

状态方程式法计算纯物质的 常沸点汽化热*

蒋登高 周华东

(郑州工学院化工系)

摘 要: 本文以 Clapeyron 方程为基础, 结合普遍化两项维里方程和 Antoine 方程, 再代入 Edmister 方程式, 推导出一个计算纯物质常沸点汽化热的新方程式. 应用该方程式, 验算了 359 种各类物质的常沸点汽化热, 与文献中的实测值相比较, 总的绝对平均误差为 1.27%.

关键词: 热力学性质, 汽化热, 计算方法

中图分类号: 0642

汽化热是生产或设计中常用的一种重要的基础物性数据. 液体纯物质汽化热的计算, 自 1834 年 Clapeyron 提出关于相变热的著名方程式后, 相继提出了很多计算公式, 如 Arnold 公式^[1], Klein 公式^[2], Riedel 公式^[3], Fishtine 公式^[4], Chen 公式^[5], Vetere 公式^[6] 以及近年由张克武^[7] 和王福安^[8] 等提出的计算公式等等. 其中常被推荐的是 Riedel, Chen 和 Vetere 公式, 计算误差较小的是张克武和王福安等提出的计算公式. 但无论应用上述哪种计算公式, 其计算结果与实测值相比较, 都存在一定误差, 甚至对某些物质的计算误差还较大.

本文试图寻找一种新的计算方程式, 以进一步提高常沸点下纯物质汽化热的计算精确度.

1 新方程式的导出

本文从 Clapeyron 方程出发作如下推导:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (1)$$

当 $P \approx 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 由于 $V_g > V_L$, 故 $\Delta V \doteq V_g$, 应用气体状态方程式 $PV = ZRT$, 则式(1)为:

* 收稿日期: 1990.04.12

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H}{ZRT^2}$$

亦即
$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{ZRT^2} \quad (2)$$

对 Antoine 方程 $\ln P = A - \frac{B}{T+C}$ 微分后有:

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{B}{(T+C)^2} \quad (3)$$

将式(3)代入式(2), 得:

$$\Delta H = ZRB\left(\frac{T}{T+C}\right)^2 \quad (4)$$

利用 Pitzer 提出的普遍化两项维里方程^[9]:

$$Z = 1 + \frac{B^*P}{RT} = 1 + \left(\frac{BP_c}{RT_c}\right)\frac{P_r}{T_r} \quad (5)$$

式中, B^* 为第二维里系数。

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 \quad (6)$$

再引入 Edmister 方程^[10]:

$$\omega = \frac{3T_r}{7(1-T_r)} \log P_c - 1 \quad (7)$$

将式(5)、(6)、(7)代入式(4), 并注意到 $P = 1 \text{ atm}$ 和对比温度及对比压力的概念, 经整理后得:

$$\Delta H = \theta \left[1 + \frac{3T_c \log P_c}{7P_c(T_c - T)} B^1 + \frac{T_c}{TP_c} (B^0 - B^1) \right]$$

在常压沸点 ($T = T_b$) 时, 汽化热 $\Delta H = \Delta H_b$,

则
$$\Delta H_b = \theta \left[1 + \frac{3T_c \log P_c}{7P_c(T_c - T_b)} B^1 + \frac{T_c}{T_b P_c} (B^0 - B^1) \right] \quad (8)$$

式中: $\theta = RB\left(\frac{T_b}{T_b+C}\right)^2$

$$B^0 = 0.083 - 0.422(T_b/T_c)^{-1.6}$$

$$B^1 = 0.139 - 0.172(T_b/T_c)^{-4.2}$$

当应用式(8)进行验算时, 发现计算值与实测值相比普遍偏小, 因此在式(8)中引入了一个参数 K 。

即
$$\Delta H_b = \frac{\theta}{K} \left[1 + \frac{3T_c \log P_c}{7P_c(T_c - T_b)} B^1 + \frac{T_c}{T_b P_c} (B^0 - B^1) \right] \quad (9)$$

式(9)即为本文推导的计算纯物质常沸点汽化热的新方程式。式中 K 对不同种类的物质的取值见表 1。

表 1 不同种类物质的 K 值

物质类别	K 值	物质类别	K 值
链烷烃 炔 类 醛 类	0.9303	链烯烃 环烷烃 环烯烃	0.9398
二 烯 烃 芳 香 烃 酞 烃 醚 类 含氮化合物 含硫化合物 部分 单质	0.9436	酮 类 酯 类 酚 类 部分无机物	0.9505
		有机卤代物 其他含氧有机物	0.9514

考虑到脂肪醇和脂肪酸的特殊性, 其 K 值分别由下式计算:

$$\text{脂肪醇: } K = 0.9693 \times \left[1 - \frac{(T_b / T_c) - 0.66}{2} \right]$$

$$\text{脂肪酸: } K = 7.9009 / [10 \times (Y + 0.05)^{5.64} - Y - 1]$$

$$\text{式中: } Y = T_b / [0.6667T_c + 0.1174T_b - 0.01317(\frac{T_b^2}{T_c})]$$

2 数据验算结果与结论

根据上述推导出的纯物质常沸点汽化热计算方程式(9), 由最基本的物性数据 T_b 、 T_c 、 P_c 和 Antoine 常数 B、C 在紫金 AT-型电子计算机上计算了 359 种各类物质的汽化热, 其计算值与文献[11]中的实测值相比较, 总的绝对平均误差为 1.27%。

兹将部分物质的汽化热计算值与实测值和文献中各种计算式的计算结果的比较列于列

2. 各类物质的计算值与实测值比较的绝对平均误差 AAD 和最大相对误差(Δ)_{max} 见表

3. 两种误差分别按下式计算:

$$AAD = \frac{1}{N} \sum \frac{|(\Delta H_b)_c - (\Delta H_b)_e|}{(\Delta H_b)_e} \times 100$$

$$\Delta = \frac{(\Delta H_b)_c - (\Delta H_b)_e}{(\Delta H_b)_e} \times 100$$

式中 $(\Delta H_b)_c$ 、 $(\Delta H_b)_e$ 分别为常沸点汽化热的本文计算值与实测值, N 为验算数据点数。

由验算结果可以看出, 应用本文推导出的计算纯物质常沸点汽化热的新方程式, 其计算精度明显高于目前文献中的各种计算方法, 特别是对脂肪酸的计算精度是非常令人满意的。

表2 本文计算值与实测值和其他方法的比较

物 质	实测值 ^[11]	Δ					
		本文计算值	王福安式 ^[8]	张克武式 ^[7]	Riedel 式 ^[5]	Chen 式 ^[5]	Vetere 式 ^[6]
甲 烷	8185	0	3.6	0.10	1.3	1.8	1.3
乙 烷	14717	0.80	0.85	-0.90	0.50	0.50	0.10
正 丁 烷	22408	0.89	0.95	-0.20	0.50	0.40	0.40
环氧丙烷	27005	0.40	0.40	1.80	2.0	1.5	1.4
乙 烯	13553	-0.30	0.43	-1.5	-0.20	0.10	-0.50
丙 烯	18422	0.30	0.48	-1.5	0.50	0.50	-1.4
丁 烯 ₁	21939	0.80	1.06	0	0.80	0.80	0.60
乙 炔	16957	-0.12	3.1	-1.5	-0.50	-0.70	-1.5
丙 炔	22148	0.89	4.0	-0.20	0.20	-0.20	-0.80
丁 炔 ₂	26670	0.80	-0.70	-4.2	-3.3	-5.8	-6.1
苯	30773	0.10	1.5	0	-1.0	-1.5	-1.4
苯 乙 烯	36844	-0.10	-3.1	-1.3	-2.7	-3.3	-4.0
萘	43292	0.70	-0.06	1.7	1.4	0.40	0.80
邻二甲苯	36844	-0.50	-0.60	0.10	0.10	-0.60	-0.20
甲 醇	35295	3.0	8.9	4.2	7.4	5.5	5.3
乙 醇	38770	2.6	5.0	0*	3.4	1.1	1.3
正 丙 醇	41784	-0.24	0.20	-4.1	-3.7	-4.5	-3.8
正 癸 醇	50242	-0.12	-2.7	-6.2	-9.7	-12	-11
甲 硫 醇	24577	-0.20	-1.6	-1.5	0.30	0.50	-0.50
乙 硫 醇	26796	0.20	-1.1	0.30	0.20	0	-0.60
乙 酸	23697	-0.13	5.4	59	68	66	66
丙 酸	32238	0.07	-1.8	28	37	33	34
苯 甲 酸	50660	2.3	2.5	3.4	10.8	7.3	8.3
乙 腈	31401	1.8	1.9	0.80	4.1	3.4	3.4
丙 腈	32280	0.60	2.1	0.90	1.0	1.2	1.7
丁 腈	34415	1.2	2.8	1.8	4.9	3.6	4.0
丙 酮	29140	1.5	1.4	2.5	3.4	2.7	2.7
甲 乙 酮	31234	-0.30	0.52	-0.30	2.7	1.7	2.0
甲 醛	21520	1.9	-0.56	-0.10	2.3	0.80	1.8
乙 醛	25749	3.2	3.6	5.0	6.7	6.0	5.4
对 甲 酚	47478	-0.60	-0.66	0.50	4.8	2.4	2.3
甲酸甲酯	28219	0	-2.9	-1.5	-0.60	-3.9	-1.3
乙 醇 胺	50242	0.26	-0.98	0	6.4	6.0	4.0
噻 吩	31485	0.70	-1.8	-0.30	-0.60	-0.60	-1.1
哌 啶	34248	1.9	-2.7	-1.0	-1.4	-1.9	-2.0
呋 喃	27089	-0.40	-2.5	-0.80	-1.1	-1.2	-1.7
四氯化碳	30019	-1.9	-1.9	0.10	-1.1	-1.2	-1.4
二硫化碳	26754	0.30	1.9	3.6	3.6	3.7	2.5
氟里昂 ₂₂	20222	1.6	-0.56	0.40	0.60	0.20	0.40
氨	23362	1.5	-2.3	-0.90	2.3	2.2	2.7

表3 各类物质计算值与实测值的误差比较

类 别	数 目	AAD	$(\Delta)_{\max}$	类 别	数 目	AAD	$(\Delta)_{\max}$
链烷烃	62	0.7	2.2	酯 类	20	0.9	-2.2
链烯烃	36	0.4	-2.0	酐 类	2	1.7	-2.3
环烷烃	37	1.3	4.6	醚 类	14	1.6	-5.8
环烯烃	1	0.1	0.1	酚 类	4	1.0	1.5
芳香烃	27	1.9	-7.3	其他含氧有机物	5	0.5	0.7
二烯烃	9	1.5	4.9	含氮有机物	33	2.2	-8.3
炔 烃	4	0.7	-1.0	含硫有机物	6	0.5	0.9
脂肪醇	21	2.0	-4.9	有机卤代物	35	1.2	-3.9
醛 类	7	2.3	-3.9	部分无机物	12	1.5	-3.4
酮 类	8	1.0	-4.7	部分单质	10	2.3	-6.1
脂肪酸	6	1.6	-4.4				

参 考 文 献

- (1) Arnold, T.H. et al., Chem. Eng. 58, [4]139, 1951
- (2) Klein, V.A., Chem. Eng. Progress, 45, 675, 1949
- (3) Riedel, L., Chem. Eng. Tech., 12, 679, 1954
- (4) Fishtine, S.H., I. E. C., 55, [4]20, [5]55, [6]47, 1963
- (5) Chen, N.H., J. Chem. Eng. Data, 10, 207, 1965
- (6) Vetere, A., New Generalized Correlations for Enthalpy of Vaporization of pure Compounds. Laboratory Research Chemical Industrial, SNAM PROGETTI, San Donato Milan, 1973
- (7) 张克武. 化工学报, [1]77, 1982
- (8) 王福安等. 化工学报, [4]489, 1989
- (9) Smith, T.M. and Van Ness, H.C., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 3rd ed. McGraw-Hill Book Co., 1975
- (10) Edmister, W.C., Pet. Refiner, 37, [4]173, 1958
- (11) Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Sherwood, T.K., The Properties of Gases and Liquids. 3rd ed. McGraw-Hill Book Co., 630, 1977

Predication of Heat of Vaporization of Pure Compounds at Normal Boiling Point by State Equation Method

Jiang Denggao Zhou Huadong
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: In this paper, a new equation which predicts heat of vaporization of pure compounds at normal boiling point is derived. Vaporization heat data of 359 compounds were predicted with a mean deviation 1.27% compared with the experimental data, and the predicted results are more accurate than those predicted by some others equations.

Keywords: thermodynamic properties, vaporization heat, computational method