《化工热力学》作业

张博涵　应化 1903 班　学号：1912020312
GitHub：*www.github.com/BHanZhang*
起著重庄赤奋若

目录

1　2022 年 3 月 10 日　晴

本次作业中的所有体积 V 均表示摩尔体积 V_m

Question 1

将下列纯物质经历的过程表示在 $p-V$ 图上：

1. 过热蒸汽等温冷凝为过冷液体
2. 过冷液体等压加热成过热蒸汽
3. 饱和蒸汽可逆绝热膨胀
4. 饱和液体恒容加热
5. 在临界点进行的恒温膨胀

Answer 1

此题答案如右图所示：

1. 右侧为过热蒸汽区，左侧为过冷液体区，在冷凝过程中等温变化（1）。
2. 左侧为过冷液体区，右侧为过热蒸汽区，等压加热，即压力不变（2）。
3. 饱和蒸汽可逆绝热膨胀，此时 $TV^{\gamma-1}=const.$，其中 $\gamma=\dfrac{C_p}{C_V}$ 为绝热指数。很明显由于膨胀导致的 $\Delta V>0$，使得 $\Delta T<0$，从而温度下降（3）。
4. 饱和液体恒容加热，从 $p-V$ 相图上恒容，即竖直向上（4）。
5. 在临界点进行的恒温膨胀，即沿 $T=T_c$ 线进行膨胀（5）。

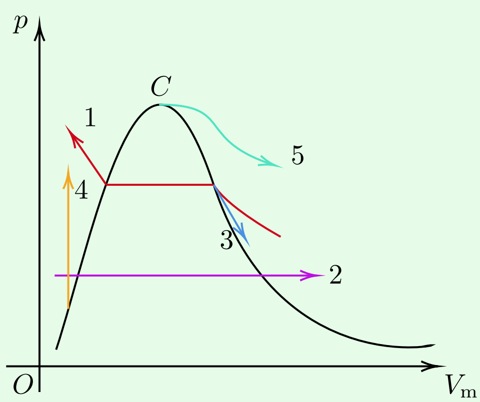

图 1.1: $p-V$ 相图

Question 2

在 4L 的刚性容器中装有 50°C、2kg 水的饱和气液混合物，已知 50°C 时水的饱和液相体积 $V^{sl}=1.0121\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{g}^{-1}$，饱和气相体积 $V^{sv}=12032\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{g}^{-1}$。现在将水慢慢加热，使得饱和气液混合物变成了单相，问此单相是什么？如果将容器换为 400L，最终答案是什么？

Answer 2

1. 因为是刚性容器，所以加热过程为等容变化，因此随着温度增高，压力也会增高，在 $p-V$ 相图上相点向上移动，一直达到泡点线，相变为单液相；继续加热，相点继续向上移动，达到超临界流体区，相变为超临界流体。
2. 如果增大容器容积，那么该体系在 $p-V$ 相图上相点向右移动，此时加热，相点向上移动，一直达到露点线，相变为单汽相；继续加热，相点继续向上移动，达到超临界流体区，相变为超临界流体。

Question 3

试分别用 (1)Van der Walls,(2)R-K 方程计算 273.15K 时将 CO_2 压缩到比体积为 550.1$cm^3\cdot mol^{-1}$ 所需要的压力。实验值为 3.090MPa。已知 CO_2 的临界参数和偏心因子为：T_c=304.2K、p_c=7.376MPa、ω=0.225

Answer 3

1. 使用 Van der Walls Eq. 先计算 Van der Walls 常数:

$$a=\frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{p_c}=\frac{27}{64}\times\frac{8.314^2\times 304.2^2}{7.376}\mathrm{Pa\cdot m^6\cdot Mmol^{-2}}=153737\mathrm{Pa\cdot m^6\cdot Mmol^{-2}}$$

$$b=\frac{RT_c}{8p_c}=\frac{8.314\times 304.2}{8\times 7.376}\mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}=42.86\mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}$$

然后直接带入方程:

$$p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}=\frac{8.314\cdot 273.15}{550.1-42.86}-\frac{153737}{550.1^2}\mathrm{Mpa}=3.969\mathrm{Mpa} \tag{1.1}$$

2. 使用 R-K Eq. 先计算 a、b:

$$a=0.42748\frac{R^2T_c^{2.5}}{p_c}=0.42748\times\frac{8.314^2\times 304.2^{2.5}}{7.376}\mathrm{Pa\cdot K^{0.5}\cdot m^6\cdot Mmol^{-2}}=6465661\mathrm{Pa\cdot K^{0.5}\cdot m^6\cdot Mmol^{-2}}$$

$$b=0.08664\times\frac{RT_c}{p_c}=0.08664\times\frac{8.314\times 304.2}{7.376}\mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}=29.71\mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}$$

然后直接带入方程:

$$\begin{aligned}p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}&=\frac{8.314\cdot 273.15}{550.1-29.71}-\frac{6465661}{273.15^{0.5}\times 550.1(550.1+29.71)}\mathrm{MPa}\\&=3.137\mathrm{MPa}\end{aligned} \tag{1.2}$$

Question 4

使用下述方法计算 1kmol 甲烷贮存在体积为 0.1246m^3、温度为 50°C 的容器中产生的压力：（1）理想气体方程；（2）R-K 方程

Answer 4

1. 使用理想气体状态方程：直接带入理想气体状态方程啊：

$$p=\frac{nRT}{V}=\frac{1\times10^3\times8.314\times(50+273.15)}{0.1246}\text{Pa}=21.56\text{MPa}$$

2. 使用 R-K Eq. 先计算 a、b，首先查得甲烷的 $T_c=190.6\text{K}$、$p_c=4.600\text{MPa}$。

$$a=0.42748\frac{R^2T_c^{2.5}}{p_c}=0.42748\times\frac{8.314^2\times190.6^{2.5}}{4.600}\text{Pa}\cdot\text{K}^{0.5}\cdot\text{m}^6\cdot\text{Mmol}^{-1}=3221701\text{Pa}\cdot\text{K}^{0.5}\cdot\text{m}^6\cdot\text{Mmol}^{-2}$$

$$b=0.08664\times\frac{RT_c}{p_c}=0.08664\times\frac{8.314\times190.6}{4.600}\text{m}^3\cdot\text{Mmol}^{-1}=29.85\text{m}^3\cdot\text{Mmol}^{-1}$$

计算摩尔体积：

$$V=\frac{0.1246}{1000}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}=124.6\text{m}^3\cdot\text{Mmol}^{-1}$$

然后直接带入方程：

$$\begin{aligned}p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}&=\frac{8.314\cdot(273.15+50)}{124.6-29.85}-\frac{3221701}{(273.15+50)^{0.5}\times124.6(124.6+29.85)}\text{MPa}\\&=19.04\text{MPa}\end{aligned}$$

Question 5

试分别用 (1)Van der Walls,(2)R-K 方程计算 0°C 时将 CO_2 压缩到密度为 $80\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 所需要的压力，并和实验值（3.09×10^6Pa）进行比较。已知 CO_2 的临界参数和偏心因子为：$T_c=304.2\text{K}$ 、p_c=7.376MPa 、ω=0.225

Answer 5

压缩至 $80\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，此时的摩尔体积为：

$$V=\frac{1}{\frac{80\times10^3}{40.02}}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}=500.1\text{m}^3\cdot\text{Mmol}^{-1}$$

然后和本次作业第三题一样，答案如式 (1.1)、(1.2)。

Question 6

试分别用 (1)Van der Walls,(2)R-K 方程计算 1kmol 甲烷在 166.7K 时进行等温压缩，当其终态体积为 0.619m^3 时，应加的压力为多少？已知文献值为 1.72MPa。

Answer 6

查得甲烷的 $T_c = 190.6\mathrm{K}$、$p_c = 4.600\mathrm{MPa}$。其摩尔体积为 $V = 0.619 \times 10^{-3}\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1} = 619\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{Mmol}^{-1}$

1. 使用 Van der Walls Eq. 先计算 Van der Walls 常数:

$$a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{p_c} = \frac{27}{64} \times \frac{8.314^2 \times 190.6^2}{4.600}\mathrm{Pa} \cdot \mathrm{m}^6 \cdot \mathrm{Mmol}^{-2} = 230299\mathrm{Pa} \cdot \mathrm{m}^6 \cdot \mathrm{Mmol}^{-2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} = \frac{8.314 \times 190.6}{8 \times 4.600}\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{Mmol}^{-1} = 43.06\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{Mmol}^{-1}$$

   然后直接带入方程:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{8.314 \cdot 166.7}{619 - 43.06} - \frac{230299}{619^2}\mathrm{Mpa} = 1.805\mathrm{Mpa}$$

2. 使用 R-K Eq. 先计算 a、b:

$$a = 0.42748\frac{R^2T_c^{2.5}}{p_c} = 0.42748 \times \frac{8.314^2 \times 190.6^{2.5}}{4.600}\mathrm{Pa{\cdot}K^{0.5}{\cdot}m^6{\cdot}Mmol^{-2}} = 3221701\mathrm{Pa{\cdot}K^{0.5}{\cdot}m^6{\cdot}Mmol^{-2}}$$

$$b = 0.08664 \times \frac{RT_c}{p_c} = 0.08664 \times \frac{8.314 \times 190.6}{4.600}\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{Mmol}^{-1} = 29.84\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{Mmol}^{-1}$$

   然后直接带入方程:

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} = \frac{8.314 \cdot 166.7}{619 - 29.84} - \frac{3221701}{166.7^{0.5} \times 619(619 + 29.84)}\mathrm{MPa} \\ &= 1.731\mathrm{MPa} \end{aligned}$$

2　2022 年 3 月 30 日　多云 *

Question 7

试用下列方法计算 510K、2.5MPa 下正丁烷的摩尔体积。已知实验值为 1.4807m^3·kmol^{-1}。(1) 用理想气体方程；(2) 用普遍化第二维里系数关联。已知正丁烷的临界参数：$T_c = 425.2$K、$p_c = 3.8$MPa、$\omega = 0.193$

Answer 7

1. 直接带入计算呗：

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 510}{2.5}\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{Mmol}^{-1} = 1696.0\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{Mmol}^{-1} = 1.6960\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{kmol}^{-1}$$

2. 此时对比状态：

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{510}{425.2} = 1.198$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{2.5}{3.8} = 0.66$$

然后根据 Pitzer 的关系式：

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{1.198^{1.6}} = -0.233$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{1.198^{4.2}} = 0.0555$$

对比第二 Virial 系数为：

$$\widehat{B} = \frac{Bp_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 = -0.233 + 0.193 \times 0.0555 = -0.222$$

压缩因子：

$$Z = 1 + \widehat{B} \cdot \frac{p_r}{T_r} = 1 - 0.222 \cdot \frac{0.66}{1.198} = 0.877$$

既得到：

$$V_m = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.877 \times 8.314 \times 510}{2.5}\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{Mmol}^{-1} = 1487.4\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{Mmol}^{-1} = 1.4874\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{kmol}^{-1}$$

Question 8

试计算含有 30%（摩尔分数）氮气（1）和 70%（摩尔分数）正丁烷（2）气体混合物 7g, 在 188°C、6.888MPa 条件下的体积。已知 B_{11}=14cm^3·mol^{-1}，B_{22}=−265cm^3·mol^{-1}，B_{12}=−9.5cm^3·mol^{-1}。

Answer 8

第二 Virial 系数算为:

$$\begin{aligned} B = y_1^2 B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2^2B_{22} &= 0.3^2 \times 14 + 2 \times 0.3 \times 0.7 \times (-9.5) + 0.7^2 \times (-265)\mathrm{cm}^3 \times \mathrm{mol}^{-1} \\ &= -132.6\mathrm{cm}^3 \times \mathrm{mol}^{-1} \end{aligned}$$

压缩因子为:

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} = 1 + \frac{-132.6 \times 6.88}{8.314 \times (273.15 + 188)} = 0.762$$

既得到:

$$V_m = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.762 \times 8.314 \times (273.15 + 188)}{6.888}\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{Mmol}^{-1} = 424.1\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$$

又根据 Amagat 分体积定律可得气体混合物的物质的量为:

$$n = \frac{7}{28 \times 0.3 + 58 \times 0.7}\mathrm{mol} = 0.1429\mathrm{mol}$$

则气体体积为:

$$V = nV_m = 424.1 \times 0.1429\mathrm{cm}^3 = 60.60\mathrm{cm}^3$$

Question 9

某企业需要等摩尔氮气 (1) 和甲烷 (2) 的混合 4.5kg，为了减少运输成本，需要将该气体在等温下从 0.10133MPa、−17.78°C 压缩到 5.0665MPa。试用普遍化第二维里系数关系式计算压缩前后的气体体积比。(取 $k_{ij} = 0$)

- 已知N_2 的临界数据为：$T_{c_1} = 126.2\mathrm{K}$, $p_{c_1} = 3.394\mathrm{MPa}$, ω_1=0.040,Z_{c_1}=0.290, V_{c_1}=89.5cm^3·mol^{-1};
- 已知CH_4 的临界数据为：$T_{c_2} = 190.6\mathrm{K}$, $p_{c_2} = 4.600\mathrm{MPa}$, ω_2=0.008,Z_{c_2}=0.288, V_{c_2}=99cm^3·mol^{-1}。

Answer 9

首先要计算各对比状态:

- 对比温度：$T = 273.15 - 17.78\mathrm{K} = 255.37\mathrm{K}$

$$T_{r_1} = T_{r\mathrm{N_2}} = \frac{T}{T_{c_1}} = \frac{255.37}{126.2} = 2.023$$

$$T_{r_2} = T_{r\mathrm{CH_4}} = \frac{T}{T_{c_2}} = \frac{255.37}{190.6} = 1.340$$

- 对比压力：
  - 压缩前：

$$p_{r_{11}} = p_{r_{1,N_2}} = \frac{p_1}{p_{c_1}} = \frac{0.10133}{3.394} = 0.02986$$

$$p_{r_{12}} = p_{r_{1,CH_4}} = \frac{p_1}{p_{c_2}} = \frac{0.10133}{4.6} = 0.02203$$

  - 压缩后：

$$p_{r_{2,N_2}} = \frac{p_2}{p_{c_1}} = \frac{5.0665}{3.394} = 1.493$$

$$p_{r_{2,CH_4}} = \frac{p_2}{p_{c_2}} = \frac{5.0665}{4.6} = 1.101$$

根据普遍化第二 Virial 系数关系式：

- 压缩前：

$$\begin{aligned}
\frac{V_{11}}{V_{12}} = \frac{V_{1,N_2}}{V_{1,CH_4}} &= \frac{1+\left[\left(0.083+\frac{0.422}{T_{r_1}^{1.6}}\right)+\omega_1\times\left(0.139-\frac{0.172}{T_{r_1}^{4.2}}\right)\right]\frac{p_{r_{11}}}{T_{r_1}}}{1+\left[\left(0.083+\frac{0.422}{T_{r_1}^{1.6}}\right)+\omega_2\times\left(0.139-\frac{0.172}{T_{r_1}^{4.2}}\right)\right]\frac{p_{r_{12}}}{T_{r_1}}} \\
&= \frac{\left[\left(0.083+\frac{0.422}{T_{r_1}^{1.6}}\right)+\omega_1\times\left(0.139-\frac{0.172}{T_{r_1}^{4.2}}\right)\right]p_{r_{11}}+T_{r_1}}{\left[\left(0.083+\frac{0.422}{T_{r_1}^{1.6}}\right)+\omega_2\times\left(0.139-\frac{0.172}{T_{r_1}^{4.2}}\right)\right]p_{r_{12}}+T_{r_1}} \\
&= \frac{\left[\left(0.083+\frac{0.422}{2.023^{1.6}}\right)+0.040\times\left(0.139-\frac{0.172}{2.023^{4.2}}\right)\right]\times 0.02986+2.023}{\left[\left(0.083+\frac{0.422}{2.023^{1.6}}\right)+0.008\times\left(0.139-\frac{0.172}{2.023^{4.2}}\right)\right]\times 0.02203+2.023} = 1.001
\end{aligned}$$

- 压缩后，同理如：

$$\begin{aligned}
\frac{V_{21}}{V_{22}} = \frac{V_{2,N_2}}{V_{2,CH_4}} &= \frac{\left[\left(0.083+\frac{0.422}{T_{r_2}^{1.6}}\right)+\omega_1\times\left(0.139-\frac{0.172}{T_{r_2}^{4.2}}\right)\right]p_{r_{21}}+T_{r_2}}{\left[\left(0.083+\frac{0.422}{T_{r_2}^{1.6}}\right)+\omega_2\times\left(0.139-\frac{0.172}{T_{r_2}^{4.2}}\right)\right]p_{r_{22}}+T_{r_2}} \\
&= \frac{\left[\left(0.083+\frac{0.422}{1.340^{1.6}}\right)+0.040\times\left(0.139-\frac{0.172}{1.340^{4.2}}\right)\right]\times 1.493+1.340}{\left[\left(0.083+\frac{0.422}{1.340^{1.6}}\right)+0.008\times\left(0.139-\frac{0.172}{1.340^{4.2}}\right)\right]\times 1.101+1.340} = 1.082
\end{aligned}$$

Tip 1

以上解题过程中是按照纯气体进行考虑的，实际上在题目一开始说明了其并非纯气体，而是纯气体混合，这里面需要考虑气体混合的影响，因此上面计算结果是欠妥的。

由于等摩尔，所以 $n_{N_2}=n_{CH_4}$ 解得：$n_{N_2}=n_{CH_4}=102\text{mol}$，此外，还可以得知 $y_1=y_2=0.5$，整个过程是等温变化，因此温度 $T=-17.78+273.15\ \text{K}=255.37\text{K}$

$$T_{r_1}=\frac{T}{T_{c_1}}=\frac{255.37}{126.2}=2.024$$

$$T_{r_2}=\frac{T}{T_{c_2}}=\frac{255.37}{190.6}=1.340$$

$$T_{c_{12}}=T_{c_{21}}=(T_{c_1}\cdot T_{c_2})^{0.5}(1-k_{ij})=(T_{c_1}\cdot T_{c_2})^{0.5}=(126.2\cdot 190.6)^{0.5}\ \text{K}=155.1\text{K}$$

$$T_{r_{12}}=T_{r_{21}}=\frac{T}{T_{c_{12}}}=\frac{255.37}{155.1}=1.646$$

对于偏心因子：

$$\omega_{12}=\omega_{21}=\frac{\omega_1+\omega_2}{2}=\frac{0.040+0.008}{2}=0.024$$

对于压缩因子：

$$Z_{c_{12}}=Z_{c_{21}}=\frac{Z_{c_1}+Z_{c_2}}{2}=\frac{0.290+0.288}{2}=0.289$$

对于体积[a]：

$$V_{c_{12}}=V_{c_{21}}=\left(\frac{V_{c_1}^{1/3}+V_{c_2}^{1/3}}{2}\right)^3=\left(\frac{89.5^{1/3}+99^{1/3}}{2}\right)^3\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}=94.17\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

对于压力：

$$p_{c_{12}}=p_{c_{21}}=\frac{Z_{c_{12}}RT_{c_{12}}}{V_{c_{12}}}=\frac{0.289\times 8.314\times 155.1}{94.17}\text{MPa}=3.957\text{MPa}$$

由于温度是恒定的，Virial 系数为：

$$B_{11}^0=0.083-\frac{0.422}{T_r^{1.6}}=0.083-\frac{0.422}{2.024^{1.6}}=-0.05358$$

$$B_{11}^1=0.139-\frac{0.172}{T_r^{4.2}}=0.139-\frac{0.172}{2.024^{4.2}}=0.1171$$

$$\widehat{B}_{11}=B_{11}^0+\omega_1 B_{11}^1=-0.05358+0.040\times 0.1171=-0.04890$$

$$B_{22}^0=0.083-\frac{0.422}{T_r^{1.6}}=0.083-\frac{0.422}{1.340^{1.6}}=-0.1812$$

$$B_{22}^1=0.139-\frac{0.172}{T_r^{4.2}}=0.139-\frac{0.172}{1.340^{4.2}}=0.08696$$

$$\widehat{B}_{22}=B_{22}^0+\omega_1 B_{11}^1=-0.1812+0.008\times 0.08696=-0.1805$$

$$B_{12}^0=B_{21}^0=0.083-\frac{0.422}{T_r^{1.6}}=0.083-\frac{0.422}{1.646^{1.6}}=-0.1071$$

$$B_{12}^1=B_{21}^1=0.139-\frac{0.172}{T_r^{4.2}}=0.139-\frac{0.172}{1.646^{4.2}}=0.01556$$

$$\widehat{B}_{12}=\widehat{B}_{21}=B_{12}^0+\omega_{12}B_{12}^1=-0.1071+0.024\times 0.01556=-0.1067$$

这样就可以得到：

$$B_{11}=\frac{RT_{c_1}\widehat{B}_{11}}{p_{c_1}}=\frac{-0.04890\times 8.314\times 126.2}{3.394}\ \mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}=-15.12\mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}$$

$$B_{12}=B_{21}=\frac{RT_{c_{12}}\widehat{B}_{12}}{p_{c_{12}}}=\frac{-0.1067\times 8.314\times 155.1}{3.957}\ \mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}=-34.78\mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}$$

$$B_{22}=\frac{RT_{c_2}\widehat{B}_2}{p_{c_2}}=\frac{0.1805\times 8.314\times 190.6}{4.600}\ \mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}=-62.18\mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}$$

然后根据混合第二 Virial 系数的求法：

$$\begin{aligned}B&=y_1^2B_{11}+2y_1y_2B_{12}+y_2^2B_{22}\\&=0.5^2\times(-15.12)+2\times 0.5\times 0.5\times(-34.78)+0.5^2\times(-62.18)\ \mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}\\&=-36.72\mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}\end{aligned}$$

1. 压缩前：

$$Z_1=1+\frac{Bp_1}{RT}=1+\frac{-36.72\times 0.10133}{8.314\times 255.37}=0.9982$$

2. 压缩后：

$$Z_2=1+\frac{Bp_2}{RT}=1+\frac{-36.72\times 5.0665}{8.314\times 255.37}=0.9124$$

由于物质的量没有改变，体积比即为：

$$\frac{V_1}{V_2}=\frac{V_{m_1}}{V_{m_2}}=\frac{\dfrac{Z_1RT}{p_1}}{\dfrac{Z_2RT}{p_2}}=\frac{Z_1p_2}{Z_2p_1}=\frac{0.9982\times 5.0665}{0.9124\times 0.10133}=54.70$$

[a]指摩尔体积

Question 10

容积 $1\mathrm{m}^3$ 的贮气罐，其安全工作压力为 100 atm，内装甲烷 100 kg，问 □ 当夏天来临，如果当地最高温度为 40°C 时，则气罐是否会爆炸？（用 RK 方程计算）

已知CH_4 的临界数据为：$T_c=190.6\mathrm{K}$, $p_c=4.600\mathrm{MPa}$, ω=0.008,Z_c=0.288, V_c=99cm^3·mol^{-1}。

Answer 10

即算出此时压力，与其安全工作压力相比较即可，下面通过 R-K 方程进行计算，首先计算出 a、b：

$$a=0.42748\frac{R^2T_c^{2.5}}{p_c}=0.42748\frac{8.314^2\times 190.6^{2.5}}{4.600}\mathrm{Pa\cdot K^{0.5}\cdot m^6\cdot Mmol^{-2}}=3221701\mathrm{Pa\cdot K^{0.5}\cdot m^6\cdot Mmol^{-2}}$$

$$b=0.08664\times\frac{RT_c}{p_c}=0.08664\times\frac{8.314\times 190.6}{4.600}\mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}=29.84\mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}$$

甲烷的摩尔体积为：

$$V_m = \frac{1\times 10^6}{\frac{100\times 10^3}{16}} \mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}} = 160\mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{0.5}V_m(V_m+b)} = \frac{8.314\cdot(273.15+40)}{160-29.84} - \frac{3221701}{(273.15+40)^{0.5}\times 160(160+29.84)}\mathrm{MPa}$$
$$= 14.01\mathrm{MPa} = 140.1\mathrm{atm} > 100\mathrm{atm}$$

必然发生爆炸啊。

Question 11

乙烷是重要的化工原料，也可以作为冷冻剂。现装满 290K、2.48 MPa 乙烷蒸气的钢瓶，不小心接近火源被加热至 478K，而钢瓶的安全工作压力为 4.5MPa，问钢瓶是否会发生爆炸?（用（1）RK 方程；（2）普遍化第二维里系数计算）已知C_2H_6 的临界数据为：$T_c = 305.4\mathrm{K}, p_c = 4.884\mathrm{MPa}$, ω=0.098,Z_c=0.285, V_c=148$\mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$。

Answer 11

还是算出此时压力，与其安全工作压力相比较。但是需要先计算摩尔体积，下面先计算摩尔体积：

对比状态：

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{290}{305.4} = 0.9496$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{2.48}{4.884} = 0.5078$$

Virial 系数：

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{0.9496^{1.6}} = -0.3754$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{0.9496^{4.2}} = -0.07473$$

$$\widehat{B} = B^0 + \omega B^1 = -0.3754 - 0.098\times 0.07473 = -0.3827$$

压缩因子：

$$Z = 1 + \widehat{B}\frac{p_r}{T_r} = 1 - 0.3827\frac{0.5078}{0.9496} = 0.795$$

摩尔体积即为：

$$V_m = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.795\times 8.314\times 290}{2.48}\mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}} = 772.9\mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$$

1. 下面通过 R-K 方程进行计算，首先计算出 a、b：

$$a = 0.42748\frac{R^2T_c^{2.5}}{p_c} = 0.42748\frac{8.314^2\times 305.4^{2.5}}{4.884}\mathrm{Pa\cdot K^{0.5}\cdot m^6\cdot Mmol^{-2}} = 9861268\mathrm{Pa\cdot K^{0.5}\cdot m^6\cdot Mmol^{-2}}$$

$$b = 0.08664\times\frac{RT_c}{p_c} = 0.08664\times\frac{8.314\times 305.4}{4.884}\mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}} = 45.04\mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}}$$

根据

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{0.5}V_m(V_m + b)} = \frac{8.314 \cdot (273.15 + 40)}{772.9 - 45.04} - \frac{9861268}{478^{0.5} \times 772.9(772.9 + 45.04)}\text{MPa}$$
$$= 4.746\text{MPa} > 4.5\text{MPa}$$

这是会发生爆炸的。

2. 用普遍化第二 Virial 系数法计算:

对比状态:

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{478}{305.4} = 1.565$$

Virial 系数:

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{1.565^{1.6}} = -0.1231$$
$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{1.565^{4.2}} = -0.1128$$
$$\widehat{B} = \frac{Bp_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 = -0.1231 - 0.098 \times 0.1128 = -0.1342$$

这样解出:

$$B = \frac{-0.1342 \times 8.314 \times 305.4}{4.884}\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -69.78\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

那么此时压力为:

$$p = \frac{RT}{V_m - B} = \frac{8.314 \times 478}{772.9 + 69.78}\text{MPa} = 4.716\text{MPa} > 4.5\text{MPa}$$

也是会发生爆炸的。

所以，不管怎么说，肯定会爆炸。

Question 12

一个 0.5m^3 压力容器，其极限压力为 2.75 MPa，若许用压力为极限压力的一半，试用普遍化第二维里系数法计算该容器在 130°C 时，最多能装入多少丙烷?

已知C_3H_8 的临界数据为：$T_c = 369.8\text{K}$, $p_c = 4.246\text{MPa}$, ω=0.152,Z_c=0.281, V_c=203cm^3·mol^{-1}。

Answer 12

许用压力为极限压力之一半，就是 $p = 0.5 \times 2.75\text{MPa} = 1.375\text{MPa}$，计算此时能装入多少甲烷。

对比状态:

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{(273.15 + 130)}{369.8} = 1.090$$
$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{1.375}{4.246} = 0.3238$$

Virial 系数:

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{1.090^{1.6}} = -0.2846$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{1.090^{4.2}} = 0.01923$$

$$\widehat{B} = B^0 + \omega B^1 = -0.2846 + 0.152 \times 0.01923 = -0.2817$$

压缩因子:

$$Z = 1 + \widehat{B}\frac{p_r}{T_r} = 1 - 0.2817\frac{0.3238}{1.090} = 0.916$$

摩尔体积即为:

$$V_m = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.916 \times 8.314 \times (273.15 + 130)}{1.375}\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1} = 2232\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$$

此时可以装入丙烷的物质的量为:

$$n = \frac{0.5 \times 10^6}{2232}\mathrm{mol} = 224\mathrm{mol}$$

即可以装入 224mol 的丙烷

3 2022 年 4 月 07 日 晴 *

Question 13

物质的体积膨胀系数 β 和等温压缩系数 κ 的定义分别为:

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3.1}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{3.2}$$

试导出服从 van der Waals 状态方程的 β 和 κ 的表达式。

Answer 13

根据 van der Waals 方程:

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

对于摩尔体积[a]，上式均以隐式给出。若直接对其求偏导，较为复杂。

恒温 T 条件下 p 对于 V 求偏导:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

恒体积 V 条件下 p 对于 T 求偏导:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

因此，根据反函数定理，有:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} = \frac{V-b}{R}$$

根据循环关系式:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$$

这样一来就有:

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V} = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}{V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \frac{RV^2(V-b)^2}{RTV^3-2a(V-b)^2}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3-2a(V-b)^2}$$

□

[a]本题中体积 V 一律指摩尔体积 V_m

Question 14

试推导以下方程:

1. $$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{3.3}$$

2. $$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3.4}$$

3. $$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3.5}$$

4. $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{3.6}$$

5. $$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \tag{3.7}$$

6. $$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \tag{3.8}$$

7. $$\mathrm{d}S = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p \tag{3.9}$$

8. $$\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V \tag{3.10}$$

9. $$\mathrm{d}U = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]_T \mathrm{d}V \tag{3.11}$$

10.
$$\mathrm{d}H = C_p\mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p \tag{3.12}$$

Answer 14

1. 式 (3.3) 的推导如下：该式为 Maxwell 关系式，由热力学基本关系式[a]：

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$$

在两边同时对 T 求偏导，就有：

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)$$

然后在恒温 T 条件下，再对 V 求偏导：

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

同理，有：

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V\partial T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

由于对于宏观体系，体系的状态函数是连续可微函数，所以，求导次序可以互换，那么：

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V\partial T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

这就是所要证明的式子。

2. 式 (3.4) 也是 Maxwell 关系式，如式 (3.3) 推导过程类似。
3. 式 (3.5) 的推导如下：首先由热力学基本方程式：

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

两边同时在恒温 T 条件下，对 p 求偏导，得到：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

根据热力学基本关系式 (3.4)，上式可化为：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

就是所要证明的式子。

4. 式 (3.6) 的推导如下：首先由热力学基本方程式：

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

两边同时在恒温 T 条件下，对 V 求偏导，如上小题，利用式 (3.3) 得到：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

就是所要证明的式子。

5. 式 (3.7) 的推导如下：由恒压热容 C_p 的定义式：

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{3.13}$$

再利用式 (3.5)，得到[b]：

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right)_T\right)_p \\ = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p\end{aligned}$$

即所要证明的式子。

6. 式 (3.8) 的推导如下：首先由热力学基本方程式：

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

两边同时在恒体积 V 条件下，对 T 求偏导, 结合恒容热容的定义式

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{3.14}$$

得到：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{3.15}$$

将熵函数 S 视作温度和体积的函数 $S = S(T, V)$，则全微分式为：

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

结合式 (3.15) 和式 (3.3) 可得：

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = \frac{1}{T}C_V\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V$$

这就是所要证明的式子。

7. 式 (3.9) 的推导如下：由热力学基本方程式：

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

两边同时在恒压 p 条件下，对 T 求偏导, 结合恒压热容的定义式 (3.13)，得到：

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

这次将熵函数 S 视作温度和压力的函数 $S = S(T, p)$，则全微分式为：

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p$$

因此得证。

8. 式 (3.10) 的推导如下：将内能 U 看做温度 T 和体积 V 的函数 $U = U(T, V)$，根据恒压热容 C_V 的定义式 (3.14), 以及式 (3.6)，全微分式可变换为：

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V$$

这正是所要证明的式子。

9. 在式 (3.10) 中取恒温即可得到式 (3.11)。

10. 式 (3.12) 的推导如下：将焓 H 看做温度 T 和体积 p 的函数 $H = H(T, p)$，根据恒压热容 C_p 的定义式 (3.13), 以及式 (3.5)，全微分式可变换为：

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = C_p\mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p$$

这就是所要证明的式子。

证毕。 □

[a]这里用 F 作为 Helmholtz 自由能的符号，在统计力学常用，用于区别元功 A。在这里，F 不出现在公式里，所以也采用中这样的符号（主要老师用这个符号）。

[b]实际上这里的偏导交换顺序略有瑕疵，但是因为导函数均为宏观状态函数，这一步是正确的。

Question 15

设氯在 27°C、0.1MPa 下的焓、熵值为零。试求 227°C、10MPa 下氯的焓、熵值。已知氯的临界参数和偏心因子分别为：T_c=417K，p_c=7.701MPa，ω=0.073，氯在理想气体状态下的定压摩尔热容为：

$$C_p^{\mathrm{ig}} = 31.696 + 10.144 \times 10^{-3}T - 4.038 \times 10^{-6}T^2 \quad \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

Answer 15

设计以下热力学过程：

$$
\begin{tikzcd}
\boxed{\begin{array}{c}300.15\ \mathrm{K}\\ 0.1\mathrm{MPa}\end{array}} \arrow[r, "\Delta S \quad \Delta H"] \arrow[d, "H_1^R\ S_1^R"] & \boxed{\begin{array}{c}500.15\ \mathrm{K}\\ 10\ \mathrm{MPa}\end{array}} \\
\boxed{\begin{array}{c}300.15\ \mathrm{K}\\ 0.1\mathrm{MPa}\end{array}} \arrow[r, "\Delta S^{\mathrm{ig}} \quad \Delta H^{\mathrm{ig}}"] & \boxed{\begin{array}{c}500.15\ \mathrm{K}\\ 10\ \mathrm{MPa}\end{array}} \arrow[u, "H_2^R\ S_2^R"']
\end{tikzcd}
$$

$T_1 = 27 + 273.15\ \mathrm{K} = 300.15\mathrm{K}$,$T_2 = 227 + 273.15\ \mathrm{K} = 500.15\mathrm{K}$，先根据数据计算对比状态：

$$T_{r1} = \frac{T_1}{T_c} = \frac{300.15}{417} = 0.720$$

$$p_{r1} = \frac{p_1}{p_c} = \frac{0.1}{7.701} = 0.0130$$

$$T_{r2} = \frac{T_2}{T_c} = \frac{500.15}{417} = 1.199$$

$$p_{r2} = \frac{p_2}{p_c} = \frac{10}{7.701} = 1.299$$

这里利用普遍化第二 Virial 系数法进行计算，首先计算 Virial 系数：

$$B^0(T_r = 0.720) = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{0.720^{1.6}} = -0.631$$

$$B^1(T_r = 0.720) = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{0.720^{4.2}} = 0.0544$$

$$B^0(T_r = 1.199) = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{1.199^{1.6}} = -0.233$$

$$B^1(T_r = 1.199) = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{1.199^{4.2}} = 0.0587$$

求导都可知：

$$\frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}T_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}}, \quad \frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}T_r}(T_r = 0.720) = \frac{0.675}{0.720^{2.6}} = 1.59, \quad \frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}T_r}(T_r = 1.199) = \frac{0.675}{1.199^{2.6}} = 0.421$$

$$\frac{\mathrm{d}B^1}{\mathrm{d}T_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}}, \quad \frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}T_r}(T_r = 0.720) = \frac{0.722}{0.720^{5.2}} = 3.98, \quad \frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}T_r}(T_r = 1.199) = \frac{0.722}{1.199^{5.2}} = 0.281$$

这样直接带入公式即可：

$$
\begin{aligned}
\frac{H_1^R}{RT} &= p_r\left(\frac{B^0}{T_r}-\frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}T_r}+\omega\left(\frac{B^1}{T_r}-\frac{\mathrm{d}B^1}{\mathrm{d}T_r}\right)\right)\\
&= 0.0130\left(\frac{-0.631}{0.720}-1.59+0.073\left(\frac{0.0544}{0.720}-3.98\right)\right)\\
&= -0.358\\
\frac{S_1^R}{R} &= -p_r\left(\frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}R}+\omega\frac{\mathrm{d}B^1}{\mathrm{d}T_r}\right)\\
&= -0.0130(1.59+0.073\times 3.98)\\
&= -0.0244
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{H_2^R}{RT} &= p_r\left(\frac{B^0}{T_r}-\frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}T_r}+\omega\left(\frac{B^1}{T_r}-\frac{\mathrm{d}B^1}{\mathrm{d}T_r}\right)\right)\\
&= 1.299\left(\frac{-0.233}{1.199}-0.421+0.073\left(\frac{0.0587}{1.199}-0.281\right)\right)\\
&= -0.821\\
\frac{S_2^R}{R} &= -p_r\left(\frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}R}+\omega\frac{\mathrm{d}B^1}{\mathrm{d}T_r}\right)\\
&= -1.299(0.421+0.073\times 0.281)\\
&= -0.574
\end{aligned}
$$

这样一来，移项即可求得：

$$H_1^R = -89.3\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\quad S_1^R = 0.203\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

$$H_2^R = -3415\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\quad S_2^R = -4.768\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

对于理想气体的变温变压过程，根据化学热力学中的公式可知：

$$
\begin{aligned}
\Delta H^{\mathrm{ig}} &= \int_{T_1}^{T_2} C_p^{\mathrm{ig}}\mathrm{d}T = \int_{300.15}^{500.15}(31.696+10.144\times 10^{-3}T-4.038\times 10^{-6}T^2)\mathrm{d}T = 7019\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\\
\Delta S^{\mathrm{ig}} &= \int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p^{\mathrm{ig}}}{T}\mathrm{d}T + R\ln\frac{p_1}{p_2} = \int_{300.15}^{500.15}\frac{31.696+10.144\times 10^{-3}T-4.038\times 10^{-6}T^2}{T}\mathrm{d}T + 8.314\ln\frac{0.1}{10}\\
&= -20.4\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}
\end{aligned}
$$

综上，整个过程的焓、熵变化为：

$$\Delta H = -H_1^R + \Delta H^{\mathrm{ig}} + H_2^R = 89.3+7019-3415\ \mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1} = 3693.3\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -S_1^R + \Delta S^{\mathrm{ig}} + S_2^R = -0.203-20.4-4.768\ \mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1} = -25.071\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$$

Question 16

试采用 RK 方程计算在 227°C、5MPa 下的气相正丁烷的剩余焓和剩余熵。正丁烷的临界参数和偏心因子分别为：T_c=425.2K，p_c=3.800MPa，ω=0.193

Answer 16

$T = 227 + 273.15\ \mathrm{K} = 500.15\mathrm{K}$, 利用 R-K 方程，先计算物性常数：

$$a = 0.42748\frac{R^2T_c^{2.5}}{p_c} = 0.42748\frac{8.314^2\times 425.2^{2.5}}{3.800}\mathrm{Pa\cdot K^{0.5}\cdot m^6\cdot Mmol^{-2}} = 29.0\mathrm{Pa\cdot K^{0.5}\cdot m^6\cdot mol^{-2}}$$

$$b = 0.08664\times\frac{RT_c}{p_c} = 0.08664\times\frac{8.314\times 425.2}{3.800}\mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}} = 8.06\times 10^{-5}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

然后列出 R-K 方程：

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \tag{3.16}$$

然后利用计算机解之[a]，得到：

$$V_m = 0.000570\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

然后带入公式即可求出：

$$\begin{aligned}
H^R &= pV_m - RT - \frac{3a}{2T^{0.5}b}\ln\left(1+\frac{b}{V_m}\right)\\
&= 5\times 10^6\times 0.000570 - 8.314\times 500.15 - \frac{3\times 29.0}{2\times 500.15^{0.5}\times 8.06\times 10^{-5}}\ln\left(1+\frac{8.06\times 10^{-5}}{0.000570}\right)\\
&= -4500\mathrm{J\cdot mol^{-1}}\\
S^R &= R\ln(V_m-b) - R\ln\frac{RT}{p} - \frac{a}{2T^{1.5}b}\ln\left(1+\frac{b}{V_m}\right)\\
&= 8.314\ln(0.000570-8.06\times 10^{-5}) - 8.314\ln\frac{8.314\times 500.15}{5\times 10^6}\\
&\quad - \frac{29.0}{2\times 500.15^{1.5}\times 8.06\times 10^{-5}}\ln\left(1+\frac{8.06\times 10^{-5}}{0.000570}\right) = -6.54\mathrm{mol^{-1}\cdot K^{-1}}
\end{aligned}$$

[a] 利用 Patrick Barrie's program for solving cubic equations of state，具体网址在http://www.mathaddict.net/realgas4.htm

Question 17

假设 125°C、10MPa 下的丙烯服从 R-K 状态方程，试运用 R-K 方程求算该状态下的丙烯的剩余焓与剩余熵。该状态下的丙烯的 $V_m = 1.42\times 10^{-4}\mathrm{m^3\cdot mol}$，丙烯的临界参数和偏心因子分别为：$T_c$=3650K，$p_c$=4.620MPa，$\omega$=0.193

Answer 17

$T=125+273.15\text{ K}=398.15\text{K}$ 利用 R-K 方程，还是先计算物性常数：

$$a=0.42748\frac{R^2T_c^{2.5}}{p_c}=0.42748\frac{8.314^2\times 365.0^{2.5}}{4.620}\text{Pa}\cdot\text{K}^{0.5}\cdot\text{m}^6\cdot\text{Mmol}^{-2}=16.28\text{Pa}\cdot\text{K}^{0.5}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$$

$$b=0.08664\times\frac{RT_c}{p_c}=0.08664\times\frac{8.314\times 365.0}{4.620}\text{m}^3\cdot\text{Mmol}^{-1}=5.691\times10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

如上题，同样得到：

$$V_m=0.0001360\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

然后带入公式即可求出：

$$\begin{aligned}H^R&=pV_m-RT-\frac{3a}{2T^{0.5}b}\ln\left(1+\frac{b}{V_m}\right)\\&=10\times10^6\times0.0001360-8.314\times398.15-\frac{3\times16.28}{2\times398.15^{0.5}\times5.691\times10^{-5}}\ln\left(1+\frac{5.691\times10^{-5}}{0.0001360}\right)\\&=-9468\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}S^R&=R\ln\left(V_m-b\right)-R\ln\frac{RT}{p}-\frac{a}{2T^{1.5}b}\ln\left(1+\frac{b}{V_m}\right)\\&=8.314\ln\left(0.0001360-5.691\times10^{-5}\right)-8.314\times\ln\frac{8.06\times10^{-5}\times398.15}{10\times10^6}\\&\qquad-\frac{16.28}{2\times398.15^{1.5}\times5.691\times10^{-5}}\ln\left(1+\frac{5.691\times10^{-5}}{0.0001360}\right)=-18.20\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

4　2022 年 4 月 14 日　晴 *

本次作业的第一题是上一次作业的倒数第二题，剩下两题解答如下：

Question 18

试用普遍化方法计算二氧化碳在 473.2K、30MPa 下的焓与熵。二氧化碳的临界参数和偏心因子分别为：$T_c = 304.2\mathrm{K}, p_c = 7.376\mathrm{MPa}, \omega = 0.225$。已知在相同条件下，二氧化碳处于理想状态的焓为 $8377\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$，熵为 $-25.86\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$。

Answer 18

先根据数据计算对比状态：

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{473.2}{304.2} = 1.556$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{30}{7.376} = 4.067$$

然后计算 Virial 系数：

$$B^0(T_r = 1.556) = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{1.556^{1.6}} = -0.125$$

$$B^1(T_r = 1.556) = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{1.556^{4.2}} = 0.112$$

求导可知：

$$\frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}T_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}}, \quad \frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}T_r}(T_r = 1.556) = \frac{0.675}{1.556^{2.6}} = 0.214$$

$$\frac{\mathrm{d}B^1}{\mathrm{d}T_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}}, \quad \frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}T_r}(T_r = 1.556) = \frac{0.722}{1.556^{5.2}} = 0.0725$$

这样直接带入公式即可：

$$\begin{aligned}
\frac{H^R}{RT} &= p_r\left(\frac{B^0}{T_r} - \frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}T_r} + \omega\left(\frac{B^1}{T_r} - \frac{\mathrm{d}B^1}{\mathrm{d}T_r}\right)\right) \\
&= 4.067\left(\frac{-0.125}{1.556} - 0.214 + 0.225\left(\frac{0.112}{1.556} - 0.0725\right)\right) \\
&= -1.197
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\frac{S^R}{R} &= -p_r\left(\frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}R}+\omega\frac{\mathrm{d}B^1}{\mathrm{d}T_r}\right)\\
&= -4.067(0.214+0.225\times 0.0725)\\
&= -0.9367
\end{aligned}
$$

这样就可以得到：

$$
\begin{aligned}
H(473.2\mathrm{K},30\mathrm{MPa}) &= H^R + H^{\mathrm{ig}}(473.2\mathrm{K},30\mathrm{MPa})\\
&= -1.197\times 8.314\times 473.2+8377\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}\\
&= 3668\mathrm{J\cdot mol^{-1}}\\
S(473.2\mathrm{K},30\mathrm{MPa}) &= S^R + S^{\mathrm{ig}}(473.2\mathrm{K},30\mathrm{MPa})\\
&= -0.9367\times 8.314-25.86\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\\
&= -33.65\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}
\end{aligned}
$$

Question 19

试用普遍化第二维里系数法计算丙烷气体在 378K、0.507MPa 下的剩余焓。已知丙烷的临界常数：$T_c = 369.8\mathrm{K}, p_c = 4.246\mathrm{MPa}, \omega = 0.152$。

Answer 19

先根据数据计算对比状态：

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{378}{369.8} = 1.02$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{0.507}{4.246} = 0.119$$

然后计算 Virial 系数：

$$B^0(T_r = 1.02) = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{1.02^{1.6}} = -0.326$$

$$B^1(T_r = 1.02) = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{1.02^{4.2}} = -0.0162$$

求导可得：

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}T_r} &= \frac{0.675}{T_r^{2.6}}, \quad \frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}T_r}(T_r = 1.02) = \frac{0.675}{1.02^{2.6}} = 0.641\\
\frac{\mathrm{d}B^1}{\mathrm{d}T_r} &= \frac{0.722}{T_r^{5.2}}, \quad \frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}T_r}(T_r = 1.02) = \frac{0.722}{1.02^{5.2}} = 0.651
\end{aligned}
$$

这样直接带入公式即可：

$$
\begin{aligned}
\frac{H^R}{RT} &= p_r\left(\frac{B^0}{T_r} - \frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}T_r} + \omega\left(\frac{B^1}{T_r} - \frac{\mathrm{d}B^1}{\mathrm{d}T_r}\right)\right) \\
&= 0.119\left(\frac{-0.326}{1.02} - 0.641 + 0.152\left(\frac{-0.0162}{1.02} - 0.651\right)\right) \\
&= -0.126 \\
\frac{S^R}{R} &= -p_r\left(\frac{\mathrm{d}B^0}{\mathrm{d}R} + \omega\frac{\mathrm{d}B^1}{\mathrm{d}T_r}\right) \\
&= -0.119(0.641 + 0.152 \times 0.651) \\
&= -0.0881
\end{aligned}
$$

这样就得到：

$$
H^R = -397\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}, \quad S^R = 0.732\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}
$$

5 2022 年 4 月 21 日 晴[†]

Question 20

某容器内的液态水和蒸汽在 1MPa 下处于平衡状态，质量为 1kg。假如容器内液体和蒸汽各占一半体积，试求容器内的液态水和蒸汽的总焓。

已知：饱和水蒸汽表，1MPa 时，$H_l = 762.81\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{kg}^{-1}$、$H_g = 2778.1\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{kg}^{-1}$、$V_l = 1.1273\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{g}^{-1}$、$V_g = 194.4\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{g}^{-1}$

Answer 20

设水饱和蒸汽占全体的质量比重[a]为 x，这样就可以根据体积相等给出以下关系式：

$$xV_g = (1-x)V_l$$

代入数据，可得：

$$194.4x = 1.1273(1-x)$$

解得 $x = 0.005765$ 那么体系的总焓 H 可以表示为以下式子：

$$\begin{aligned} H &= (1-x)H_l + xH_g \\ &= (1-0.005765)\times 762.81 + 0.005765\times 2778.1\ \mathrm{kJ}\cdot\mathrm{kg}^{-1} = 774.43\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{kg}^{-1} \end{aligned}$$

[a] 也叫干度，这里不这么称呼是为了减少边缘名词个数

Question 21

假设二氧化碳服从 RK 状态方程，计算 50°C、10.13MPa 时二氧化碳的逸度。二氧化碳的临界参数和偏心因子分别为：T_c=304.2K，p_c=7.376MPa，ω=0.225

Answer 21

先计算物性常数：

$$a = 0.42748\frac{R^2T_c^{2.5}}{p_c} = 0.42748 \times \frac{8.314^2 304.2^{2.5}}{7.376}\mathrm{Pa\cdot K^{0.5}\cdot m^6\cdot Mmol^{-1}} = 6.466\mathrm{Pa\cdot K^{0.5}\cdot m^6\cdot mol^{-1}}$$

$$b = 0.08664 \times \frac{RT_c}{p_c} = 0.08664 \times \frac{8.314 \times 304.2}{7.376}\mathrm{m^3\cdot Mmol^{-1}} = 29.71 \times 10^{-6}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

待求温度为 $T = 50 + 273.15\,\mathrm{K} = 323.15\mathrm{K}$，然后列出 R-K 方程，并反解[a]得：$V_m = 0.0001082\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$ 此时压缩因子为 $Z = 0.4079$

然后带入逸度因子的求算公式得到：

$$\begin{aligned}
\ln\varphi = \ln\frac{f}{p} &= Z - 1 - \ln\left(Z - \frac{bp}{RT}\right) - \frac{a}{bRT^{1.5}}\ln\left(1 + \frac{b}{V_m}\right)\\
&= 0.4079 - 1 - \ln\left(0.4079 - \frac{29.71 \times 7.376}{8.314 \times 304.2}\right)\\
&\quad - \frac{6.466}{29.71 \times 10^{-6} \times 8.314 \times 323.15^{1.5}}\ln\left(1 + \frac{29.71 \times 10^{-6}}{0.0001082}\right)\\
&= -0.6536
\end{aligned}$$

这样就可知：

$$f = p \times e^{-0.6536} = 7.376 \times e^{-0.6536}\mathrm{MPa} = 3.837\mathrm{MPa}$$

[a] 仍然利用 Patrick Barrie's program for solving cubic equations of state，具体网址在http://www.mathaddict.net/realgas4.htm

Question 22

试计算液态水在 30°C 下，压力分别为（a）饱和蒸气压（b）100×10^5Pa 下的逸度和逸度系数。已知：

1. 水在 30°C 时的饱和蒸气压 $p^s = 0.0424 \times 10^5\mathrm{Pa}$。
2. 30°C，$0 \sim 100 \times 10^5$Pa 范围内将液态水的摩尔体积视为常数，其值为 $0.01809\mathrm{m^3\cdot kmol^{-1}}$。
3. 100×10^5Pa 以下的水蒸气可以视为理想气体。

Answer 22

(a) 当此之时，30°C 液态水之气压为饱和蒸气压，故其处于相平衡状态；又由于其压力较小，饱和水蒸气视作理想气体，故 $f = p^s = 0.0424 \times 10^5\mathrm{Pa}$, $\varphi = 1$

(b) 此时压力 $p = 100 \times 10^5\mathrm{Pa}$，所以不再处于相平衡状态。那么：

$$\begin{aligned}
\ln\varphi = \ln\frac{f}{p} &= \int_{p^s}^{p}\left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p}\right)\mathrm{d}p\\
&= \int_{0.0424\times10^5\mathrm{Pa}}^{100\times10^5\mathrm{Pa}}\left(\frac{0.01809 \times 10^{-3}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}}{8.314 \times (273.15 + 30)\mathrm{Pa\cdot m^3\cdot mol^{-1}}} - \frac{1}{p}\right)\mathrm{d}p\\
&= -7.694
\end{aligned}$$

明显有 $\varphi = e^{-7.694} = 0.0004555$，且有:

$$f = p \times e^{-7.694} = 100 \times 10^5 \times e^{-7.694}\mathrm{Pa} = 4555\mathrm{Pa}$$