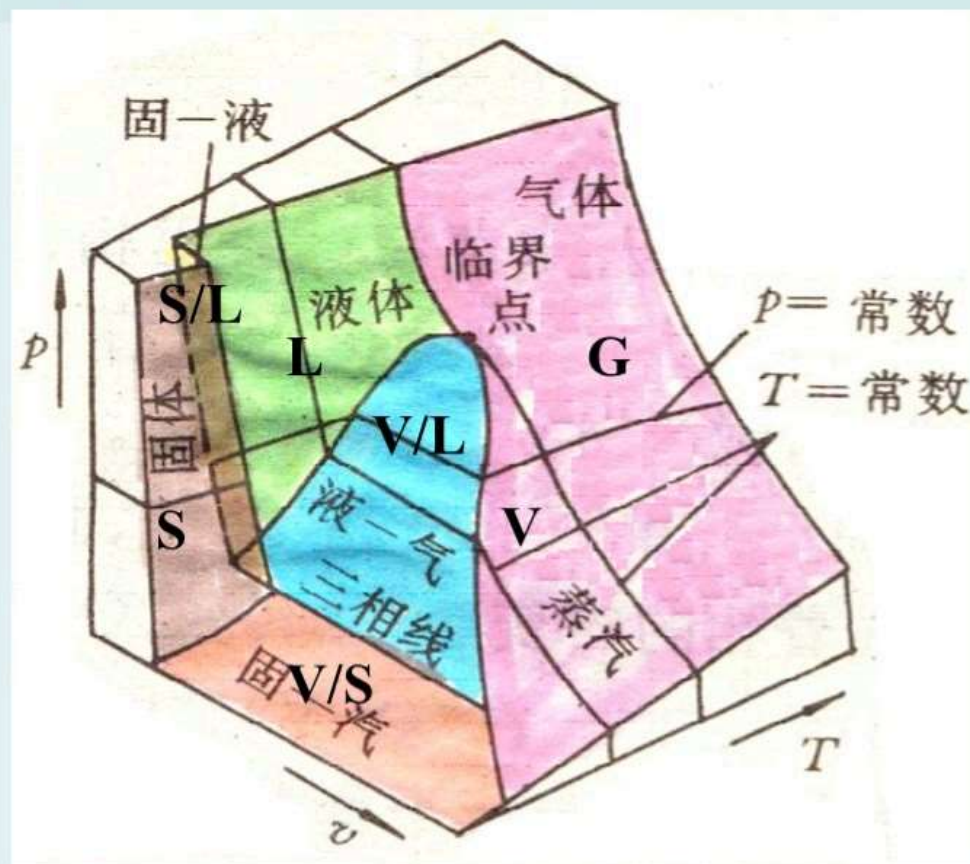
化学工程与工艺





化工热力学 第二章 p - V - T 关系和状态方程

- 相图包括：
- 1 单相区single phase
(体)：S、L和V (G)
分别表示固相、液相和蒸汽 (气相)
- 2 两相共存区 (面)：
 S/L 、 V/S 和 V/L 分别代表固/液、汽/固、汽/液两相平衡区

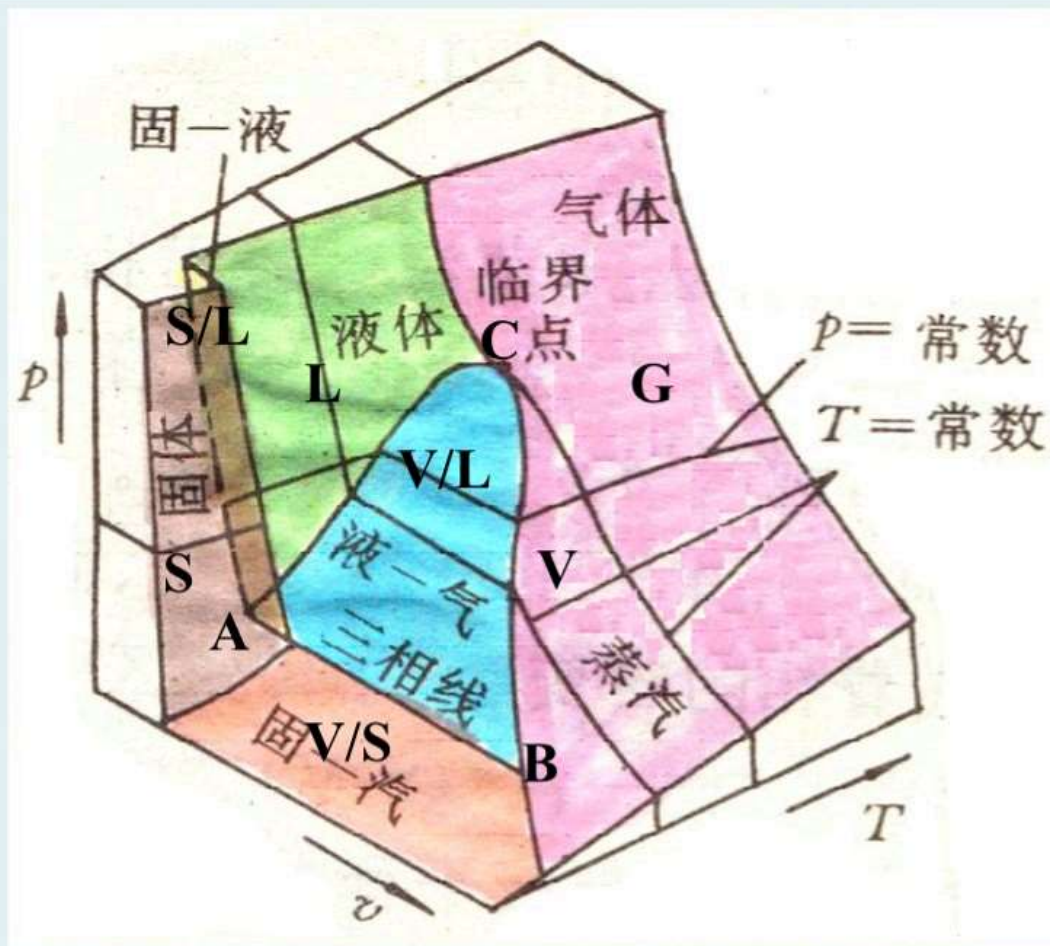


化学工程与工艺





- 3 线：
- 饱和线
- ACB是汽/液两相共存区的边界线。
- AC为饱和液体线，也称为泡点线，
- BC为饱和蒸汽线，也称为露点线。



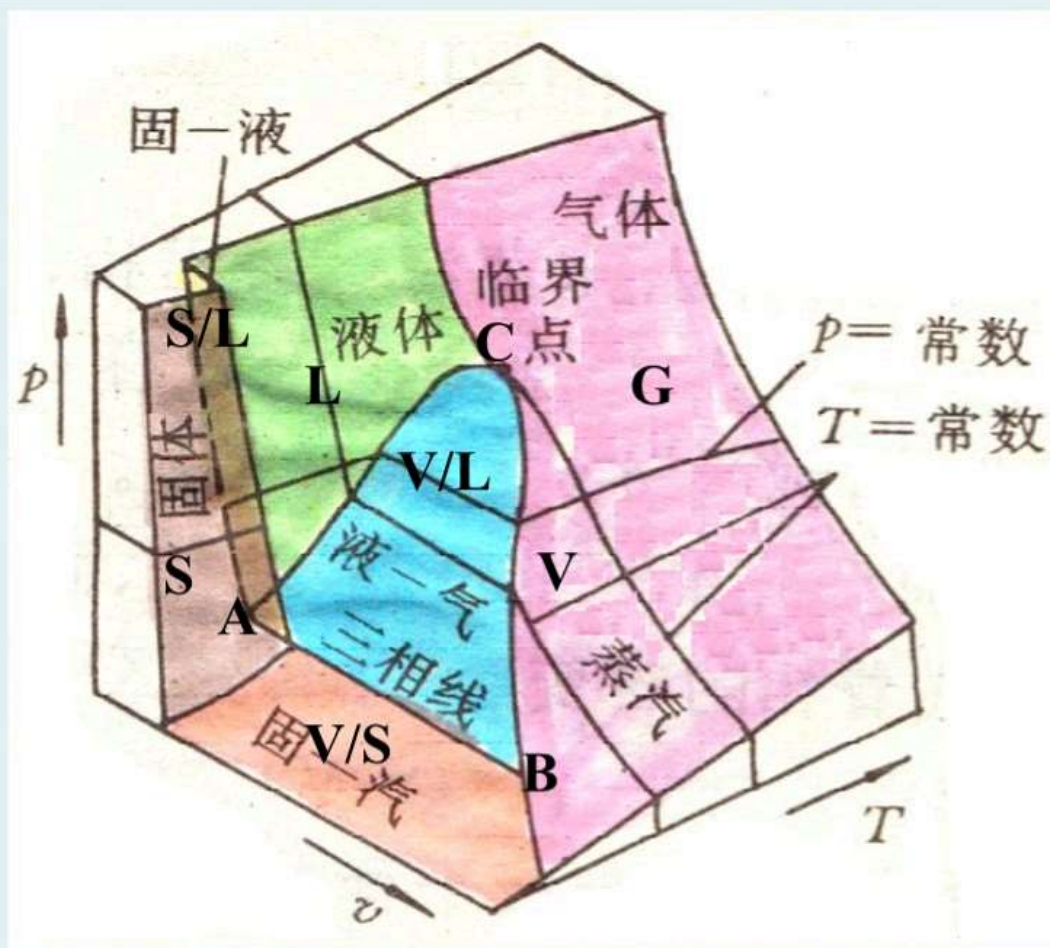
化学工程与工艺





化工热力学 第二章 p - V - T 关系和状态方程

- 三相线：
- 通过 A 、 B 的直线，是三个两相平衡区的交界线。
- 在三相线上有固定的温度、压力，此状态下的纯物质处于气-液-固三相平衡。



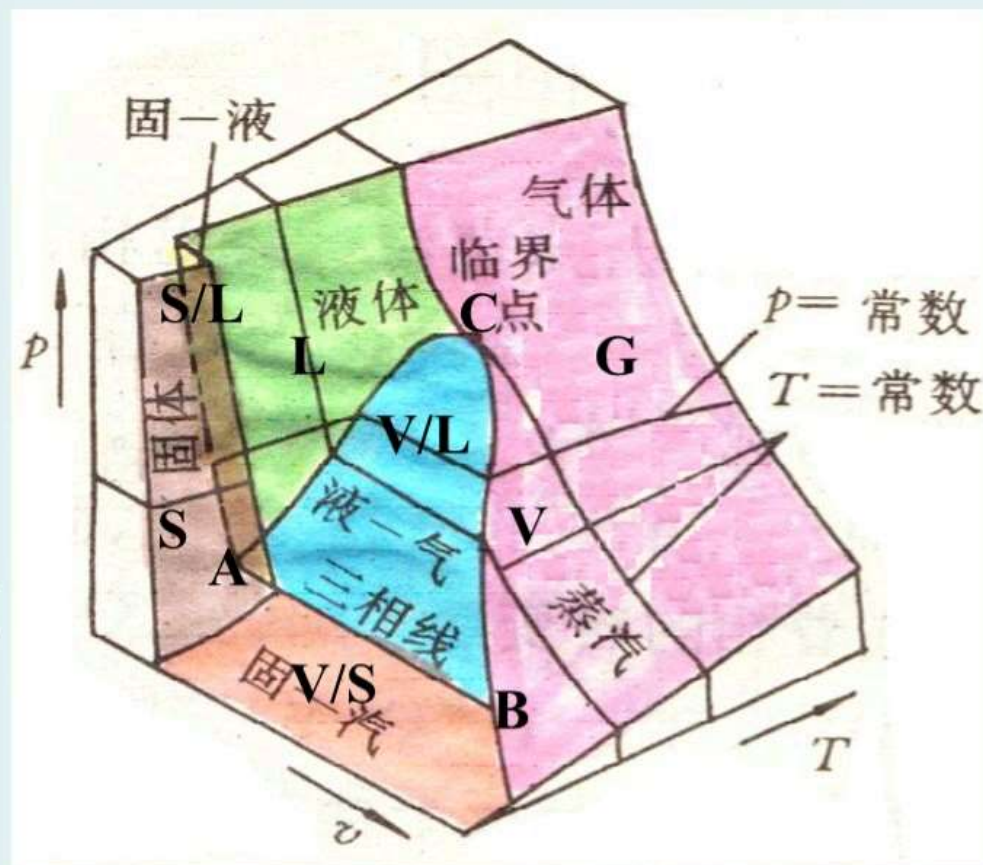
化学工程与工艺





化工热力学 第二章 p - V - T 关系和状态方程

- 4 点
- 临界点C(critical point): 汽/液共存的最高温度或压力点
- 对应的温度、压力和摩尔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



化学工程与工艺



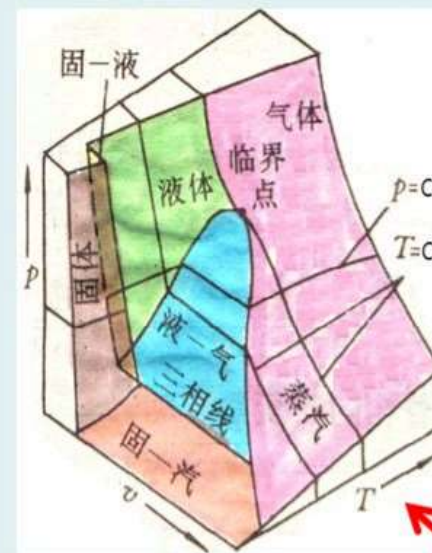


- 在 $T > T_c$ 和 $p > p_c$ 的区域内，气体和液体变得不可区分，称为超临界流体 **supercritical fluid** (can not be condensed either isothermally or isobarically)。
- 临界点附近，流体的许多性质有突变的趋势，如密度、溶解其它物质的能力等，已开发的工业过程有超临界分离技术、超临界化学反应等。





纯物质的 $p-T$ 图



**3 curves (fusion, sublimation, vaporization) meet at triple point (by phase rule→unique point for species)
Vaporization curve ends at critical point; liquid and vapor become identical there**

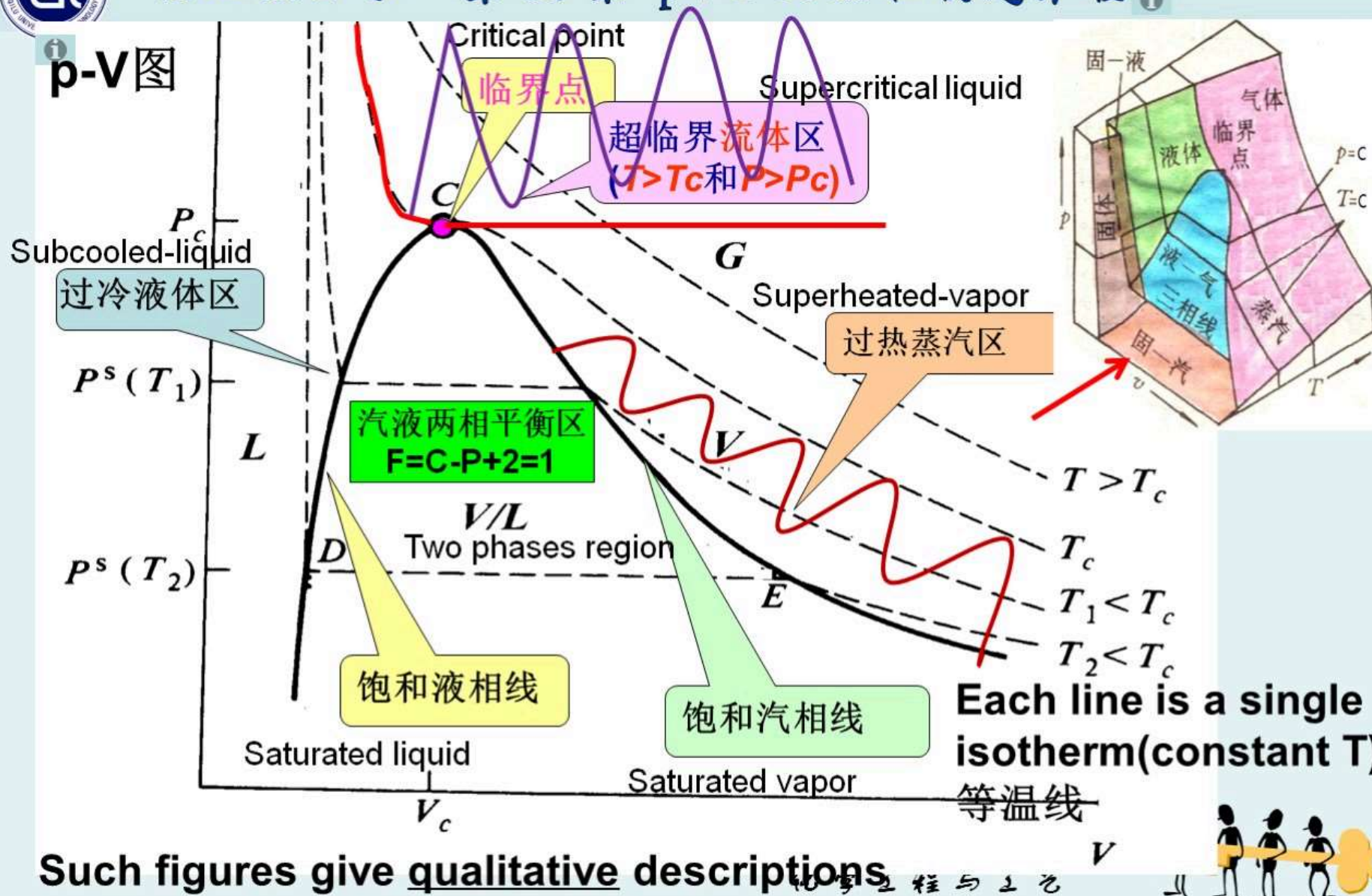
化学工程与工艺





化工热力学 第二章 p - V - T 关系和状态方程 ①

p-V图





- C点是临界等温线的拐点，数学上的关系表示为：

$$\left(\partial p / \partial V\right)_{T=T_C} = 0 \quad (\text{在C点})$$

$$\left(\partial^2 p / \partial V^2\right)_{T=T_C} = 0 \quad (\text{在C点})$$

流体在临界点的特性和临界参数在状态方程研究中有重要作用。





- 特定条件时，存在
- 过热液体—在一定温度下，当压力低于饱和蒸汽压（或一定压力下，温度高于其沸点），仍能以液体形式存在
- 过冷蒸汽—压力高于同温度下的饱和蒸汽压（或温度低于同压力的沸点），仍能以蒸汽形式存在。
- 过冷蒸汽和过热液体都是亚稳定状态。





- 课堂练习2.1
- 1 何为超临界流体，超临界流体有哪些特点？
- 2 等温线上临界点的数学特征是什么？
- 3 定性画出纯物质的 P - V 相图，在图上指出超临界流体区（画阴影线标出）、液相、气相、蒸汽、汽液共存区， $T > T_c$ 、 $T < T_c$ 、 $T = T_c$ 的等温线，并在 P - V 图上表示以下过程：A. 饱和液体恒容加热；B. 过热蒸汽等温冷凝为过冷液体；C. 饱和蒸汽恒容降温；D. 临界点进行的恒温膨胀；E. 过冷液体等压加热成过热蒸汽





- § 2-3 状态方程 (Equation of State, EOS)
- 状态方程是流体 p - V - T 的解析表达式。
- 从研究方法上看，状态方程可以分为理论型、经验型和半理论型；从形式上看，又可以分为立方型（可化为 V 的三次多项式）和高次型。





- 一般采用如下分类：
- 1 立方型状态方程，如van der Waals、RK、SRK、PR等
- 2 多常数状态方程，如virial、BWR、MH等
- 3 理论型状态方程





化工热力学 第二章 p - V - T 关系和状态方程

- 第一、第二类直接以工业应用为目标，在分析、探找流体性质规律的基础上，结合一定的理论，由半经验方法建立模型。有若干模型参数需从实验数据确定。**本章主要介绍一、二类方程**
- 第三类从微观出发，是分子间相互作用与统计力学结合的结果，离实际使用有差距。

化学工程与工艺





化工热力学 第二章 p - V - T 关系和状态方程

状态方程既有将 p 作为函数（ T ， V 作自变量）的形式，如 $p=p(T, V)$ ，

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$$

重点介绍

也有以 V 为函数（ T ， p 作自变量）的形式，如 $V=V(T, p)$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

化学工程与工艺





- § 2-4 立方型状态方程cubic equations of state
- 立方型方程状态方程一般由斥力(repulsion)项和引力(attraction)项组成。

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

一般情况下, $p_{rep} > 0$, 而 $p_{att} < 0$





- 典型的立方型方程，可展开为体积（或密度）的三次方程式，能够解析求根，有较高精度，又不太复杂，很受工程界欢迎。
- 它们的常数可以通过普遍化关系式，从临界参数 T_c, p_c 和偏心因子 ω 计算。
- 特别是SRK和PR方程在工程上有广泛的应用。
- 介绍几种重要的方程





1 van der Waals (vdW) 方程 (1873)

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{公式 2-6}$$

(1) 体积修正项, b 是有效分子体积
为斥力参数

(2) 分子间力的修正
项, a 为引力参数

$$p = \frac{RT}{V}$$

❖ 1873年, 范德华在其著名的论文——“关于气态和液态的连续性”中提出, 是第一个有实用意义的状态方程。1910 获诺贝尔物理学奖。

- 1) 能同时表达汽液两相
- 2) 可计算出临界点
- 3) 准确度有限





化工热力学 第二章 p - V - T 关系和状态方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = RT$$

- 由临界点的数学特征

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

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

可解得

$$a = \frac{9}{8} RT_c V_c \quad b = \frac{V_c}{3} \quad (2-7)$$

化学工程与工艺





将 a 、 b 代入vdW方程，并用于临界点，得

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2} = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{V_c}$$

$$\text{或 } Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (2-8)$$





- 以 T_c 和 p_c 表达的vdW常数为

$$a = \frac{9}{8} RT_c V_c$$

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c^2} \quad (2-9)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c} \quad (2-10)$$





- vdW方程形式简单，固定临界压缩因子0.375，计算容易。实际流体压缩因子数值在0.23~0.29之间。不足之处。
- vdW方程具有深远的理论意义，立方型状态方程，多数是基于vdW方程的改进。





✦ 2 Redlich-Kwong (RK) 方程(1949)

斥力相与vdW相同，引力项与 T 是一个简单的 $T^{-0.5}$ 关系

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/\sqrt{T}}{V(V+b)} \quad \text{公式 2-11}$$

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





由临界点性质推导

$$a = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2}-1)} \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \approx 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \quad \text{公式2-12}$$

$$b = \frac{\sqrt[3]{2}-1}{3} \frac{RT_c}{p_c} \approx 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad \text{公式 2-13}$$





RK方程的 $Z_c=1/3=0.333$ ，仍偏大。

- RK方程较成功地用于气相 p - V - T 的计算，
但液相的效果较差，不能预测纯流体的蒸汽压。
pretty accurate for gases & vapors,
poor for liquids





- 3 Soave (SRK) 方程 (1972)

1972年, Soave修正了RK方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \cdot \alpha}{V(V+b)} \quad (2-14)$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/\sqrt{T}}{V(V+b)}$$

考虑了烃类在不同温度下的蒸汽压数据





化工热力学 第二章 p - V - T 关系和状态方程

$$a_c = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{p_c} \quad (2-16)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2-17)$$

$$\alpha^{0.5} = 1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{0.5}) \quad (2-18)$$

$$\alpha(T_r = 1, \omega) = 1$$

临界等温线上，RK方程与SRK完全一样。
因此SRK方程的 $Z_c = 1/3 = 0.333$

化学工程与工艺





化工热力学 第二章 p - V - T 关系和状态方程

T_r , p_r , V_r 是对比参数, 是指流体的真实值与临界值的比值,

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c}$$

ω 是偏心因子, 定义为

$$\begin{aligned} \omega &= \left[\lg p_r^s (\text{简单流体}) - \lg p_r^s (\text{该流体}) \right]_{T_r=0.7} \\ &= -1 - \lg p_r^s \Big|_{T_r=0.7} \end{aligned}$$

化学工程与工艺





- SRK优点：
 - 1) 较RK方程提高了表达纯物质汽液平衡的能力
 - 2) 可用于混合物的汽液平衡计算，在工业上获得广泛应用。
- 缺点：
 - RK、SRK方程预测液相摩尔体积不够准确， Z_c 偏大





- 4 Peng-Robinson (PR) 方程 (1976)

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \cdot \alpha}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (2-19)$$

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

$$\alpha^{0.5} = 1 + \left(0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \right) \left(1 - T_r^{0.5} \right) \quad (2-22)$$

- 斥力项与vdW相同，引力项为与物质性质有关的温度函数，方程拟合了蒸气压数据





$$a_c = 0.457235 \frac{(RT_c)^2}{p_c} \quad (2-20)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2-21)$$

计算得临界压缩因子 $Z_c = 0.307$

- 预测液体摩尔体积的准确度较SRK有了明显改善。





- 立方型状态方程的特点：
- 1) 方程由斥力项和引力项组成
- 2) 方程可写为体积（或密度）的三次方程
- 3) 方程常数可由纯物质的临界值和偏心因子求得
- 4) 可以解得方程的体积根





化工热力学 第二章 p - V - T 关系和状态方程

- 课堂练习2.2
- 1. 立方型状态方程的特点？有哪些方程，写出其中一个方程的表达式。
- 2. PR方程相比vdW方程有何改进？

化学工程与工艺

