

利用正则配分函数计算实际流体 的热力学性质及汽液平衡 (I) 纯流体的热力学性质

张常群 赵传钧 白守礼

(北京化工学院)

提 要

通过修改普遍化van der Waals正则配分函数的引力项,发展了一个修正的状态方程式。将表征分子间引力参数 a 修正为不仅依赖于温度而且与密度有关。用新的状态方程式计算纯气体、饱和蒸汽与饱和液体的压力与逸度系数的结果与实验结果符合较好。

一、引 言

近年来,利用统计力学方法导出半理论、半经验的方程式来预测实际流体热力学性质的工作越来越受到重视。用统计力学方法预测实际流体热力学性质是基于实际流体热力学性质与实际流体的正则配分函数 Q 之间有极为简单的关系。

例如, 内能
$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (1-1)$$

自由能
$$A = -kT \ln Q \quad (1-2)$$

压力
$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (1-3)$$

熵
$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (1-4)$$

焓
$$H = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (1-5)$$

化学位
$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (1-6)$$

以上各式中 k 为波尔兹曼常数, N 为体系所包含的分子数。

原则上,只要有了上述热力学函数,实际流体的其他热力学函数以及相平衡的预测均可进行。显然,用统计力学方法预测实际流体热力学性质的关键在于确定实际流体的正则配分

1984年2月28日收到。1984年7月14日收到修改稿。

函数。

二、实际流体的普遍化van der Waals正则配分函数

理想气体是最简单的流体模型，它的正则配分函数 Q^{id} 是：

$$Q^{id} = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\lambda^3} \right]^N \cdot [q_{R,V}]^N \quad (2-1)$$

式中 $\lambda = \left[\frac{h^2}{2\pi m k T} \right]^{1/2}$ ； h ——普朗克常数； m ——分子质量； V ——流体体积；

$q_{R,V}$ ——分子转动与振动配分函数

早在100多年前van der Waals指出：实际流体和理想气体的区别在于：（1）实际流体分子间有引力；（2）实际流体分子接近到一定的距离时表现出斥力（即分子本身具有体积）。虽然van der Waals对引力与斥力作了极为简单的处理而得到的状态方程式应用到实际流体产生较大的偏差，但是van der Waals提出的实际流体的物理模型，在目前仍具有很重要的理论价值。实际流体的正则配分函数就是在理想气体配分函数的基础上增加斥力项与引力项^[1]。

$$Q = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\lambda^3} \right]^N [q_{R,V}]^N \left[\frac{V_f}{V} \right]^N \left[\exp \left(- \frac{\phi}{2kT} \right) \right]^N \quad (2-2)$$

上式亦可写成：

$$Q = Q^{id} \cdot Q^{rep} \cdot Q^{att} \quad (2-2)'$$

式中 Q^{id} ——理想气体正则配分函数

Q^{rep} ——斥力项对配分函数的贡献

$$Q^{rep} = \left[\frac{V_f}{V} \right]^N \quad (2-3)$$

V_f ——自由体积

Q^{att} ——引力项对配分函数的贡献

$$Q^{att} = \left[\exp \left(- \frac{\phi}{2kT} \right) \right]^N \quad (2-4)$$

ϕ ——分子相互作用平均位能

对小分子而言，可认为转动与振动配分函数仅是温度的函数，与密度无关，即 $q_{R,V} = f(T)$ 。由于这个配分函数是建立在van der Waals实际流体物理模型基础上，一般被称为：普遍化van der Waals正则配分函数。

若斥力项与引力项采用不同的物理模型，由普遍化的van der Waals正则配分函数可以得到不同的实际流体的状态方程式^[2]，例如：Redlich-Kwong 方程，Oellrich-Knapp 方程，结合其他进一步假设的Beret, Donohue-Prausnitz微扰硬链理论状态方程式等。

Anderson-Prausnitz^[3]将斥力项采用Carnahan-Starling硬球方程^[4]

$$V_f/V = \exp \left[\frac{\xi(3\xi - 4)}{(1 - \xi)^2} \right] \quad (2-5)$$

式中 ξ ——无量纲密度； $\xi = \frac{v_0}{v} = \frac{bN}{4VN_A}$ (2-6)

N_A ——阿弗加德罗常数； v 与 v_0 分别为流体的摩尔体积与摩尔硬心体积； b ——特性参数； $b=4v_0$ ，由式(2-3)得斥力项对配分函数的贡献 Q^{rep} ：

$$Q^{rep} = \left[\exp \left(\frac{\xi(3\xi - 4)}{(1 - \xi)^2} \right) \right]^N \quad (2-7)$$

引力项中分子间相互作用平均位能 ϕ 采用最早由 van der Waals 提出的如下形式：

$$\phi = -\frac{2aN}{VN_A^2} = -\frac{2a}{vN_A} \quad (2-8)$$

式中 a ——流体的另一特性参数，它表征分子间引力的大小。

与 van der Waals 不同的是，Anderson-Prausnitz 认为：纯流体的特性参数 a 与 b 是温度的函数，具有如下关系：

$$a = \frac{\alpha + \beta T_R^2}{1 + T_R^2} \quad (2-9)$$

$$b = \frac{\gamma + \delta T_R^2}{1 + T_R^2} \quad (2-10)$$

式中 T_R ——对比温度 T/T_c 。 α ， β ， γ ， δ 是与温度无关的特性参数。由此得到引力项对配分函数的贡献 Q^{att} ：

$$Q^{att} = \left[\exp \left(-\frac{a}{kTvN_A} \right) \right]^N \quad (2-11)$$

由式(1-2)与式(2-2)得实际流体自由能 A

$$\begin{aligned} A &= -kT \ln Q^{id} - kT \ln Q^{rep} - kT \ln Q^{att} \\ &= A^{id} + A^{rep} + A^{att} \end{aligned} \quad (2-12)$$

式中 A^{id} ， A^{rep} ， A^{att} 分别表示理想气体的自由能斥力与引力对自由能的贡献。显然

$$\begin{aligned} A^{id} &= -kT \ln Q^{id} \\ A^{rep} &= -kT \ln Q^{rep} \\ A^{att} &= -kT \ln Q^{att} \end{aligned} \quad (2-13)$$

根据式(1-3)、式(2-2)，式(2-7)和式(2-11)得 Anderson-Prausnitz 状态方程：

$$P = P^{id} + P^{rep} + P^{att} = kT \left(\frac{\partial \ln Q^{id}}{\partial V} \right)_{T,N} + kT \left(\frac{\partial \ln Q^{rep}}{\partial V} \right)_{T,N} + kT \left(\frac{\partial \ln Q^{att}}{\partial V} \right)_{T,N}$$

即
$$P = \frac{RT}{v} + \frac{RT}{v} \cdot \frac{\xi(4 - 2\xi)}{(1 - \xi)^3} - \frac{a}{v^2} \quad (2-14)$$

或
$$Z \equiv \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{\xi(4 - 2\xi)}{(1 - \xi)^3} - \frac{a}{vRT} \quad (2-15)$$

从逸度的定义得到计算逸度系数 φ

$$\ln \varphi = \ln \frac{f}{P} = \frac{\mu^r}{RT} - \ln Z \quad (2-16)$$

式中 f ——流体的逸度； μ^r ——实际流体的剩余化学位，由下式确定：

$$\mu^r(T, V, N) = \mu(T, V, N) - \mu^{id}(T, V, N) \quad (2-17)$$

式中 $\mu(T, V, N)$ ——实际流体的化学位； μ^{id} ——同温度，同体积下作为理想气体的化学位。

显然：

$$\mu^r = \mu^{rep} + \mu^{att} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q^{rep}}{\partial N} \right)_{T, V} - kT \left(\frac{\partial \ln Q^{att}}{\partial N} \right)_{T, V} \quad (2-18)$$

将式 (2-7) 和式 (2-11) 代入式 (2-18)，由式 (2-16) 得：

$$\ln \varphi = \ln \frac{f}{P} = - \left[\frac{\xi(3\xi - 4)}{(1 - \xi)^2} \right] - \left[\frac{\xi(2\xi - 4)}{(1 - \xi)^3} \right] - \frac{2a}{vRT} - \ln \frac{P_{16}}{RT} \quad (2-19)$$

从普遍化 van der Waals 正则配分函数不难看出，当 $V \rightarrow \infty$ 时，式 (2-2) 简化为式 (2-1)，即成为理想流体正则配分函数，这是普遍化 van der Waals 正则配分函数必须满足的边界条件。当 V 逐渐减小时，斥力项与引力项变为不可忽略，这就是实际流体（气体与液体）的情况。因而从普遍化 van der Waals 正则配分函数导出的 Anderson-Prausnitz 状态方程式 (2-14) 原则上是可以适用于气、液两相的。

三、对 Anderson-Prausnitz 状态方程式的修正

利用 Anderson-Prausnitz 所提供的特性参数 a 、 β 、 γ 、 δ 的数值（见表 1），按式 (2-14) 与式 (2-19) 计算流体的压力与逸度系数。

表 1 纯组分特性参数 a 、 β 、 γ 和 δ 值⁽¹⁾

组 分	a 101.325 kPa·l ² /mol ²	β 101.325 kPa·l ³ /mol ³	γ l/mol	δ l/mol
CH ₄	3.9635	0.9354	0.09457	0.01920
C ₂ H ₆	8.9020	2.6434	0.1207	0.04492
C ₃ H ₈	16.126	3.0585	0.1736	0.05435
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	22.038	6.7387	0.1953	0.01013
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	29.845	7.7809	0.2310	0.01138
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	40.11	10.61	0.02755	0.01582
C ₈ H ₁₈	28.95	9.655	0.1906	0.01091
CO ₂	5.971	1.482	0.07286	0.03434
H ₂ O	8.079	1.160	0.04349	0.01512

我们在 Acos-4 型电子计算机上计算了上述物质的压力与逸度系数。计算结果表明：气相的压力与逸度系数的计算值与实验值符合良好（见表 2 的式 (2-14) 与式 (2-19) 栏）；

我们认为，把 (2-14) 式直接用于液相将会产生较大的误差，因为 Anderson-Prausnitz 普遍化 van der Waals 正则配分函数的引力项中采用了平均位能表示式

$Q^{att} = \left[\exp \left(- \frac{a}{kT v N_A} \right) \right]^N$ ，而表征分子间引力的特性参数 a 仅考虑为温度的函数（见

(2—9) 式) 与流体的密度 (体积) 无关。这对于体积很大 (密度很低) 的气态来说是较合理的, 但与密度比气态大很多的液相的实际情况不符。在一定温度下, 液体分子间的相互作用随着密度的增大而增大, 即表征分子间引力的特性参数 a 不仅是温度的函数, 也是密度 (体积) 的函数。

Sandler与Prausnitz指出^[2]: 分子间的平均位能 ϕ 可表达为构型能 E^c 的函数:

$$\phi/2kT = \int_0^{1/T} \frac{E^c}{Nk} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3-1)$$

构型能 E^c 则可从分子对相互作用位能 $\Gamma^{uu}(r)$ 与分子的径向分布函数 $g(r, \rho, T)$ 来计算:

$$E^c(N, \rho, T) = -\frac{N\rho}{2} \int_0^{\infty} \Gamma^{uu}(r) \cdot g(r, \rho, T) dr \quad (3-2)$$

式中 ρ ——密度, 为 $\frac{N}{V}$, r ——分子的空间坐标向量, σ ——分子的硬心直径。

径向分布函数 $g(r, \rho, T)$ 由流体结构的统计信息给出, 它与温度有微弱的关系与流体的密度强烈有关。

我们将式 (2—8)、式 (3—1) 与式 (3—2) 结合, 并忽略密度 ρ 随温度的变化得引力常数 a 为:

$$a = -\frac{N_A^2 T}{2} \int_0^{1/T} \left[\int_0^{\infty} \Gamma^{uu}(r) \cdot g(r, \rho, T) dr \right] d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3-3)$$

显然 a 是温度与密度的函数。流体分子的径向分布函数的解析式由于分子结构的复杂性而难以给出, 我们将引力常数 a 表达为密度 (体积) 的多项式:

$$a = a_0 \left(1 + \frac{C}{v} + \frac{D}{v^2} + \dots \right) \quad (3-4)$$

来代替式 (3—3) a 的理论表达式。式中 a_0 仍采用式 (2—9) 式的定义, 即

$$a_0 = \frac{a + \beta T_R^{\frac{1}{2}}}{1 + T_R^{\frac{1}{2}}} \quad (3-5)$$

式 (3—5) 中的 a 、 β 仍为Anderson-Prausnitz提供的特性参数。式 (3—4) 中的 C 、 D 为物性参数且与温度有关。若取一级近似, 忽略 v 的高次项得:

$$a = a_0 \left(1 + \frac{C}{v} \right) \quad (3-6)$$

式 (3—6) 中的物性参数 C 采用类似于 a_0 和温度的关系为:

$$C = \frac{\eta + \theta T_R^{\frac{1}{2}}}{1 + T_R^{\frac{1}{2}}} \quad (3-7)$$

式 (3—7) 中 η 与 θ 是新引入的与温度无关的特性参数, 可利用物质的 P - V - T 实验数据回归得到。

将式 (3—5), 式 (3—6) 代入式 (2—11) 得出 Q^{uu} , 再由 $P^{uu} = kT \left(\frac{\partial \ln Q^{uu}}{\partial V} \right)_{T, N}$ 就

可导出修改后的状态方程:

$$P = \frac{RT}{v} \left[1 + \frac{\xi(4-2\xi)}{(1-\xi)^3} \right] - \frac{a_0}{v^2} - \frac{2a_0c}{v^3} \quad (3-8)$$

或
$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{\xi(4-2\xi)}{(1-\xi)^3} - \frac{a_0}{vRT} - \frac{2a_0c}{v^2RT} \quad (3-9)$$

修改后的状态方程式满足下述边界条件:

- ① 当 v 较大时, $a \approx a_0$, 式 (3-8) 与修改前状态方程式 (2-14) 一致;
- ② 当 $v \rightarrow \infty$ 时, 式 (3-8) 简化为理想气体状态方程式。

表 2 纯气体压力及逸度系数的计算值与实验值^[4]之比较

组 分	数据点数 ^a n	压力范围 101.325 kPa	温度范围 K	$ \Delta P/P_{\text{实}} $ ^b		$ \Delta \varphi/\varphi_{\text{实}} $ ^c	
				式 (2-14)	式 (3-8)	式 (2-14)	式 (3-10)
CH ₄	10	10—170	220—477	0.0145	0.0143	0.0105	0.0105
C ₂ H ₆	10	6—136	310—644	0.0110	0.0120	0.0119	0.0124
C ₃ H ₈	10	10—90	422—588	0.0329	0.0361	0.0321	0.0332
n-C ₄ H ₁₀	10	6—136	433—700	0.0661	0.0418	0.0270	0.0233
n-C ₅ H ₁₂	10	6—40	449—644	0.0522	0.0316	0.0177	0.0157
n-C ₆ H ₁₄	10	6—35	527—584	0.0270	0.0192	0.0212	0.0214
C ₆ H ₆	10	6—140	566—667	0.0290	0.0221	0.0179	0.0164
CO ₂	9	10—205	311—561	0.0225	0.0275	0.0187	0.0210
H ₂ O	10	10—136	644—727	0.0172	0.0174	0.0144	0.0145

注: a 数据点数 n 是指在相应的压力与温度范围内均匀取 n 个点进行计算。

$$b \Delta P = P_{\text{计算}} - P_{\text{实验}}, |\Delta P/P_{\text{实}}| = \frac{\sum_{i=1}^n |(\Delta P/P_{\text{实}})_i|}{n}$$

$$c \Delta \varphi = \varphi_{\text{计算}} - \varphi_{\text{实验}}, |\Delta \varphi/\varphi_{\text{实}}| = \frac{\sum_{i=1}^n |(\Delta \varphi/\varphi_{\text{实}})_i|}{n}$$

表 3 饱和汽相压力与逸度系数计算值与实验值^[6]之比较

组 分	数据点数 ^a n	压力范围 101.325 kPa	温度范围 K	$ \Delta P/P_{\text{实}} $ ^b	$ \Delta \varphi/\varphi_{\text{实}} $ ^c
				式 (3-8)	式 (3-10)
CH ₄	10	2—45	113—189	0.030	0.020
C ₂ H ₆	10	2—45	188—303	0.044	0.032
C ₃ H ₈	10	2—40	244—367	0.052	0.028
n-C ₄ H ₁₀	10	1—36	273—422	0.037	0.022
n-C ₅ H ₁₂	10	1—32	309—466	0.031	0.026
n-C ₆ H ₁₄	10	1—23	344—489	0.041	0.040
C ₆ H ₆	9	1—48	338—560	0.046	0.030
CO ₂	10	12—55	238—292	0.048	0.0057
H ₂ O	10	6—150	433—616	0.227	0.060

注: a, b, c 同表 2。

表4 饱和液相压力与逸度系数计算值与实验值⁽⁶⁾之比较

组 分	数据点数 ^a <i>n</i>	压力范围 101.325kPa	温度范围 K	$[\Delta P/P^*]^b$	$[\Delta \varphi/\varphi^*]^c$
				式(3-8)	式(3-10)
CH ₄	8	7—43	144—189	0.564	0.433
C ₂ H ₆	10	2—45	188—303	0.134	0.185
C ₃ H ₈	9	4—40	272—367	0.231	0.196
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	10	2—36	273—422	0.370	0.300
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	9	1—32	309—466	0.405	0.177
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	9	2—23	366—489	0.191	0.297
C ₆ H ₆	8	3—48	394—560	0.188	0.317
CO ₂	10	12—55	238—292	0.132	0.116
H ₂ O	10	6—150	433—616	1.055	0.746

注: a、b、c同表2

从 $Q^{int} = \left[\exp \left(- \frac{a}{kT v N_A} \right) \right]^N$ 与 $a = a_0 \left(1 + \frac{c}{v} \right)$ 出发, 导出计算逸度系数的方程式为:

$$\ln \varphi = - \left[\frac{\xi(3\xi - 4)}{(1 - \xi)^2} \right] - \left[\frac{\xi(2\xi - 4)}{(1 - \xi)^3} \right] - \frac{2a_0}{vRT} - \frac{3a_0 c}{v^2 RT} - \ln \frac{Pv}{RT} \quad (3-10)$$

四、计算与结论

回归 η 与 θ 物性参数时, 采用下述目标函数

$$S = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{T_i - T_i^e}{T_i^e} \right)^2 + \left(\frac{P_i - P_i^e}{P_i^e} \right)^2 + \left(\frac{v_i - v_i^e}{v_i^e} \right)^2 \right] \quad (4-1)$$

式中 n —— 数据点数; 右上标 e —— 表示实验数据。由实验的 P - V - T 数据⁽⁵⁾, 用阻尼最小二乘法 (Marguardt 法) 求出目标函数 S 最小时的 CH₄ 等 9 种物质的物性参数 η 与 θ 数值列于表 5

表5 物质特性参数 η 与 θ 的数值

组 分	η (1/mol)	θ (1/mol)	组 分	η (1/mol)	θ (1/mol)
CH ₄	0.01405	-0.01477	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	-0.008224	-0.06047
C ₂ H ₆	0.007010	-0.006355	C ₆ H ₆	-0.005242	-0.04293
C ₃ H ₈	0.01444	-0.01598	CO ₂	0.002003	-0.001983
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	-0.003519	-0.04151	H ₂ O	0.001909	-0.003403
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	-0.007392	-0.04846			

利用式(3-8)与式(3-10)计算气体压力、逸度系数、饱和汽相与饱和液相的压力与逸度系数列于表2、3、4中。从计算值与实验值的比较可得出如下结论:

1. 通过对普遍化 van der Waals 正则配分函数引力项的修正, 得到的新的状态方程可用于计算饱和液相的压力和逸度系数, 计算结果和实验值符合较好。

2. 修改后方程对于纯气相与饱和汽相的压力与逸度系数的预测, 计算结果亦较好, 因

而, 修改后的方程式是一个同时能适用于气、液两相的方程式。

3. 从普遍化van der Waals 正则配分函数出发, 以修改引力项对配分函数的贡献, 将表征分子间力的引力常数 a 不仅表示为温度的函数, 同时亦表示为密度 (体积) 的函数, 不仅理论上是有根据的, 实际计算结果亦证明是可行的。这个修正反映了物质的热力学性质所遵循的客观规律。

另外, 从表 4 可见, 饱和液相 H_2O 的误差较大, 其原因可能是:

(1) 由于水分子的极性而形成缔合水分子, 使分子间作用力的因素更加复杂。

(2) 在计算中水的压力上限达到 15198.75 kPa (150 atm), 较其他物质高, 以致误差较大。

参 考 文 献

- [1] Vera, J. H. & Prausnitz, J. M., *Chem. Eng. J.*, 3, 1 (1972).
- [2] Sandler, S. I. & Prausnitz, J. M., Proceedings Volume I, p. 49, Joint Meeting of Chemical Engineering, Chemical Industry and Engineering Society of China, American Institute of Chemical Engineers, Beijing, China (1982).
- [3] Anderson, T. F. & Prausnitz, J. M., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19, 1 (1980).
- [4] Carnahan, N. F. & Starling, K. E., *J. Chem. Phys.*, 51, 635 (1969).
- [5] Canjar, J. N. & Manning, F. S., "Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases", Gulf Publishing Company, Houston (1967).

Calculation of Thermodynamic Properties of Real Fluids and Vapor-Liquid Equilibria by Using a Canonical Partition Function

(I) Thermodynamic Properties of Pure Fluids

Zhang Changqun, Zhan Chuanjun and Bai Shouli

(Beijing Institute of Chemical Technology)

Abstract

The Anderson-Prausnitz equation of state has been improved by modifying the attractive term of the generalized van der Waals canonical partition function.

In this modification, the parameter characterizing the intermolecular attractive forces is considered to depend not only on temperature but also on density. The calculated results for pressure and fugacity of pure gases, and for saturated vapors and saturated liquids, by using this new equation of state are in good agreement with observed results.

Extension to mixtures and multicomponent vapor-liquid equilibria will be presents in Part 2.