

由纯组元性质预估过量体积和过量焓 ——新关联方程的提出

张建侯* 侯怀文
(天津大学化工系)

在各种预估溶液过量性质的方法中,以统计力学为基础的 Flory 法^[1,2]常被采用。在此基础上, Pollin 和 Fried 按虚拟双流体理论^[3,4]所提出的方法使预估的准确性有所提高。其他还可以提到 Lieberman 以 van der Waals 方程为基础的预估方法^[5,6]。本文的目的是从反映液体实际 PVT 性质的函数关系出发,提出相应的状态方程,并用于推导预估液体溶液过量性质的新关联方程。

方程的推导

1. 基础方程 设液体在任一恒体积下的 P 和 T 的关系为非线性的,并用下列关系式代表

$$P = g(T) \quad (1)$$

其 Legendre 变换为

$$\delta = f(\gamma) \quad (2)$$

式中热压系数 $\gamma = (\partial P / \partial T)_V = (\partial g / \partial T)_V \equiv \gamma(T)$ 为式(1)曲线任一点切线的斜率, δ 为该切线的截距。由式(2), $\delta = f(\gamma) = f[\gamma(T)] \equiv \delta(T)$ 。由此,式(1)曲线的切线方程可写作

$$P = \gamma(T)T + \delta(T) \quad (3)$$

又按流体内压 P_i 的定义,

$$P_i = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P = \gamma T - P \quad (4)$$

其中 E 为内能, S 为熵。由此,式(3)可写作

$$P = \gamma(T)T - P_i(T) \quad (5)$$

对于不同的恒体积曲线, γ 和 P_i 还应是 V 的函数,即

$$P = \gamma(T, V)T - P_i(T, V) \quad (6)$$

参照 van der Waals 方程,采取

$$P_i(T, V) = \frac{a(T)}{V^2} \quad (7)$$

1987年7月8日收到初稿,1988年3月5日收到修改稿。

$$\gamma(T, V) = \frac{R\phi(T)}{V-b} \quad (8)$$

其中 $a(T)$ 和 $\phi(T)$ 为 T 的函数, b 为常数。代入式(6)可得

$$P = \left[\frac{R\phi(T)}{V-b} \right] T - \frac{a(T)}{V^2} \quad (9)$$

此式是在一定条件范围内不同恒体积曲线的切线方程, 可代表不同恒体积下的 $P = g(T)$ 曲线。由于 $\phi(T)$ 和 $a(T)$ 的具体表达式并未确定, 此式具有通用性质, 是推导本文以后方程的基础。

2. 过量函数关联方程 式(8)经重排并简化写法后可得

$$V = \frac{R\phi}{\gamma} + b \quad (10)$$

用于纯组分时可写成

$$V_i = \frac{R\phi_i}{\gamma_i} + b_i \quad (11)$$

其中脚注 i 代表组分 i 。用于溶液时 b 和 ϕ 分别用下列混合规则(12)和(13)计算

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (12)$$

$$\phi = \sum_{i=1}^n x_i \phi_i \quad (13)$$

其中 x 为摩尔分数, n 为组分数。根据过量体积 V^E 的定义, 由上可得

$$V^E = R \left[\frac{\sum_{i=1}^n x_i \phi_i}{\gamma} - \sum_{i=1}^n \frac{x_i \phi_i}{\gamma_i} \right] \quad (14)$$

另一方面, 由式(4)和(7), 以及 $H = E + PV$, 并由式(8)和(9)可得

$$H = V(2P - \gamma T) \quad (15)$$

其中 H 为焓。对于纯组分 i ,

$$H_i = V_i(2P - \gamma_i T) \quad (16)$$

根据过量焓 H^E 和过量体积 V^E 的定义, 由式(15)和(16)可得

$$H^E = T \sum_{i=1}^n x_i V_i \gamma_i - \gamma T \left(\sum_{i=1}^n x_i V_i + V^E \right) + 2PV^E \quad (17)$$

由式(14)和(17)消去 γ , 可得 V^E 和 H^E 的关联方程如下:

$$V^E = R \left[\frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i V_i + V^E \right) \sum_{i=1}^n x_i \phi_i}{2PV^E/T + \sum_{i=1}^n x_i V_i \gamma_i - H^E/T} - \sum_{i=1}^n \frac{x_i \phi_i}{\gamma_i} \right] \quad (18)$$

此即本文提出的过量体积和过量焓的新关联方程。关于 ϕ_i 的计算将在下面提出。

3. 参数 ϕ 的计算 代表 $P = g(T)$ 的切线方程(9)也可写成非切线形式

$$P = \frac{R}{V-b}[\phi(T)T] - \frac{a(T)}{V^2} \quad (19)$$

将式(19)在恒 V 下对 T 求偏导, 即求 γ , 并与式(8)相等, 可得

$$\frac{RT}{V-b} \left[\frac{\partial \phi(T)}{\partial T} \right]_V = \frac{1}{V^2} \left[\frac{\partial a(T)}{\partial T} \right]_V \quad (20)$$

由式(19)在恒 P 下对 T 求偏导, 利用式(20)、(5)、(7)和(8)的关系, 并注意到膨胀系数 $\alpha = (\partial V / \partial T)_P / V$, 可得

$$R\phi(T) = \alpha\gamma TV - 2\alpha R\phi(T)T + \frac{2\alpha R\phi(T)P}{\gamma} \quad (21)$$

由此可解得

$$\phi = \frac{\gamma TV / R}{1/\alpha + 2T - 2P/\gamma} \quad (22)$$

即 ϕ 可由液体的 α 、 γ 、 T 、 V 和 P 算出。一般液体在常温常压下的 ϕ 值均大于 1; 对某些摩尔体积和膨胀系数较大的有机液体, ϕ 值可达 1) 左右。

计算结果和方法比较

以上结果表明了在一定的 T 和 P 下 H^E 和 V^E 可相互推算。

1. 对 V^E 的计算 用本文方法, 即关联式(18), 对 Flory 等所选用的 21 种二元体系^[2]和 Pollin 和 Fried 所选用的 60 种二元体系^[4] (其中有四种与 Flory 21 种中的相同) 计算了常压下 $x = 0.5$ (下同) 的 V^E , 并将计算结果与用 Flory 法的计算结果进行比较。相互比较表明本文方法与 Flory 法的计算结果一般地相接近, 但前者较好。在 77 种体系的 88 个数据点中, 其中 46 个数据点用本文方法计算的结果较好, 32 个点用 Flory 法的计算结果较好; 对其中 10 点, 用两种方法计算的结果与实验值的绝对偏差相等。也与 Liebermann 法的计算结果进行了比较, 在所计算的物系范围内, 本文方法显著优于 Liebermann 法, 两者一般有不同数量级的差异, 有时后者连正负号也估算错误。在 88 个数据点中, 其中 79 个数据点用本文方法计算的结果较好, 8 个点用 Liebermann 法的计算结果较好; 对其中 1 个点, 用两种方法计算的结果相等。

2. 对 H^E 的计算 为了改善 Flory 法从 V^E 估算 H^E 的结果, Pollin 和 Fried 在前者的基础上提出了虚拟双流体理论^[3,4]的计算方法。本文也对 Pollin 和 Fried 所选用的 60 种二元体系^[4]用本文方法即式(18)进行了计算, 并与他们的计算结果进行了比较。Pollin 和 Fried 法有两种确定其参数的情况, 一是从理论进行计算, 二是从实验数据调整确定。由于本文方法不包含任何需要根据实验数据进行拟合的参数, 所以本文方法的计算结果只与 Pollin 和 Fried 法的前一种情况进行比较。又因该法的计算结果优于 Flory 法, 所以无需再与 Flory 法比较。

在所选 60 种体系(60 个数据点)中, 其中 29 种体系用本文方法即式(18)计算的结果较好, 28 种体系用 Pollin 和 Fried 法的计算结果较好; 对其中 3 种体系, 用两种方法计算的结果与实验值的绝对偏差相等。就 H^E 的计算结果总体情况来说, 本文方法与 Pollin 和 Fried 法的计算结果与实验数据的符合情况基本相似。

以上分别就 V^E 对77种体系和 H^E 对60种体系 (两者共148个数据点) 的计算结果, 说明了不同方法之间的比较结果。此外, 本文方法即新关联方程(18)的优点还在于: (1) 计算简便, 只需要液体的 PVT 数据, 不包含相互作用参数的复杂计算, 也无需求算假想的纯组分特性参数; (2) 在本文的方程的推导中, 只涉及实际的 PVT 关系, 未涉及具体物质的分子特性及其他物理特性, 因此本文方法应能适用于各种物质, 简单或复杂分子的、极性或非极性的; (3) 可用于多元体系。

参 考 文 献

- [1] Flory, P.J., *JACS*, 1965, 87, 1833.
 [2] Abe, A. and Flory, P.J., *JACS*, 1965, 87, 1838.
 [3] Pollin, A.G. and Fried, V., *J.Chem.Eng.Japan*, 1978, 11, 252.
 [4] Pollin, A.G. and Fried, V., *J.Chem.Eng.Japan*, 1978, 11, 258.
 [5] Liebermann, E., *Chem.Eng.J.*, 1981, 22, 159.
 [6] Liebermann, E., *Chem.Eng.J.*, 1980, 19, 161.

PREDICTION OF EXCESS VOLUME AND EXCESS ENTHALPY FROM PROPERTIES OF PURE COMPONENTS —PROPOSAL OF A NEW EQUATION OF CORRELATION

Zhang Jianhou* Hou Huaiwen

(Department of Chemical Engineering, Tianjin University)

ABSTRACT

On the basis of a general functional relation representing the actual PVT properties of liquids, an equation of state of the van der Waals type has been obtained. A new equation of correlation for prediction of excess volume and excess enthalpy has been derived from the above equation as follows:

$$V^E = R \left[\frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i V_i + V^E \right) \sum_{i=1}^n x_i \phi_i}{2PV^E/T + \sum_{i=1}^n x_i V_i \gamma_i - H^E/T} - \sum_{i=1}^n \frac{x_i \phi_i}{\gamma_i} \right]$$

where

$$\phi = \frac{\gamma VT/R}{1/a + 2T - 2P/\gamma}$$

The results of calculation of its application to 77 binary systems with 148 experimental points show that, for prediction of V^E , it is better than the Flory method and in the wide scope concerned obviously much better than the Liebermann method and, for prediction of H^E , it is generally as good as the Pollin and Fried method. The equation of correlation proposed is simple in calculation, and can be applied to multi-component systems consisting of any liquids.