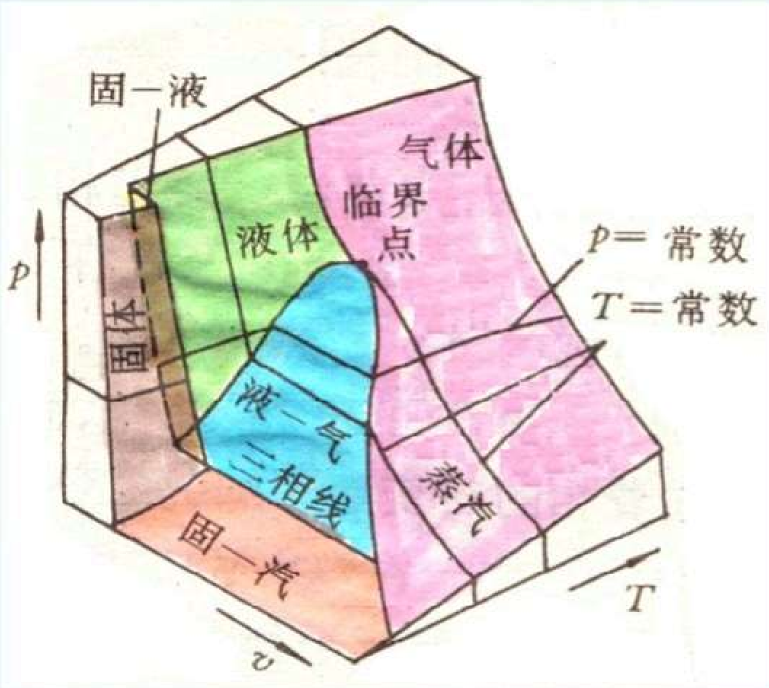
前节内容回顾

- 1 纯物质的p-V-T相图（pure component phase diagram）

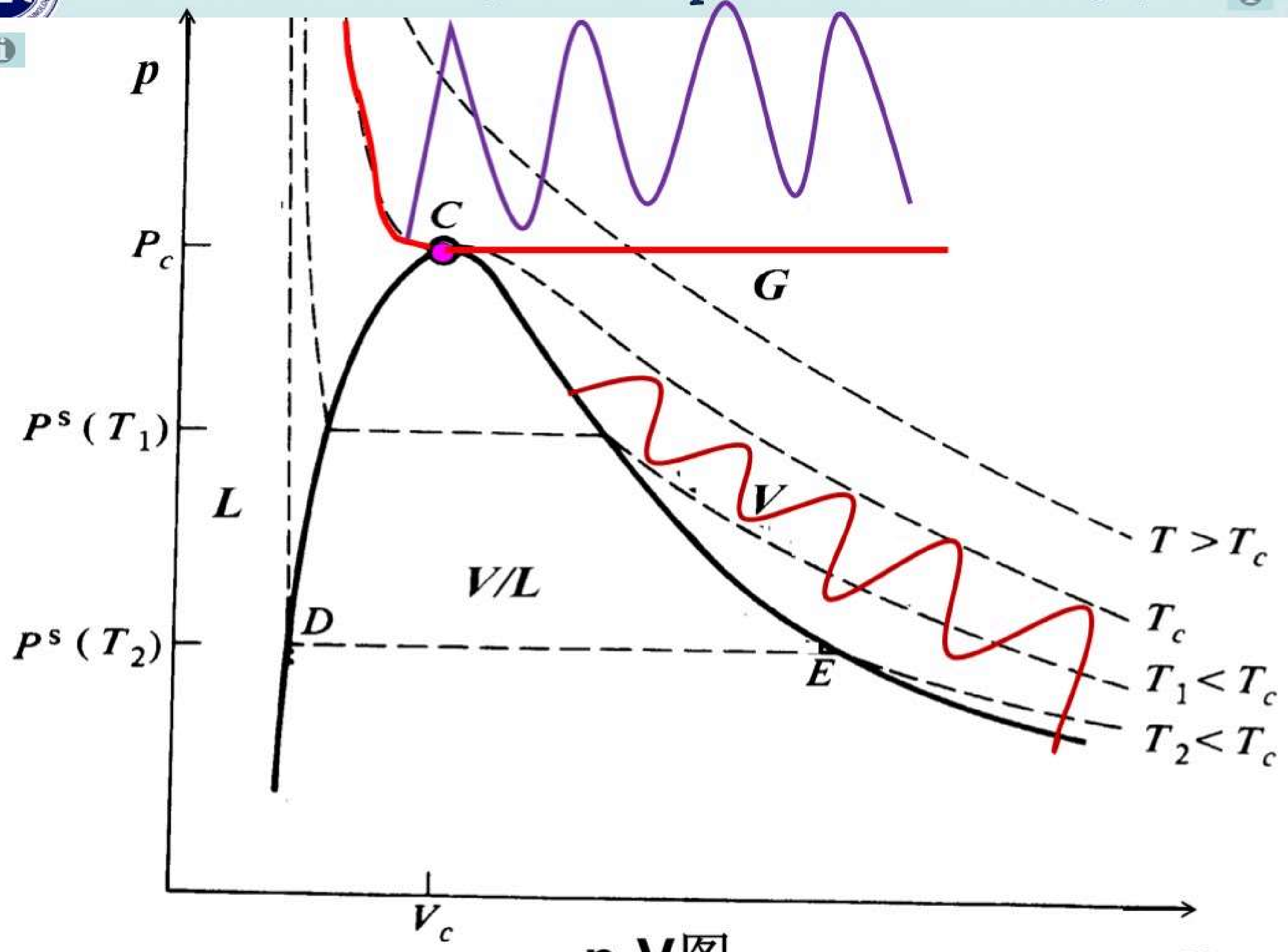


临界点

$$\left(\partial p/\partial V\right)_{T=T_c}=0$$

$$\left(\partial^2 p/\partial V^2\right)_{T=T_c}=0$$

化学工程与工艺



p-V图

化学工程与工艺

- 2 立方型状态方程

  由斥力相和引力相组成；可化为V的三次方的形式，方程常数可由纯物质临界值和偏心因子求取，可以得到方程的体积根。

- 1) van der Waals（vdW）方程

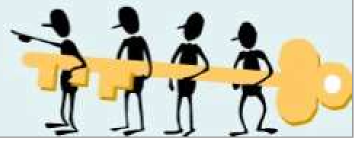
$$\boxed{p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}}$$

利用临界点的性质得到常数a,b 的值

- 2) R-K方程

改进了引力项，与T是一个简单的$T^{-0.5}$关系

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



- 3) SRK方程

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

考虑了烃类在不同温度下的蒸汽压数据

- 4) PR方程

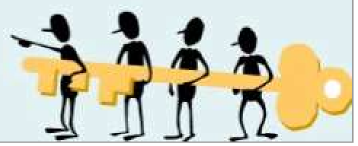
$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a_c\cdot\alpha}{V(V+b)+b(V-b)}$$

拟合了蒸气压数据，引力项为与物质性质有关的温度函数，预测液体摩尔体积的准确度有明显改善

化学工程与工艺

- 本次课新内容
- 立方型状态方程的求解
- 多常数方程
- 混合法则

化学工程与工艺



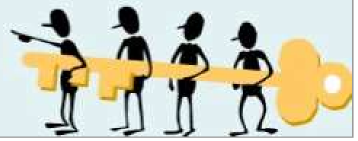
- 5 立方型状态方程的求解
- 1）求代数根：解三次方程，最大实数根为气相体积，最小实数根为液体体积
- 2）图解法：作p-V图，p-T图，T-V图
- 3）数值法求根
- 迭代iterative solution

气态根Gas root General form is $p=\frac{RT}{V-b}-af\left(V\right)$

Where f(v) is different for each cubic EOS

$$V_{i+1}=\frac{RT}{p}+b-a\left(\frac{V_i-b}{p}\right)f\left(V_i\right)$$

Initial guess of V is $V_0=RT/p$



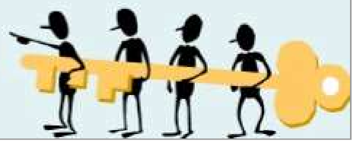
- 液态根 To find liquid root
- We rearrange as follows:

$$p(V-b)=RT-a(V-b)f(V)$$

$$a(V-b)f(V)=RT-p(V-b)$$

$$V_{i+1}=b+\frac{RT-p\left(V_i-b\right)}{af\left(V_i\right)}$$

Initial guess of V is $V_0=b$

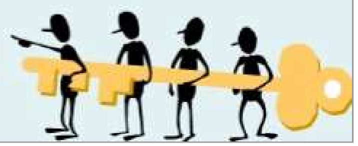


- 例: 已知氯甲烷在60℃时的饱和蒸汽压为1.376Mpa，试用R-K方程计算此条件下饱和蒸汽和饱和液体的摩尔体积

饱和蒸汽的摩尔体积

$$V_{i+1}=\frac{RT}{p}+b-a\left(\frac{V_i-b}{p}\right)f(V_i)$$

$$=\frac{RT}{p}+b-a\left(\frac{V_i-b}{p}\right)\frac{1}{T^{1/2}V_i(V_i+b)}$$



查表Tc=416.3K、pc=6.68，ω=0.153 →a，b

$$a=0.42748\frac{R^2T_c^{2.5}}{p_c}=\frac{0.42748\times(8.314\times10^3)^2\times(416.3)^{2.5}}{6.68\times10^6}$$

$$=1.56414\times10^7\ Pa\cdot m^6\cdot K^{1/2}kmol^{-2}$$

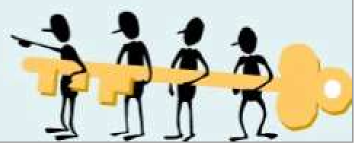
$$b=0.08664\frac{RT_c}{P_c}=0.044891m^3\cdot kmol^{-1}$$

V_0=RT/p=2.01294m^3/kmol

$$V_{i+1}=\frac{RT}{p}+b-a\left(\frac{V_i-b}{p}\right)\frac{1}{T^{1/2}V_i(V_i+b)}$$

$$\longrightarrow V_1\longrightarrow V_2\cdots.\longrightarrow V_i=V_{i+1}=1.7128m^3/kmol$$

化学工程与工艺



饱和液体的摩尔体积

$$V_{i+1}=b+\frac{RT-p\left(V_i-b\right)}{af\left(V_i\right)}$$

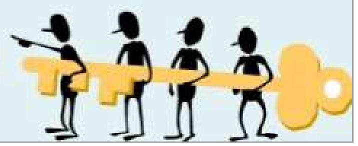
$$=b+\frac{RT-p\left(V_i-b\right)}{a}\bullet T^{1/2}V_i\left(V_i+b\right)$$

查表Tc、pc→a，b　　　$V_0=b=0.044891\,m^3/kmol$

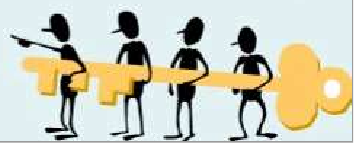
$\longrightarrow V_1 \longrightarrow V_2\cdots\cdots \longrightarrow V_i=V_{i+1}=0.07134\,m^3/kmol$

通过编程实现电算

化学工程与工艺



- 课后完成应用软件的计算（见预习题）
- 已知氯甲烷在60℃时的饱和蒸汽压为1.376Mpa，查表T_c=416.3K，p_c=6.68Mpa，ω=0.153。试用**PR方程**计算此条件下饱和蒸汽和饱和液体的摩尔体积（课后用软件计算，标注计算数值并**截图**上传，或者上传计算过程**小视频**，记得**添加班级、学号和姓名**）



化学工程与工艺

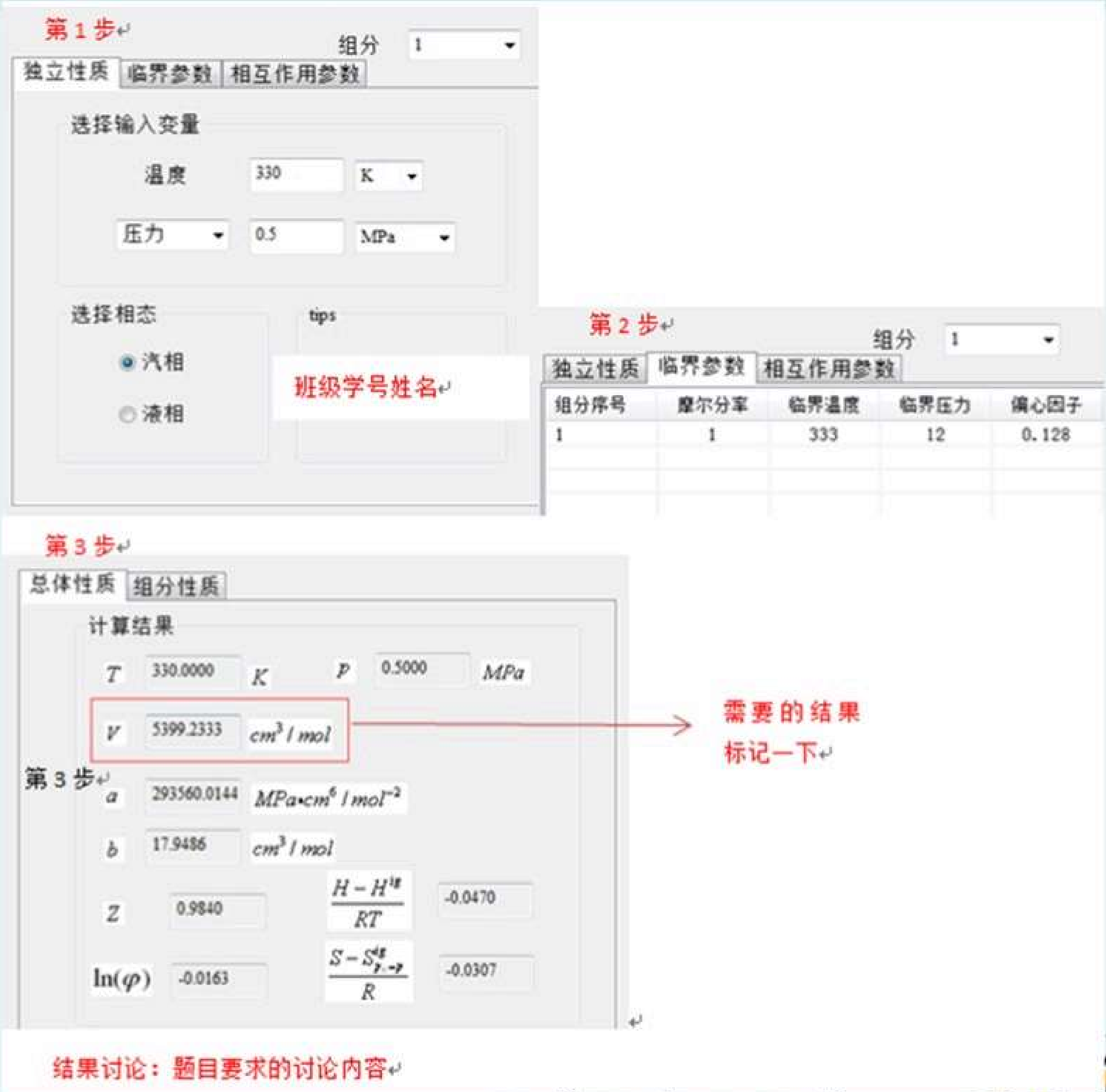
上传软件计算作业示例，

1 标注**计算步骤**

2 标注**班级学号姓名**

3 标注计算**结果**

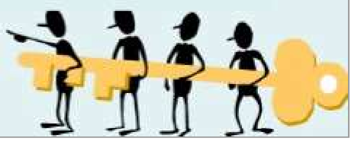
4 进行必要的**讨论**



化学工程与工艺

§2-5 多常数状态方程

- 立方型方程的发展是基于vdW方程，而多常数状态方程是与virial方程相联系。
- 特点：**多常数，高次型，状态方程涉及更多的流体物性信息，**适用范围更大，准确性更高，方程的预测效果好。
- 计算量和复杂性增大
- 借助电算使其研究受到重视。



- **1 virial equation**

virial方程分为密度型density expansion

$$\frac{pV}{RT} = Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \cdots \qquad (2\text{-}23)$$

压力型presure expansion

$$\frac{pV}{RT} = Z = 1 + B'p + C'p^2 + \cdots \qquad (2\text{-}24)$$

化学工程与工艺

B、C···（或B’、C’··· ）称作virial系数(virial coefficient)。

Where the B’,C’,D’…….parameters are related to the B,C,D……parameters

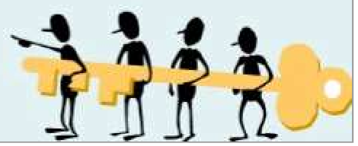
$$B' = \frac{B}{RT}$$

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

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

任何状态方程可以通过级数展开，转化为Virial方程形式。

化学工程与工艺



如对vdW方程展开成级数方程

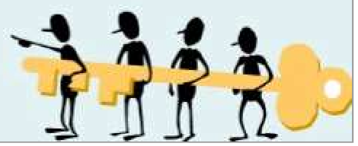
$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}=\frac{RT}{V}\left(1+\frac{b}{V}-\frac{b^2}{V^2}+\cdots\right)-\frac{a}{V^2}$$

$$=RT\left(\frac{1}{V}+\frac{b-a/RT}{V^2}+\frac{b^2}{V^3}+\cdots\right)$$

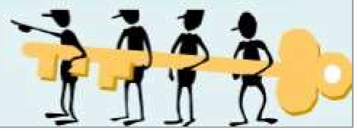
Virial方程 $p=RT\left(\frac{1}{V}+\frac{B}{V^2}+\frac{C}{V^3}+\cdots\right)$

比较后即可将vdW方程和virial系数联系起来。

在取无穷项的情况下，两者是等价的。



- 1）virial系数的意义：
- 微观上，反映了分子间的相互作用。
- 第二virial系数B反映了两分子间的相互作用 (interaction between pairs of molecules)，第三virial系数C反映了三分子间的相互作用，(three-body interaction…..)
- 宏观上，virial系数仅是温度的函数 (are functions of T only)



实际应用中常采用两项virial截断式

$$\boxed{Z=\frac{pV}{RT}=1+\frac{B}{V}}$$

第二virial系数可查手册

高密度时高次相的影响非常敏感。

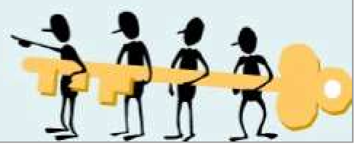
2）第二virial系数的关联

① 对应态关联式

由Tsonopoulos提出，较多的应用于

非极性(nonpolar)、弱极性(slightly polar)物质

化学工程与工艺



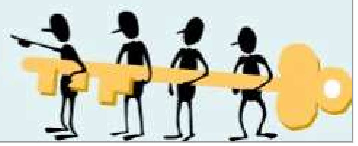
$$\frac{Bp_c}{RT_c} = B^{(0)} + \omega B^{(1)} \qquad (2\text{-}26)$$

$$B^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.33}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8}$$

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

(2-27)

化学工程与工艺



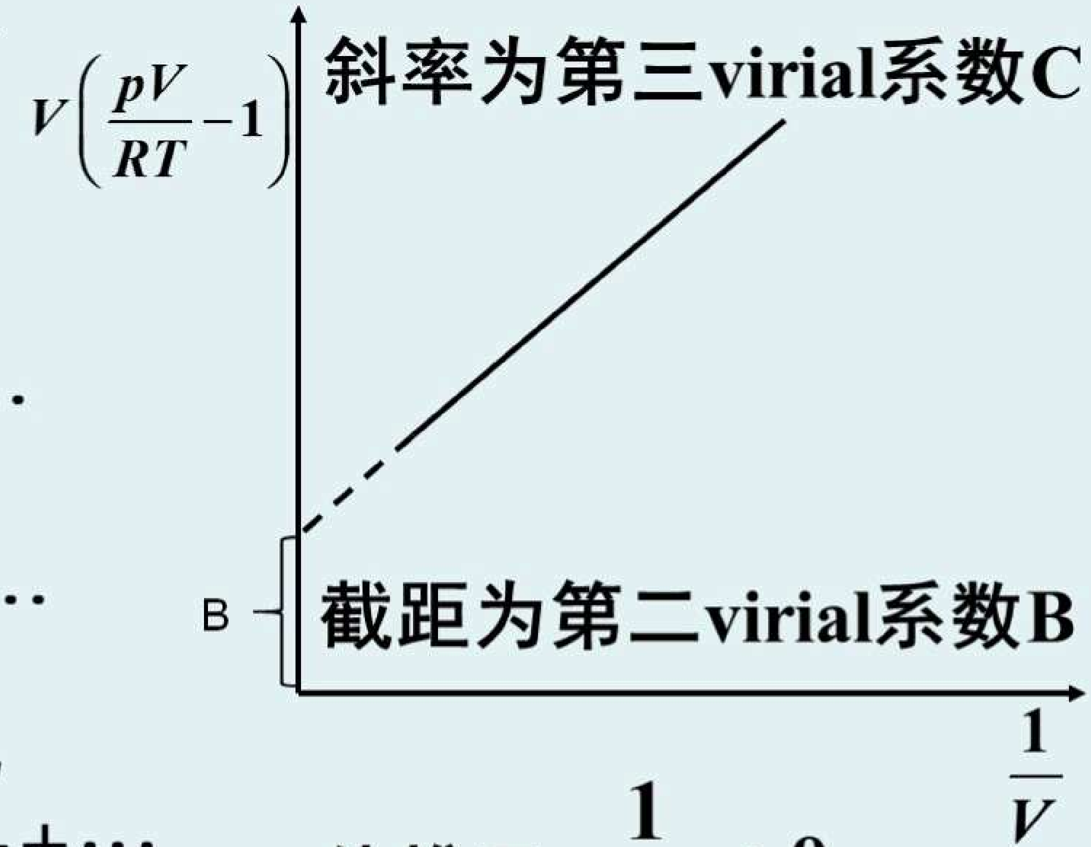
② 从P-V-T数据确定

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \cdots$$

$$Z - 1 = \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \cdots$$

$$V(Z-1) = B + \frac{C}{V} + \cdots$$

$$V\left(\frac{pV}{RT} - 1\right) = B + \frac{C}{V} + \cdots$$



外推至 $\frac{1}{V} \to 0$

化学工程与工艺

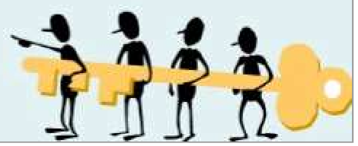
③ 利用Z~p图

第二virial系数是与Z～p图上的等温线在$p\to 0$时的斜率有关。将V=ZRT/p代入式（2-23），得

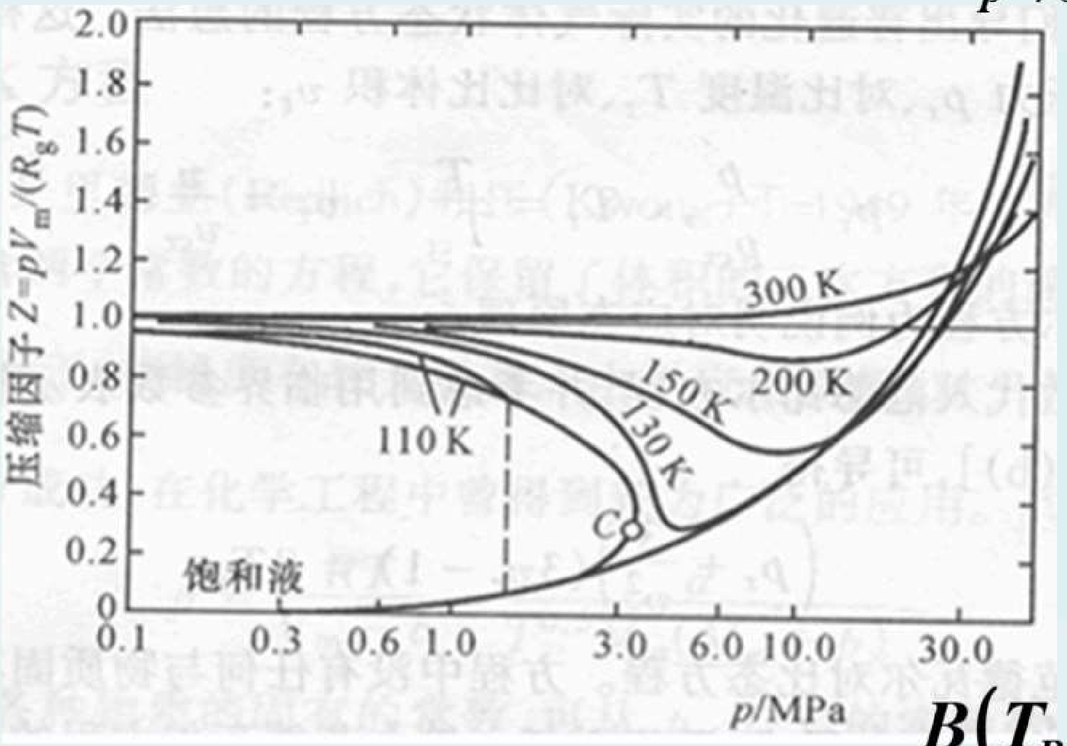
$$Z = 1 + \frac{Bp}{ZRT} + \frac{Cp^2}{(ZRT)^2} + \cdots$$

$p\to 0$时，第三及以后各项为更高阶无穷小，所以

$$B = RT \lim_{p\to 0}\left(\frac{Z-1}{p}\right)_Z \qquad (2\text{-}28)$$



经微分处理得 $B = RT\lim\limits_{p\to 0}\left(\dfrac{\partial Z}{\partial p}\right)_T$ （2-29）



- 第二virial系数B在某一特定温度下变为零，这一温度称为Boyle温度，用T_B表示，即

$$B(T_B) = 0 或 \lim_{p\to 0}\left(\frac{Z-1}{p}\right)_{T=T_B} \to 0$$

化学工程与工艺

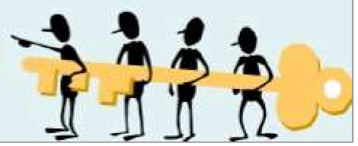
- 2 Benedict-Webb-Rubin（BWR）方程

$$p = RT\rho + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right)\rho^2$$

$$+ \left(bRT - a \right)\rho^3 + \alpha a \rho^6$$

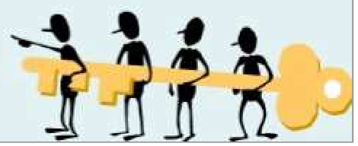
$$+ \left(\frac{c\rho^6}{T^2} \right)\left(1 + \gamma\rho^2 \right) exp\left(-\gamma\rho^2 \right)$$

八个常数：$A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma$

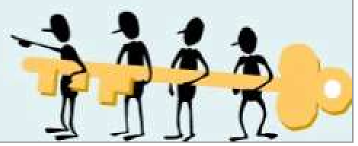


8个常数由烃类的p-V-T数据和蒸汽压数据拟合得到。普遍化处理后也可由临界参数和偏心因子估算。

是第一个能在高密度区表示流体p-V-T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。



- BWR方程在应用中不断被改进，常数不断增加，准确性和使用范围也不断提高，但方程形式愈加复杂
- 由于BWR方程的数学形式上的规律性不好， 给数学推导、数值求根及方程的改进和发展带来一定的不便。



- 3 Martin-Hou（MH）方程

我国学者侯虞钧和美国的Martin教授在20世纪50年代初提出，以后经过不断改进，可用于气、液、固计算

- 侯虞钧，化学工
大学化工系。194
美国威斯康辛大学
工实践硕士学位和
年当选为中国科学

- 数学形式整齐

$$p=\sum_{k=1}^{5}\frac{F_k(T)}{(V-b)^k} \qquad \text{2-31}$$

温度函数很有规律

$$F_1(T)=RT$$

$$F_2(T)=A_2+B_2T+C_2e^{-5.475T/T_c}$$

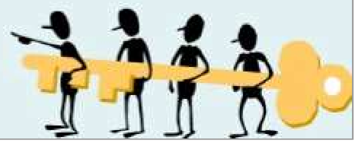
$$F_3(T)=A_3+B_3T+C_3e^{-5.475T/T_c}$$

$$F_4(T)=A_4+B_4T+C_4e^{-5.475T/T_c}$$

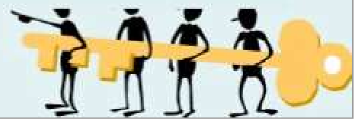
$$F_5(T)=A_5+B_5T+C_5e^{-5.475T/T_c}$$

其中原始方程中 $B_4=C_4=A_5=C_5=0$

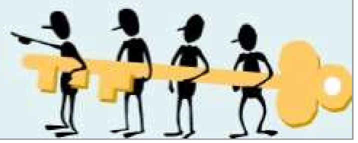
化学工程与工艺



- 9个常数反映了较多的热力学性质的普遍化规律，只需输入纯物质的临界参数和一点的蒸汽压数据，就能从数学公式计算所有的常数。
- 简便、可靠、适用范围广，可用于非极性至强极性化合物。是比较优秀的状态方程。
- 已广泛用于汽液平衡、液液平衡以及流体p-V-T数据、焓等热力学性质推算，并被用于大型合成氨装置的设计和过程模拟中。

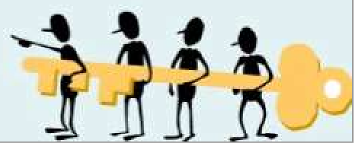


- 参考文献
- 胡望明, 郭锡平, 侯虞钧. MH状态方程使用DDLC混合规则计算混合物临界轨迹[J].化工学报, 1991, 4:508-513
- 侯虞钧, 陈新志, 周 浩.马丁-侯状态方程向固相发展[J].高校化学工程学报,1996,3:217-223
- 侯虞钧, 张彬,唐宏青.马丁一侯状态方程向液相发展[J].化工学报, 1981, 1:1-10



- 与立方型方程相比，高次型方程常数更多，涉及更多的流体信息，准确性高，适用范围广，但计算量较大
- 计算技术的发展，已经广泛地应用于化工及其它领域中。

化学工程与工艺

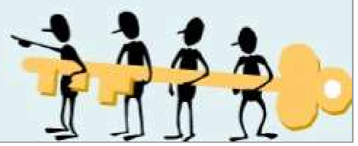


- 课堂练习2.3
- 1 微观上，viral系数反映了（　　　　　），宏观上，viral系数仅是（　　　　　）的函数。
- 2 写一个多常数方程的表达式，并总结多常数方程的特点？常用多常数方程还有哪些？
- 3. MH方程的特点

- §2-6 混合法则 (combination rules)

研究混合物性质时，常将混合物看成一个虚拟的纯物质，并具有虚拟的特征参数，将这些虚拟的特征参数代入纯物质的状态方程中就可以计算混合物的性质。

混合物的虚拟参数(pseudo parameters)强烈依赖于混合物的组成。



- **混合法则**是指混合物的**虚拟参数**与混合物的**组成**和所含的**纯物质的参数**之间的**关系式**。
- 通常在一定的理论指导下，引入适当的经验修正，再结合实验数据才能确定下来。
- 混合物系统的符号和纯物质符号的规定见P22表2-2

- 1 Virial方程的混合法则
- 第二Virial系数的混合法则为

$$B=\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}y_i y_j B_{ij}$$

假设N=3

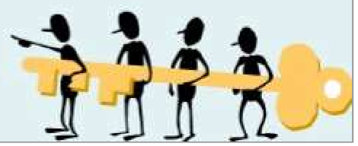
$$B=y_1y_1B_{11}+y_1y_2B_{12}+y_1y_3B_{13}+y_2y_1B_{21}$$
$$+y_2y_2B_{22}+y_2y_3B_{23}+y_3y_1B_{31}+y_3y_2B_{32}+y_3y_3B_{33}$$

B_{ij}由同温度下纯组分Virial系数B_i、B_j得到

$$若B_{ij}=\left(B_i+B_j\right)/2\text{，则}B=\sum_{i=1}^{N}y_iB_i$$

$$若\ B_{ij}=\left(B_i\cdot B_j\right)^{0.5}\quad 则\quad B=\left(\sum_{i=1}^{N}y_iB_i^{0.5}\right)^2$$

化学工程与工艺



- **2 立方型方程的混合法则**
- 两参数立方型方程中，b与分子的大小有关。

$$b=\sum_{i=1}^{N} y_i b_i$$

a是分子间相互作用力的度量。

RK方程中

$$a=\left(\sum_{i=1}^{N} y_i a_i^{0.5}\right)^2$$

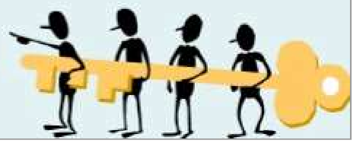
SRK、PR方程中

$$a=\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} y_i y_j a_{ij} \qquad a_{ij}=\sqrt{a_i a_j}\left(1-k_{ij}\right)$$

k_{ij} 是相互作用参数，由实验数据拟合得到。

近似认为 $k_{ij}=k_{ji}$

化学工程与工艺



- 3 BWR方程

$$\chi = \left(\sum_{i=1}^{N} y_i \chi^{1/r} \right)^r$$

r数值见表2-3

- 4 MH-81方程

$$b = \sum_{i=1}^{N} y_i b_i$$

- 温度函数混合法则

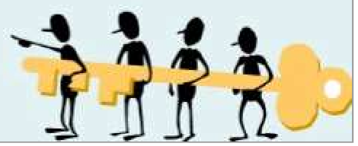
$$F_2(T) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} y_i y_j F_2(T)_{ij}$$

$$F_2(T)_{ij} = -\left(1 - Q_{ij}\right) \sqrt{\left| F_2(T)_i F_2(T)_j \right|}$$

$$F_k(T) = (-1)^{k+1} \left\{ \sum_{i=1}^{N} \left[y_i \left| F_i(T) \right|^{1/k} \right] \right\}^k$$

k=3，4，5

化学工程与工艺



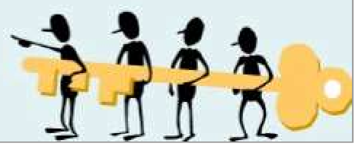
Q_{ij} 是二元相互作用参数，$Q_{ii}=Q_{jj}=0$

大多数情况下 $Q_{ij}=Q_{ji}$

混合物状态方程的温度函数与纯物质相应的温度函数保持相同的符号。

一般条件下，

$$F_1(T)\succ 0; F_2(T)\prec 0; F_3(T)\succ 0; F_4(T)\prec 0; F_5(T)\succ 0$$



- 课堂练习2.4
- 1 混合法则是指混合物的（　　）参数与（　　）和（　　　　　）之间的关系式
- 2. P30 六，**提示：** $Z=\dfrac{pV}{RT}$ ，T恒定，Z对p求导，在关系式中应用vdW方程