

维里系数的预测

蒋登高 张秋红

(郑州工学院化工系)

摘 要: 本文以 $P-R$ 方程为基础, 推出了预测维里系数的新的关系式。预测结果表明,

新关系式应用简便, 计算精度较高, 在一般工程计算中具有一定的实用价值。

关键词: 维里方程, 热力学性质

中国图书分类号: O642

O642 维里方程是目前唯一具有坚实理论基础的状态方程^[1]。维里方程已由理论阶段进入实用阶段, 特别是舍项后的两项维里方程, 在热力学函数和汽液平衡计算中常有应用。

维里方程应用的关键在于维里系数的确定。目前有关文献^[2]中的维里系数大都是第二维里系数, 第三维里系数很少, 高阶维里系数更难见到。况且文献中所载的维里系数常为离散数据。这就不仅给维里方程的应用带来不便, 而且也限制了维里方程的应用范围。为此, 本文将试图寻求一种维里系数的预测方法。

1 计算式的导出

从 Peng—Robinson^[3] 方程出发

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{v(V+b)+b(V-b)} \quad (1)$$

作如下推导

将式(1)变形为下述形式

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{1}{1-\frac{b}{V}} - \frac{a(T)V}{RT} \left[\frac{1}{(V+b)^2 - 2b^2} \right] \quad (2)$$

将式(2)进行数学处理后可得

* 收稿日期: 1992-4-27

$$Z = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{a(T)}{2\sqrt{2}bRT} \left[\frac{1}{1 + (1 - \sqrt{2})\frac{b}{V}} - \frac{1}{1 + (1 + \sqrt{2})\frac{b}{V}} \right] \quad (3)$$

根据函数的幂级数展开式⁽⁴⁾, 我们可将式(3)写为下述形式

$$Z = 1 + \frac{b - \frac{a(T)}{RT}}{V} + \frac{b^2 + \frac{2ba(T)}{RT}}{V^2} + \frac{b^3 - \frac{5b^2a(T)}{RT}}{V^3} + \dots$$

$$+ \frac{b^n \{1 - (-1)^n \frac{a(T)}{2\sqrt{2}bRT} [(1 - \sqrt{2})^n - (1 + \sqrt{2})^n]\}}{V^n} + \dots \quad (4)$$

维里方程⁽³⁾的表达式为

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (5)$$

比较式(4)与式(5)得

$$B = b - \frac{a(T)}{RT} \quad (\text{第二维里系数})$$

$$C = b^2 + \frac{2ba(T)}{RT} \quad (\text{第三维里系数})$$

$$D = b^3 - \frac{5b^2a(T)}{RT} \quad (\text{第四维里系数})$$

第 n 阶维里系数表达式可写为

$$N = b^{n-1} \{1 - (-1)^n \frac{a(T)}{2\sqrt{2}bRT} [(1 - \sqrt{2})^{n-1} - (1 + \sqrt{2})^{n-1}]\} \quad (6)$$

($n > 2$ 的正整数)

式中 $b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega)$

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \alpha(T_r, \omega)^{0.5} = 1 + K'(1 - T_r^{0.5})$$

$$K' = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

式(6)即为本文提出的预测维里系数的通式。由式(6)可以看出, 只要有物质的基本物性数据 T_c , P_c , ω , 即可预测该物质在不同温度下的各阶维里系数。

2. 所提计算式的验证

根据式(6), 我们在 IBM-PC 型电子计算机上对 20 种物质 74 个温度点的维里系数分别进行了预测, 其预测结果见表 1。

为了验证由式(6)预测的维里系数的准确性, 我们将表 1 中的预测值分别代入维里方程, 进而对 20 种物质在不同压力下的 310 个状态点的 P - V - T 性质进行了计算, 并将计

算值与文献值进行比较, 总平均误差为 0.84%。其计算值与文献值的比较结果见表 2。

表 1. 20 种物质在不同温度下的维里系数预测值

序号	物质	温度 T.K	维里系数预测值			
			B	C	D	E
1	甲 烷	222.1	-0.1009	0.0075	-0.0004	0.0000
		183.15	-0.1403	0.0096	-0.0006	0.0000
		477.6	-0.0113	0.0027	-0.0001	0.0000
2	乙 烷	299.8	-0.2042	0.0214	-0.0019	0.0002
		477.6	-0.0751	0.0110	-0.0009	0.0001
		523.15	-0.0579	0.0096	-0.0007	0.0001
		922.1	0.0100	0.0041	-0.0002	0.0000
3	丙 烷	366.5	-0.2794	0.0409	-0.0051	0.0007
		644.3	-0.0685	0.0172	-0.0018	0.0003
		1366.5	0.0378	0.0052	-0.0001	0.0000
4	正丁烷	422.1	-0.3584	0.0676	-0.0109	0.0020
		644.3	-0.1291	0.0344	-0.0049	0.0009
		1366.5	0.0425	0.0096	-0.0004	0.0002
5	异丁烷	422.1	-0.3301	0.0635	-0.0102	0.0019
		588.7	-0.1517	0.0377	-0.0055	0.0010
		1366.5	0.0442	0.0093	-0.0004	0.0002
6	正戊烷	466.5	-0.4453	0.1045	-0.0210	0.0048
		699.8	-0.1579	0.0527	-0.0093	0.0022
		1088.7	0.0049	0.0234	-0.0027	0.0008
7	正己烷	399.8	-0.8704	0.2291	-0.0586	0.0161
		477.6	-0.6134	0.1723	-0.0429	0.0119
		588.7	-0.3819	0.1211	-0.0287	0.0081
8	乙 烯	244.2	-0.2279	0.0205	-0.0017	0.0002
		455.4	-0.0623	0.0085	-0.0006	0.0001
		810.9	0.0050	0.0036	-0.0002	0.0000
9	丙 烯	288.7	-0.3804	0.0467	-0.0055	0.0007
		422.1	-0.1858	0.0268	-0.0030	0.0004
		1366.5	0.0354	0.0042	-0.0001	0.0000
10	丁烯 ₁	333.15	-0.5057	0.0819	-0.0127	0.0021
		410.9	-0.3430	0.0599	-0.0090	0.0015
		510.9	-0.2156	0.0428	-0.0061	0.0011
11	乙 炔	188.7	-0.3738	0.0274	-0.0021	0.0002
		277.6	-0.1938	0.0153	-0.0012	0.0001
		310.9	-0.1558	0.0133	-0.0010	0.0001

续表 1

序 号	物 质	温 度 T.K	维里系数预测值			
			B	C	D	E
12	苯	410.9	-0.6478	0.1128	-0.0195	0.0036
		588.7	-0.3293	0.0655	-0.0107	0.0020
		1088.7	-0.0462	0.0234	-0.0029	0.0006
13	二氧化硫	299.8	-0.3449	0.0281	-0.0023	0.0002
		410.9	-0.1904	0.0172	-0.0014	0.0001
		522.1	-0.1103	0.0116	-0.0090	0.0001
14	二氧化碳	222.1	-0.2347	0.0147	-0.0009	0.0001
		366.5	-0.0861	0.0067	-0.0004	0.0000
		423.15	-0.0592	0.0053	-0.0003	0.0000
		1922.1	0.0265	0.0007	0.0000	0.0000
15	一氧化碳	144.3	-0.1037	0.0069	-0.0004	0.0000
		366.5	-0.0019	0.0019	-0.0001	0.0000
		1922.1	0.0241	0.0006	0.0000	0.0000
16	氮	266.5	-0.2476	0.0131	-0.0007	0.0000
		399.8	-0.1169	0.0071	-0.0004	0.0000
		560	-0.0517	0.0040	-0.0002	0.0000
		588.7	-0.0444	0.0037	-0.0002	0.0000
17	饱和水蒸汽	373.15	-0.2650	0.0111	-0.0005	0.0000
		393.15	-0.2427	0.0103	-0.0005	0.0000
		399.8	-0.2359	0.0100	-0.0005	0.0000
		413.15	-0.2229	0.0095	-0.0004	0.0000
		433.15	-0.2052	0.0089	-0.0004	0.0000
		453.15	-0.1893	0.0083	-0.0004	0.0000
		473.15	-0.1750	0.0077	-0.0003	0.0000
		493.15	-0.1619	0.0072	-0.0003	0.0000
		513.15	-0.1501	0.0068	-0.0003	0.0000
		533.15	-0.1393	0.0064	-0.0003	0.0000
		553.15	-0.1294	0.0060	-0.0003	0.0000
		573.15	-0.1204	0.0057	-0.0002	0.0000
		593.15	-0.1120	0.0053	-0.0002	0.0000
		613.15	-0.1043	0.0050	-0.0002	0.0000
		633.15	-0.0972	0.0048	-0.0002	0.0000

续表 1

序号	物质	温度 T.K	维里系数预测值			
			B	C	D	E
18	氮	105.4	-0.1582	0.0093	-0.0005	0.0000
		244.3	-0.0262	0.0030	-0.0001	0.0000
		2922.1	0.0214	0.0007	0.0000	0.0000
19	氧	122.1	-0.1414	0.0068	-0.0003	0.0000
		266.5	-0.0316	0.0024	-0.0001	0.0000
		533.15	0.0055	0.0010	0.0000	0.0000
20	氢	55.4	-0.0297	0.0018	-0.0001	0.0000
		255.4	0.0151	0.0003	0.0000	0.0000

表 2. 20 种物质的 P-V-T 性质计算值与文献值的比较

序号	物质	数据点	温度范围 T,K	压力范围 P,atm	平均相对 误差%	文献值来源
1	甲 烷	15	183.15—477.59	0.068—1020.7	1.96	[5]
2	乙 烷	25	299.8—922	0.068—476.3	1.13	[5] [6]
3	丙 烷	14	366.5—1366.5	0.068—289.2	1.08	[5]
4	正 丁 烷	14	422—1366.5	0.068—238.2	0.73	[5]
5	异 丁 烷	13	422—1366.5	0.068—204.2	1.20	[5]
6	正 戊 烷	14	466.5—1088.7	0.068—238.2	0.64	[5]
7	正 己 烷	14	399.8—588.7	0.068—40.83	0.63	[5]
8	乙 烯	14	244.2—810.9	1.0—476.3	0.83	[5]
9	丙 烯	14	288.7—1366.5	0.068—476.3	0.76	[5]
10	丁 烯 ₁	15	333.15—510.9	0.068—68.1	0.62	[5]
11	乙 炔	14	188.7—310.9	0.068—68.1	0.34	[5]
12	苯	13	410.9—1088.7	0.068—136.1	0.61	[5]
13	二氧化硫	14	299.8—522.1	0.068—54.4	0.53	[5]
14	一氧化碳	14	144.3—1922.1	0.068—1224.9	0.76	[5]
15	二氧化碳	22	222.1—1922.1	0.068—300	0.73	[5] [6]
16	氮	23	266.5—588.7	0.068—300	0.41	[5] [6]
17	饱和水蒸汽	25	373.15—633.15	0.068—184.3	1.50	[5] [6]
18	氮	13	105.4—2922.1	0.068—88.5	0.57	[5]
19	氧	14	122—533.15	0.068—98.7	0.68	[5]
20	氢	6	55.4—255.4	1.0—30.6	0.43	[5]
总状态点数		310	总平均误差		0.84	

3 结 论

由以上计算结果可以看出:

- 3.1 应用本文所提出的维里系数计算式, 不仅方便维里方程的应用, 而且也使其应用范围大大扩大。
- 3.2 本文预测出的 20 种物质 74 个温点的维里系数, 在一般工程计算中具有一定的实用价值。

参 考 文 献

- (1) 王延儒, 马沛生. 化工学报. [5], 608(1988).
- (2) Dymond, J.H., Smith, E.B. The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. 1980.
- (3) 陈钟秀, 顾飞燕, 化工热力学, 成都科技大学出版社, 1988.
- (4) 数学手册编写组编, 数学手册, 人民教育出版社, 1979.
- (5) L.N.Canjar, F.S.Manning. Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases. 1967.
- (6) 朱自强主编, 化工热力学, 化学工业出版社, (1982).

Determination of Virial Coefficient

Jiang Denggao Zhang Qiuhong
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: Based on the P—R equation, a new relative equation about Virial coefficient is forecast in this article, then it is tested with the reference data of fluidal P—V—T properties. As a result, this relative equation is not only simple to use, but also more accurate to calculate, so it has more practical value in the ordinary engineering calculation.

Keywords: Virial equation, thermodynamical properties.