

《化工热力学》作业

张博涵 应化 1903 班 学号: 1912020312

Git Hub: [www.github.com/BHanZhang](https://github.com/BHanZhang)

起著重庄赤奋若，同年终，凡叁月。

目录

1	2022 年 3 月 10 日	晴	2
2	2022 年 3 月 30 日	多云 *	6
3	2022 年 4 月 07 日	晴 *	14
4	2022 年 4 月 14 日	晴 *	23
5	2022 年 4 月 21 日	晴 †	26
6	2022 年 5 月 05 日	晴	29
7	2022 年 5 月 12 日	晴	33
8	2022 年 5 月 19 日	雷阵雨	38
9	2022 年 5 月 26 日	晴	46
10	2022 年 6 月 02 日	晴	50

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 $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$, 其中 $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ 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)。

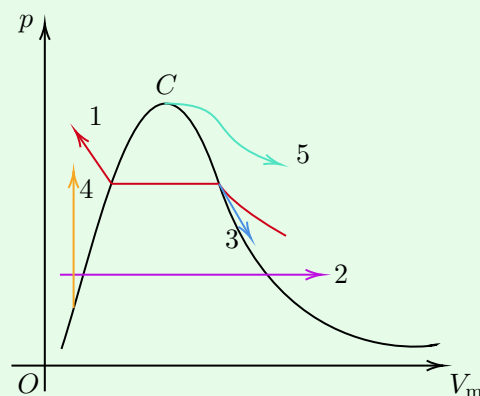


图 1.1: $p - V$ 相图

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 $V^{sl} = 1.0121\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 饱和气相体积 $V^{sv} = 12032\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。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 Waals, (2) R-K 方程计算 273.15K 时将 CO_2 压缩到比体积为 $550.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 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: $T_c=304.2\text{K}$ 、 $p_c=7.376\text{MPa}$ 、 $\omega=0.225$

Answer 3

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

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c} = \frac{27}{64} \times \frac{8.314^2 \times 304.2^2}{7.376} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{Mmol}^{-2} = 365848 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{Mmol}^{-2}$$

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

然后直接带入方程:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{8.314 \cdot 273.15}{550.1 - 42.86} - \frac{365848}{550.1^2} \text{ MPa} = 3.268 \text{ MPa} \quad (1.1)$$

2. 使用 R-K Eq. 先计算 a 、 b :

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

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

然后直接带入方程:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} = \frac{8.314 \cdot 273.15}{550.1 - 29.71} - \frac{6465661}{273.15^{0.5} \times 550.1(550.1 + 29.71)} \text{ MPa} \quad (1.2)$$

$$= 3.137 \text{ MPa}$$

Question 4

使用下述方法计算 1kmol 甲烷贮存在体积为 0.1246 m^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：

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \times 10^3 \times 8.314 \times (50 + 273.15)}{0.1246} \text{Pa} = 21.56 \text{MPa}$$

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

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c} = 0.42748 \times \frac{8.314^2 \times 190.6^{2.5}}{4.600} \text{Pa} \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{Mmol}^{-1} = 3221701 \text{Pa} \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{Mmol}^{-1}$$

$$b = 0.08664 \times \frac{RT_c}{p_c} = 0.08664 \times \frac{8.314 \times 190.6}{4.600} \text{m}^3 \cdot \text{Mmol}^{-1} = 29.85 \text{m}^3 \cdot \text{Mmol}^{-1}$$

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：

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V + b)} = \frac{8.314 \cdot (273.15 + 50)}{124.6 - 29.85} - \frac{3221701}{(273.15 + 50)^{0.5} \times 124.6(124.6 + 29.85)} \text{MPa} \\ = 19.04 \text{MPa}$$

Question 5

试分别用 (1)Van der Waals, (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 ($3.09 \times 10^6 \text{Pa}$) 进行比较。已知 CO_2 的临界参数和偏心因子为： $T_c = 304.2\text{K}$ 、 $p_c = 7.376\text{MPa}$ 、 $\omega = 0.225$

Answer 5

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

$$V = \frac{1}{80 \times 10^3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 500.1 \text{m}^3 \cdot \text{Mmol}^{-1}$$

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 Waals, (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 $T_c = 190.6\text{K}$ 、 $p_c = 4.600\text{MPa}$ 。其摩尔体积为 $V = 0.619 \times 10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 619\text{m}^3 \cdot \text{Mmol}^{-1}$

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

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

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

然后直接带入方程:

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

2. 使用 R-K Eq. 先计算 a 、 b :

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

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

然后直接带入方程:

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

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 $1.4807\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}$ 。(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： $T_c = 425.2\text{K}$ 、 $p_c = 3.8\text{MPa}$ 、 $\omega = 0.193$

Answer 7

1. 直接带入计算呗：

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

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：

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

压缩因子：

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

既得到：

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

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 $B_{11}=14\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, $B_{22}=-265\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, $B_{12}=-9.5\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

Answer 8

第二 Virial 系数算为:

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

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:

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

又根据 Amagat 分体积定律可得气体混合物的物质的量为:

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

则气体体积为:

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

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: $T_{c1} = 126.2\text{K}$, $p_{c1} = 3.394\text{MPa}$, $\omega_1 = 0.040$, $Z_{c1} = 0.290$, $V_{c1} = 89.5\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$;
- 已知 CH_4 的临界数据为: $T_{c2} = 190.6\text{K}$, $p_{c2} = 4.600\text{MPa}$, $\omega_2 = 0.008$, $Z_{c2} = 0.288$, $V_{c2} = 99\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

Answer 9

首先要计算各对比状态:

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

$$T_{r1} = T_{r\text{N}_2} = \frac{T}{T_{c1}} = \frac{255.37}{126.2} = 2.023$$

$$T_{r2} = T_{r\text{CH}_4} = \frac{T}{T_{c2}} = \frac{255.37}{190.6} = 1.340$$

• 对比压力:

– 压缩前:

$$p_{r11} = p_{r1,N_2} = \frac{p_1}{p_{c1}} = \frac{0.10133}{3.394} = 0.02986$$

$$p_{r12} = p_{r1,CH_4} = \frac{p_1}{p_{c2}} = \frac{0.10133}{4.6} = 0.02203$$

– 压缩后:

$$p_{r2,N_2} = \frac{p_2}{p_{c1}} = \frac{5.0665}{3.394} = 1.493$$

$$p_{r2,CH_4} = \frac{p_2}{p_{c2}} = \frac{5.0665}{4.6} = 1.101$$

根据普遍化第二 Virial 系数关系式:

• 压缩前:

$$\begin{aligned} \frac{V_{11}}{V_{12}} = \frac{V_{1,N_2}}{V_{1,CH_4}} &= \frac{1 + \left[\left(0.083 + \frac{0.422}{T_{r1}^{1.6}} \right) + \omega_1 \times \left(0.139 - \frac{0.172}{T_{r1}^{4.2}} \right) \right] \frac{p_{r11}}{T_{r1}}}{1 + \left[\left(0.083 + \frac{0.422}{T_{r1}^{1.6}} \right) + \omega_2 \times \left(0.139 - \frac{0.172}{T_{r1}^{4.2}} \right) \right] \frac{p_{r12}}{T_{r1}}} \\ &= \frac{\left[\left(0.083 + \frac{0.422}{T_{r1}^{1.6}} \right) + \omega_1 \times \left(0.139 - \frac{0.172}{T_{r1}^{4.2}} \right) \right] p_{r11} + T_{r1}}{\left[\left(0.083 + \frac{0.422}{T_{r1}^{1.6}} \right) + \omega_2 \times \left(0.139 - \frac{0.172}{T_{r1}^{4.2}} \right) \right] p_{r12} + T_{r1}} \\ &= \frac{\left[\left(0.083 + \frac{0.422}{2.023^{1.6}} \right) + 0.040 \times \left(0.139 - \frac{0.172}{2.023^{4.2}} \right) \right] \times 0.02986 + 2.023}{\left[\left(0.083 + \frac{0.422}{2.023^{1.6}} \right) + 0.008 \times \left(0.139 - \frac{0.172}{2.023^{4.2}} \right) \right] \times 0.02203 + 2.023} = 1.001 \end{aligned}$$

• 压缩后, 同理如:

$$\begin{aligned} \frac{V_{21}}{V_{22}} = \frac{V_{2,N_2}}{V_{2,CH_4}} &= \frac{\left[\left(0.083 + \frac{0.422}{T_{r2}^{1.6}} \right) + \omega_1 \times \left(0.139 - \frac{0.172}{T_{r2}^{4.2}} \right) \right] p_{r21} + T_{r2}}{\left[\left(0.083 + \frac{0.422}{T_{r2}^{1.6}} \right) + \omega_2 \times \left(0.139 - \frac{0.172}{T_{r2}^{4.2}} \right) \right] p_{r22} + T_{r2}} \\ &= \frac{\left[\left(0.083 + \frac{0.422}{1.340^{1.6}} \right) + 0.040 \times \left(0.139 - \frac{0.172}{1.340^{4.2}} \right) \right] \times 1.493 + 1.340}{\left[\left(0.083 + \frac{0.422}{1.340^{1.6}} \right) + 0.008 \times \left(0.139 - \frac{0.172}{1.340^{4.2}} \right) \right] \times 1.101 + 1.340} = 1.082 \end{aligned}$$

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 $T = -17.78 + 273.15 \text{ K} = 255.37\text{K}$

$$T_{r1} = \frac{T}{T_{c1}} = \frac{255.37}{126.2} = 2.024$$

$$T_{r2} = \frac{T}{T_{c2}} = \frac{255.37}{190.6} = 1.340$$

$$T_{c12} = T_{c21} = (T_{c1} \cdot T_{c2})^{0.5}(1 - k_{ij}) = (T_{c1} \cdot T_{c2})^{0.5} = (126.2 \cdot 190.6)^{0.5} \text{ K} = 155.1\text{K}$$

$$T_{r12} = T_{r21} = \frac{T}{T_{c12}} = \frac{255.37}{155.1} = 1.646$$

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:

$$Z_{c12} = Z_{c21} = \frac{Z_{c1} + Z_{c2}}{2} = \frac{0.290 + 0.288}{2} = 0.289$$

对于体积^a:

$$V_{c12} = V_{c21} = \left(\frac{V_{c1}^{1/3} + V_{c2}^{1/3}}{2} \right)^3 = \left(\frac{89.5^{1/3} + 99^{1/3}}{2} \right)^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 94.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于压力:

$$p_{c12} = p_{c21} = \frac{Z_{c12}RT_{c12}}{V_{c12}} = \frac{0.289 \times 8.314 \times 155.1}{94.17} \text{ MPa} = 3.957 \text{ MPa}$$

由于温度是恒定的, Virial 系数为:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

这样就可以得到：

$$B_{11} = \frac{RT_{c1} \hat{B}_{11}}{p_{c1}} = \frac{-0.04890 \times 8.314 \times 126.2}{3.394} \text{ m}^3 \cdot \text{Mmol}^{-1} = -15.12 \text{ m}^3 \cdot \text{Mmol}^{-1}$$

$$B_{12} = B_{21} = \frac{RT_{c12} \hat{B}_{12}}{p_{c12}} = \frac{-0.1067 \times 8.314 \times 155.1}{3.957} \text{ m}^3 \cdot \text{Mmol}^{-1} = -34.78 \text{ m}^3 \cdot \text{Mmol}^{-1}$$

$$B_{22} = \frac{RT_{c2} \hat{B}_2}{p_{c2}} = \frac{0.1805 \times 8.314 \times 190.6}{4.600} \text{ m}^3 \cdot \text{Mmol}^{-1} = -62.18 \text{ m}^3 \cdot \text{Mmol}^{-1}$$

然后根据混合第二 Virial 系数的求法：

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

$$= 0.5^2 \times (-15.12) + 2 \times 0.5 \times 0.5 \times (-34.78) + 0.5^2 \times (-62.18) \text{ m}^3 \cdot \text{Mmol}^{-1}$$

$$= -36.72 \text{ m}^3 \cdot \text{Mmol}^{-1}$$

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：

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{m1}}{V_{m2}} = \frac{\frac{Z_1 RT}{p_1}}{\frac{Z_2 RT}{p_2}} = \frac{Z_1 p_2}{Z_2 p_1} = \frac{0.9982 \times 5.0665}{0.9124 \times 0.10133} = 54.70$$

^a指摩尔体积

Question 10

容积 1m³ 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 CH₄ 的临界数据为：T_c = 190.6K, p_c = 4.600MPa, ω=0.008, Z_c=0.288, V_c=99cm³·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：

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

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

甲烷的摩尔体积为:

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

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{0.5}V_m(V_m + b)} = \frac{8.314 \cdot (273.15 + 40)}{160 - 29.84} - \frac{3221701}{(273.15 + 40)^{0.5} \times 160(160 + 29.84)} \text{MPa}$$

$$= 14.01 \text{MPa} = 140.1 \text{atm} > 100 \text{atm}$$

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: $T_c = 305.4\text{K}$, $p_c = 4.884\text{MPa}$, $\omega = 0.098$, $Z_c = 0.285$, $V_c = 148\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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:

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

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

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

压缩因子:

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

摩尔体积即为:

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

1. 下面通过 R-K 方程进行计算,首先计算出 a 、 b :

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

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

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:

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{1.565^{1.6}} = -0.1231$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{1.565^{4.2}} = -0.1128$$

$$\hat{B} = \frac{Bp_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 = -0.1231 - 0.098 \times 0.1128 = -0.1342$$

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 2.75MPa , 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: $T_c = 369.8\text{K}$, $p_c = 4.246\text{MPa}$, $\omega = 0.152$, $Z_c = 0.281$, $V_c = 203 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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:

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

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

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

压缩因子:

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

摩尔体积即为:

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

此时可以装入丙烷的物质的量为:

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

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：

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

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

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

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

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

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

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

6.
$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (3.8)$$

7.
$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (3.9)$$

8.
$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (3.10)$$

9.
$$dU = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right]_T dV \quad (3.11)$$

10.

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (3.12)$$

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：

$$dF = -SdT - pdV$$

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：

$$dH = TdS + Vdp$$

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：

$$dU = TdS - pdV$$

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：

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

再利用式 (3.5)，得到^b：

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

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：

$$dU = TdS - pdV$$

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

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

得到：

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

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：

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

结合式 (3.15) 和式 (3.3) 可得：

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

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：

$$dH = TdS + Vdp$$

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：

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

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：

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

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 和压力 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：

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

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。

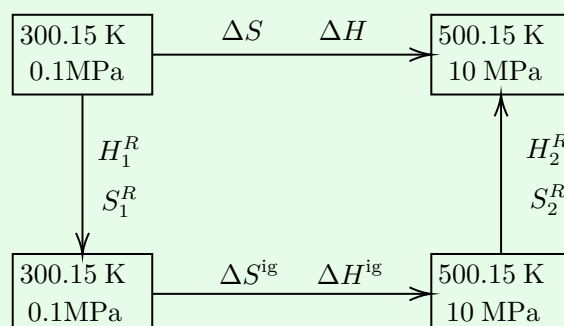
Question 15

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： $T_c=417\text{K}$ ， $p_c=7.701\text{MPa}$ ， $\omega=0.073$ ，氯在理想气体状态下的定压摩尔热容为：

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

Answer 15

设计以下热力学过程：



$T_1 = 27 + 273.15 \text{ K} = 300.15 \text{ K}$, $T_2 = 227 + 273.15 \text{ K} = 500.15 \text{ K}$ ，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：

$$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}}, \quad \frac{dB^0}{dT_r}(T_r = 0.720) = \frac{0.675}{0.720^{2.6}} = 1.59, \quad \frac{dB^0}{dT_r}(T_r = 1.199) = \frac{0.675}{1.199^{2.6}} = 0.421$$

$$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}}, \quad \frac{dB^1}{dT_r}(T_r = 0.720) = \frac{0.722}{0.720^{5.2}} = 3.98, \quad \frac{dB^1}{dT_r}(T_r = 1.199) = \frac{0.722}{1.199^{5.2}} = 0.281$$

这样直接带入公式即可：

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

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

这样一来，移项即可求得：

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

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

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：

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

综上，整个过程的焓、熵变化为：

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

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

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: $T_c=425.2\text{K}$, $p_c=3.800\text{MPa}$, $\omega=0.193$

Answer 16

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

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

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

然后列出 R-K 方程:

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

然后利用计算机解之^a, 得到:

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

然后带入公式即可求出:

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

^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 $V_m = 1.42 \times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}$, 丙烯的临界参数和偏心因子分别为: $T_c=3650\text{K}$, $p_c=4.620\text{MPa}$, $\omega=0.193$

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：

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

$$b = 0.08664 \times \frac{RT_c}{p_c} = 0.08664 \times \frac{8.314 \times 365.0}{4.620} \text{ m}^3 \cdot \text{Mmol}^{-1} = 5.691 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

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：

$$\begin{aligned} H^R &= pV_m - RT - \frac{3a}{2T^{0.5}b} \ln \left(1 + \frac{b}{V_m} \right) \\ &= 10 \times 10^6 \times 0.0001360 - 8.314 \times 398.15 - \frac{3 \times 16.28}{2 \times 398.15^{0.5} \times 5.691 \times 10^{-5}} \ln \left(1 + \frac{5.691 \times 10^{-5}}{0.0001360} \right) \\ &= -9468 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S^R &= R \ln (V_m - b) - R \ln \frac{RT}{p} - \frac{a}{2T^{1.5}b} \ln \left(1 + \frac{b}{V_m} \right) \\ &= 8.314 \ln (0.0001360 - 5.691 \times 10^{-5}) - 8.314 \times \ln \frac{8.06 \times 10^{-5} \times 398.15}{10 \times 10^6} \\ &\quad - \frac{16.28}{2 \times 398.15^{1.5} \times 5.691 \times 10^{-5}} \ln \left(1 + \frac{5.691 \times 10^{-5}}{0.0001360} \right) = -18.20 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

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： $T_c = 304.2\text{K}$, $p_c = 7.376\text{MPa}$, $\omega = 0.225$ 。已知在相同条件下，二氧化碳处于理想状态的焓为 $8377\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，熵为 $-25.86\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

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：

$$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}}, \quad \frac{dB^0}{dT_r}(T_r = 1.556) = \frac{0.675}{1.556^{2.6}} = 0.214$$

$$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}}, \quad \frac{dB^1}{dT_r}(T_r = 1.556) = \frac{0.722}{1.556^{5.2}} = 0.0725$$

这样直接带入公式即可：

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

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

这样就可以得到：

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

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： $T_c = 369.8\text{K}$, $p_c = 4.246\text{MPa}$, $\omega = 0.152$ 。

Answer 19

先根据数据计算对比状态：

$$\begin{aligned}
 T_r &= \frac{T}{T_c} = \frac{378}{369.8} = 1.02 \\
 p_r &= \frac{p}{p_c} = \frac{0.507}{4.246} = 0.119
 \end{aligned}$$

然后计算 Virial 系数：

$$\begin{aligned}
 B^0(T_r = 1.02) &= 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{1.02^{1.6}} = -0.326 \\
 B^1(T_r = 1.02) &= 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{1.02^{4.2}} = -0.0162
 \end{aligned}$$

求导可得：

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

这样直接带入公式即可：

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

这样就得到：

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

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， $H_l = 762.81 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $H_g = 2778.1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $V_l = 1.1273 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $V_g = 194.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

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：

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

^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： $T_c=304.2\text{K}$ ， $p_c=7.376\text{MPa}$ ， $\omega=0.225$

Answer 21

先计算物性常数:

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

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

待求温度为 $T = 50 + 273.15 \text{K} = 323.15 \text{K}$, 然后列出 R-K 方程, 并反解^a得: $V_m = 0.0001082 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 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:

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

^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) $100 \times 10^5 \text{Pa}$ 下的逸度和逸度系数。已知:

1. 水在 30°C 时的饱和蒸气压 $p^s = 0.0424 \times 10^5 \text{Pa}$ 。
2. 30°C , $0 \sim 100 \times 10^5 \text{Pa}$ 范围内将液态水的摩尔体积视为常数, 其值为 $0.01809 \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ 。
3. $100 \times 10^5 \text{Pa}$ 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 $f = p^s = 0.0424 \times 10^5 \text{Pa}$, $\varphi = 1$

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

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

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

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

6 2022 年 5 月 05 日 晴

Question 23

某厂用功率为 2.4kW 的泵将 95°C 水从贮水罐压到换热器，水流量为 $3.2\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在换热器中以 $720\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率将水冷却，冷却后水送入比第一贮水罐高 20m 的第二贮水罐，求送入第二贮水罐的水温。（已知水的恒压热容为 $C_p = 4.187\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）

Answer 23

列出能量守恒关系，视流速不改变，动能改变项为 0，则：

$$\begin{aligned}\frac{\Delta H}{m} &= \frac{Q}{m} + \frac{W_s}{m} - g\Delta z - \frac{1}{2}\Delta u^2 \\ &= -\frac{720}{3.2} + \frac{2.4}{3.2} - 9.81 \times 10^{-3} \times 20 - 0 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= -224 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} = C_p(T_2 - T_1) = C_p(\theta_2 - \theta_1) = 4.187 \times (\theta_2 - 95^\circ\text{C})\end{aligned}$$

解得： $\theta_2 = 41.5^\circ\text{C}$

Question 24

有一水平敷设的热交换器，其进、出口的截面积相等，空气进入时的温度、压强和流速分别为 303K、0.103MPa 和 $10\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，离开时的温度和压强为 403K 和 0.102MPa。已知空气的恒压平均热容为 $C_p = 1.005\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，试计算：

1. 当空气的质量流量为 $80\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 时从热交换器吸收多少热量？
2. 若热交换器垂直安装，高 6m，空气自下而上流动，则空气离开热交换器时吸收的热量是多少？

Answer 24

1. 首先计算空气流出时的流速：

$$u_2 = u_1 \frac{p_1 T_2}{p_2 T_1} = 10 \times \frac{403 \cdot 0.103}{303 \cdot 0.102} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 13 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

热交换器不做功，此时根据能量衡算式：

$$\frac{\Delta H}{m} = \frac{Q}{m} + \frac{W_s}{m} + g\Delta z + \frac{1}{2}\Delta u^2$$

$$C_p(T_2 - T_1) = 1.005 \times (403\text{K} - 303\text{K})\text{J} \cdot \text{g}^{-1} = \frac{Q}{m} + 0 + 0 + \frac{1}{2} \times (13^2 - 10^2) \times 10^{-3}\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

解得： $\frac{Q}{m} = 100.5\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。则每小时，空气从热交换机吸收热量为：

$$Q_h = 100.5\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \times 80\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} = 8040\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$$

2. 根据能量衡算式：

$$\frac{\Delta H}{m} = \frac{Q}{m} + \frac{W_s}{m} + g\Delta z + \frac{1}{2}\Delta u^2$$

$$1.005 \times (403\text{K} - 303\text{K})\text{J} \cdot \text{g}^{-1} = \frac{Q}{m} + 0 + 9.81 \times 6 \times 10^{-3} + \frac{1}{2} \times (13^2 - 10^2) \times 10^{-3}\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

则每小时，空气从热交换机吸收热量为：

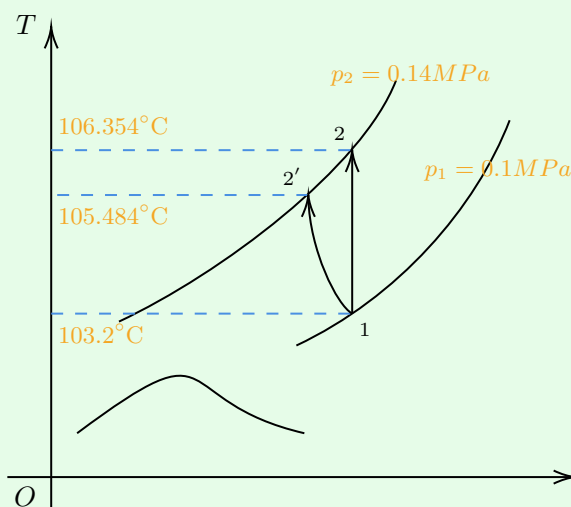
$$Q_h = 100.4\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \times 80\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} = 8035\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$$

Question 25

有一个使用蒸汽压缩机将海水脱盐来制备淡水的装置。若水蒸气稳定流入压缩机，其压力为 0.1MPa ，温度为 103.2°C 。水蒸气被绝热压缩到 0.14MPa ，如果压缩机的效率为 70% ，试求：

1. 压缩机出口处水蒸气的温度；
2. 压缩 1kg 水蒸气所需要的功。

Answer 25



根据题目信息，流入压缩机时水蒸气温度 $\theta_1 = 103.2^\circ\text{C}$ ，压力 $p_1 = 0.1\text{MPa}$ 此时查表^a可知，焓 $H_1 =$

2680.38 kJ · kg⁻¹、熵 $S_1 = 7.32611 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。整个过程为绝热压缩。如果此番压缩，又可逆，则此过程为等熵过程。在焓-熵图上体现为 a 过程。此时 2 点处的焓与熵查表可知为： $H_2 = 2686.43 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。温度也可知为 $\theta_2 = 106.354^\circ\text{C}$

但过程并非等熵过程，若设在题目所给条件下达到的状态为 $2'$ ，那么根据压缩机效率之定义：

$$\eta = \frac{-W_s}{-W_{s,r}} = \frac{H_1 - H_{2'}}{H_1 - H_2} = \frac{2680.38 - \frac{H_{2'}}{\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}}}{2680.38 - 2686.43} = 70\%$$

这样就解得： $H_{2'} = 2684.62 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，根据此时的压力为 $p_2 = 0.14 \text{ MPa}$ ，再查表可知： $S_{2'} = 7.32133 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，温度 $\theta_{2'} = 105.484^\circ\text{C}$ 。于是：

1. 出口处水蒸气的温度为 $\theta_{2'} = 105.484^\circ\text{C}$
2. 压缩机对外做功为：

$$(w_s)_Q = \eta w_{s,r} = 0.7 \times (2680.38 - 2686.43) \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = -4.235 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

绝热损失功为：

$$(w_L)_Q = T_0 \Delta S_t = T_0 \Delta S_{sys} = 298.15 \times (7.32133 - 7.32611) \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = -1.425 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

所以所做的功应为 $w = -(w_L)_Q = 1.425 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

^a利用网站<https://www.spiraxsarco.com/resources-and-design-tools/steam-tables/superheated-steam-region>进行计算

Question 26

将 35kg、温度为 700K 的铸钢件放入 135kg 而温度为 294K 的油中冷却，已知铸钢和油的比热容分别为 $C_{p\text{钢}} = 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $C_{p\text{油}} = 2.5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，若不计热损失，试求：

1. 铸钢件的熵变；
2. 铸钢件和油的总熵变。

Answer 26

首先根据平衡条件，计算出终态温度 T ，视此变化等压，则：

$$Q_{\text{油}} = m_{\text{油}} C_{p\text{油}} (T - T_{\text{油}}) = -m_{\text{钢}} C_{p\text{钢}} (T - T_{\text{钢}}) = Q_{\text{钢}}$$

$$135 \times 2.5(T - 294\text{K}) = -35 \times 0.5(T - 700\text{K})$$

解得 $T = 314\text{K}$ ，下面开始着手计算熵变：

1. 钢件之熵变:

$$\begin{aligned} m_{\text{钢}} \Delta S_{\text{钢}} &= m_{\text{钢}} \int_{T_{\text{钢}}}^T C_{p_{\text{钢}}} \frac{dT}{T} \\ &= m_{\text{钢}} C_{p_{\text{钢}}} \times \ln \frac{T}{T_{\text{钢}}} = 35 \times 0.5 \times \ln \frac{314}{700} \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} = -14.03 \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

2. 油件之熵变:

$$\begin{aligned} m_{\text{油}} \Delta S_{\text{油}} &= m_{\text{油}} \int_{T_{\text{油}}}^T C_{p_{\text{油}}} \frac{dT}{T} \\ &= m_{\text{油}} C_{p_{\text{油}}} \times \ln \frac{T}{T_{\text{油}}} = 135 \times 2.5 \times \ln \frac{314}{294} \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 22.21 \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

于是, 总熵变为: $\Delta S = 22.21 - 14.03 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 8.18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$

7 2022 年 5 月 12 日 晴

本次作业第一题为上一次作业最后一题，即题 26。

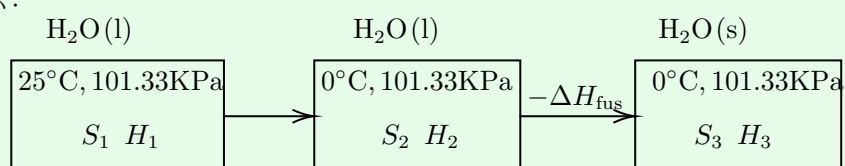
Question 27

试求 25°C、0.10133MPa 水变为 0°C、0.10133MPa 冰的理想功。已知 25°C 时，水的焓 $H_1 = 104.89\text{kJ} \cdot \text{K}$ 、熵 $S_1 = 0.3674\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，0°C 冰的熔化热为 $334.7\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。设环境温度为

1. 25°C
2. -25°C

Answer 27

1. 过程如下图所示：



由于在 0°C, 101.33KPa 下，液态水的焓和熵都规定为 0，所以： $H_2 = 0, S_2 = 0$ 。此时整个过程的总焓变为：

$$\Delta H = H_3 - H_1 = (H_3 - H_2) + (H_2 - H_1) = -\Delta H_{\text{fus}} + (0 - H_1) = -334.7 - 104.89\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = -439.59\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由于相变是恒压过程，则总熵变为：

$$\Delta S = S_3 - S_1 = \frac{H_2 - H_3}{273.15\text{K}} + 0 - S_1 = -\frac{334.7}{273.15} - 0.3674\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -1.5927\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

那么此时理想功为：

$$\begin{aligned} W_{25^\circ\text{C}, \text{id}} &= \Delta H - T_0 \Delta S \\ &= -439.59 - 298.15 \times -1.5927 = 35.27\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

2. 同理, -25°C 下的理想功为:

$$\begin{aligned} W_{-25^{\circ}\text{C}, \text{id}} &= \Delta H - T_1 \Delta S \\ &= -439.59 - 248.15 \times -1.5927 = -44.36 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

Question 28

试求:

1. 流动过程
2. 非流动过程

中温度为 813K 、压力为 4.052MPa 的 1kmol 氮气变至 373K 、 1.013MPa 可能做的理想功为多少? 取环境温度为 $T_0=293\text{K}$, $p_0=0.1013\text{MPa}$, 氮气的等压热容为:

$$(C_p)_{\text{N}_2} = 27.98 + 4.271 \times 10^{-3} T \quad \text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Answer 28

1. 先计算总过程总焓变^a:

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} (C_p)_{\text{N}_2} dT = \int_{813\text{K}}^{373\text{K}} 27.98 + 4.271 \times 10^{-3} T dT = 13425.6 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

过程总熵变:

$$\Delta s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(C_p)_{\text{N}_2}}{T} dT - R \ln \frac{p_2}{p_1} = \int_{813\text{K}}^{373\text{K}} \frac{27.98 + 4.271 \times 10^{-3} T}{T} dT - R \ln \frac{1.013}{4.052} = -12.15 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

所以, 流动过程氮气之理想功为:

$$w_{\text{流动, id}} = \Delta h - T_0 \Delta s = 13425.6 - 293 \times (-12.15) \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} = -9.866 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$W_{\text{流动, id}} = w_{\text{流动, id}} \times n_{\text{N}_2} = -9866 \text{ kJ}$$

2. 相比流动过程, 非流动过程的理想功要复杂, 所以从热力学关系式进行推导^b:

$$dh = T_0 ds + v dp - w_{id}$$

利用电动力学常用手段进行凑微分, 可得:

$$dh = T_0 ds + d(pv) - w_{id} - p dv$$

两边同时对始末态积分，则有：

$$h_2 - h_1 = T_0(s_2 - s_1) + (pv)_2 - (pv)_1 - w_{id} - p_0(v_2 - v_1)$$

反解之：

$$\begin{aligned} w_{\text{非流动,id}} &= -(h_2 - h_1) + T_0(s_2 - s_1) + (pv)_2 - (pv)_1 - p_0(v_2 - v_1) \\ &= -w_{\text{流动,id}} + (pv)_2 - (pv)_1 - p_0(v_2 - v_1) \end{aligned}$$

两边同取 n_{N_2} ，那么

$$\begin{aligned} W_{\text{非流动,id}} &= -W_{\text{流动,id}} + R(T_2 - T_1) - p_0R\left(\frac{T_2}{p_2} - \frac{T_1}{p_1}\right) \\ &= 9866 + 8.314 \times (373 - 813) - 0.1013 \times 8.314 \left(\frac{373}{1.013} - \frac{813}{4.052}\right) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 6066.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

^a这里小写的焓 h 、熵 s 功 w 都是指比焓、比熵、比功（即每 mol 为单位）

^b因为量纲一致，这里的 v 也是比体积（摩尔体积），将理想功单独写出。

Question 29

1kg 甲烷气由 27°C、 $9.80 \times 10^4 \text{Pa}$ 绝热压缩到 27°C、 $6.666 \times 10^6 \text{Pa}$ ，若实际压缩功耗为 1021.6kJ，取 T_0 为 27°C。试求：

1. 冷凝器需移走的热量
2. 压缩与冷却过程的损耗功
3. 该过程的理想功
4. 该过程的热力学效率

Answer 29

查甲烷的热力学数据^a 可得：压缩前 $h_1 = 914.4525 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， $s_1 = 6.7068 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 压缩后 $h_2 = 848.9254 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， $s_2 = 4.3571 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

1. 根据能量守恒关系：

$$(h_2 - h_1) \times 1\text{kg} = -65.5271 \text{kJ} = \Delta H = \Delta W + \Delta Q = 1021.6 \text{kJ} + \Delta Q$$

得到 $\Delta Q = -1087.13 \text{kJ}$ ，所以压缩机需要带走的热量为 1087.13kJ

2. 根据定义：

$$\begin{aligned} \Delta W_L &= T_0 \Delta S_t = T_0 (\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}}) \\ &= T_0 \left(1\text{kg} \times (s_2 - s_1) + \frac{\Delta Q}{T} \right) \\ &= 300.15 \times \left(1\text{kg} \times (4.3571 - 6.7068) + \frac{1087.13}{300.15} \right) \text{kJ} = 381.87 \text{kJ} \end{aligned}$$

于是损耗功为 381.87kJ

3. 直接带入计算可知:

$$\Delta W_{id} = \Delta H - T_0 \Delta S = -65.5271 - 300.15(4.3571 - 6.7068) \text{kJ} = 639.74 \text{kJ}$$

所以理想功为 $W_{id} = 639.74 \text{kJ}$

4. 根据定义可知:

$$\eta = \frac{W_{id}}{W_s} \times 100\% = \frac{639.74}{1021.6} \times 100\% = 62.62\%$$

^a利用数据库<http://www.ap1700.com/default.aspx>查得

Question 30

6.0MPa, 400°C 的过热蒸汽 ($H_1 = 3174 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, $S_1 = 6.535 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 在稳流过程中经透平绝热膨胀到 0.004MPa、干度 $x = 0.9$ 。(已知 0.004 MPa 下 $H_g = 2554 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, $S_g = 8.4808 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $H_l = 120 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, $S_l = 0.4177 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。 $T_0 = 298 \text{K}$ 。求该过程的 W_{id} 、 W_{ac} 、 W_L 及热力学效率 η 。

Answer 30

由于末态为汽液混合物, 根据混合规则:

$$H_2 = xH_g + (1-x)H_l = 0.9 \times 2554 + (1-0.9) \times 120 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 2310.6 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$S_2 = xS_g + (1-x)S_l = 0.9 \times 8.4808 + (1-0.9) \times 0.4177 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 7.6745 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

于是:

- $W_{ac} = W_s = \Delta H = H_2 - H_1 = 2310.6 - 3174 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = -863.4 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
- $W_{id} = \Delta H - T_0 \Delta S = -863.4 - 298.15 \times (7.6745 - 6.535) \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = -1203.1 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
- $W_L = T_0 \Delta S = 298.15 \times (7.6745 - 6.535) \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 339.74 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

热力学效率为:

$$\eta = \frac{W_s}{W_{id}} = \frac{863.4}{1203.1} \times 100\% = 71.76\%$$

Question 31

某干燥工艺需要用到 400K、0.1MPa 的干净热空气, 燃烧炉产生的热空气规格为 600K、0.1MPa, 流量为 224 标准 $\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, 通过换热器将 300K、0.1MPa, 流量为 224 标准 L 的普通空气加热到指定温度。假设燃烧炉空气和普通空气都可视为理想气体, 且 $C_p = \frac{7}{2}R$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 环境温度为 300K。求该稳定流动过程的传热速率和熵产生。(标准体积定义: 1 个标准大气压、0°C 下的摩尔体积为 22.4L)

Answer 31

根据题目所言，气体均视作理想气体，那么其摩尔流量均为 $V_s = \frac{224}{22.4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ，由于是恒压过程，所以对于普通空气有：

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{300\text{K}}^{400\text{K}} \frac{7}{2} R dT = 2909.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据能量守恒方程，无外做功，那么传热速率为：

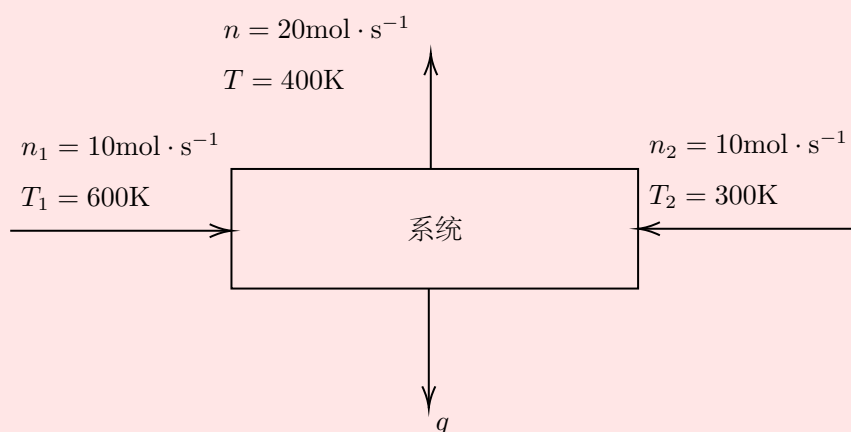
$$q = V_s \Delta h = 29.099 \text{ kJ} \cdot \text{s}^{-1}$$

由于是稳定流动过程，所以熵积累为 0，故熵产生为：

$$\Delta S = V_s \left(\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \Delta S_f \right) = 10 \left(\int_{300\text{K}}^{400\text{K}} \frac{7R}{2T} dT - \frac{2909.9}{600} \right) = 35.21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Tip 2

稍微有点儿混乱，整理一下：



这里的熵产 ΔS_g 这样计算：

$$\begin{aligned} \Delta S_g &= \sum_j (m_j S_j) - \sum_i (m_i S_i) - \Delta S_f \\ &= (n_1 + n_2)S - (n_1 S_1 + n_2 S_2) + \frac{q}{T_0} \\ &= n_2(S - S_2) + n_1(S - S_1) + \frac{q}{T_0} \\ &= n_2 C_p \ln \frac{T}{T_2} + n_1 C_p \ln \frac{T}{T_1} + \frac{q}{T_0} \\ &= 10 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times \left(\ln \frac{400}{600} + \ln \frac{400}{300} \right) + \frac{29099}{300} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 62.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

这里上面绿色做法错误的原因是因为两个都属于原来的熵，非相减关系，所以末态的熵是叠加而不是相约。

8 2022 年 5 月 19 日 雷阵雨

Question 32

某合成氨厂甲烷蒸汽转化工段转化气量为 $5160 \text{ Nm}^3 \cdot \text{t}^{-1} \text{NH}_3$ ，因工艺需要将其温度从 1000°C 降至 370°C 。通过废热锅炉机组回收余热，已知通过蒸汽透平回收到的实际功为 $439 \text{ kWh} \cdot \text{t}^{-1} \text{NH}_3$ 。试求：

1. 转化气降温过程的理想功；
2. 余热利用动力装置的热效率；
3. 此余热利用过程的热力学效率。

已知大气温度为 25°C ，设转化气降温过程压力不变，在 $370 \sim 1000^\circ\text{C}$ 温度范围内平均等压热容为 $\bar{C}_p = 36 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，废热锅炉和透平的热损失可忽略不计，透平乏汽直接排入大气。

Answer 32

以 1 tNH_3 作为衡算基准：

那么 1 t NH_3 的物质的量为 $n = \frac{5160}{22.4 \times 10^3} \text{ mol} = 230.357 \text{ kmol}$

1. 根据理想功的定义式：

$$\begin{aligned} W_{\text{id}} &= \Delta H - T_0 \Delta S = n \left(\int_{1273.15 \text{ K}}^{643.15 \text{ K}} C_p dT - T_0 \text{ K} \times \int_{1273.15 \text{ K}}^{643.15 \text{ K}} \frac{C_p}{T} dT \right) \\ &= 230.357 \left(\int_{1273.15}^{643.15} 36 dT - 298.15 \text{ K} \times \int_{1273.15}^{643.15} \frac{36}{T} dT \right) \text{ kJ} \\ &= -982.43 \text{ kWh} \end{aligned}$$

2. 恒压过程有：

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H = n \int_{1273.15 \text{ K}}^{643.15 \text{ K}} C_p dT \\ &= 230.357 \int_{1273.15 \text{ K}}^{643.15 \text{ K}} 36 dT \text{ kJ} \\ &= -1451.25 \text{ kWh} \end{aligned}$$

所以热效率为：

$$\eta_{\text{heat}} = \frac{W_s}{Q} = \frac{439}{1451.25} \times 100\% = 30.25\%$$

3. 热力学效率为:

$$\eta = \frac{W_s}{W_{id}} = \frac{439}{982.43} \times 100\% = 44.69\%$$

Question 33

某工厂有两种余热可利用。一种是高温烟道气, 主要成分是 CO_2 、 N_2 和水蒸气, 流量为 $500\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$, 温度为 800°C , 其平均等压热容为 $0.8\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 另一种是低温排水, 流量为 $1348\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$, 温度为 80°C , 其平均等压热容为 $4.18\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。环境温度 $T_0 = 25^\circ\text{C}$, 求两种余热的有效能各为多少。

Answer 33

直接带入公式:

1. 对于高温烟道气:

$$\begin{aligned} E_{x, \text{高温烟道气}} &= m \left(\int_{298.15\text{K}}^{1073.15\text{K}} C_p dT - T_0 \int_{298.15\text{K}}^{1073.15\text{K}} \frac{C_p}{T} dT \right) \\ &= 500 \left(\int_{298.15}^{1073.15} 0.8 dT - 298.15 \int_{298.15}^{1073.15} \frac{0.8}{T} dT \right) \text{kJ} \cdot \text{h}^{-1} \\ &= 157257 \text{kJ} \cdot \text{h}^{-1} \end{aligned}$$

2. 对于低温排水:

$$\begin{aligned} E_{x, \text{低温排水}} &= m \left(\int_{298.15\text{K}}^{353.15\text{K}} C_p dT - T_0 \int_{298.15\text{K}}^{353.15\text{K}} \frac{C_p}{T} dT \right) \\ &= 1348 \left(\int_{298.15}^{353.15} 4.18 dT - 298.15 \int_{298.15}^{353.15} \frac{4.18}{T} dT \right) \text{kJ} \cdot \text{h}^{-1} \\ &= 25493 \text{kJ} \cdot \text{h}^{-1} \end{aligned}$$

Question 34

某工厂有一输送 90°C 热水的管道, 由于保温不良, 到使用单位, 水温降至 70°C , 试计算热水由于散热而引起的有效能损失。设大气温度为 298K 。已知水的恒压热容为 $4186.8\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

Answer 34

有效能损失指有效能之差:

$$\begin{aligned} E_{x,L} &= \int_{343.15\text{K}}^{363.15\text{K}} C_p dT - T_0 \int_{343.15\text{K}}^{363.15\text{K}} \frac{C_p}{T} dT \\ &= \int_{343.15}^{363.15} 4186.8 dT - 298 \int_{343.15}^{363.15} \frac{4186.8}{T} dT \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 13057.8 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

Question 35

将 0.1MPa、127°C 的 1kg 空气可逆定压加热到 427°C. 试求:

1. 加热量中的有效能和无效能 (热量由热源的显热供给, 因此热源的温度是变化的)。
2. 如果同样的加热量, 由 500°C 的恒温热源放出, 则加热量中的有效能和无效能又为多少?

设环境温度为 25°C, 空气的平均等压热容为 $1.004\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Answer 35

1. 空气获得的热量为:

$$Q = \Delta H = \int_{400.15}^{700.15} 1.004 dT \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 301.2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由于此过程为可逆过程, 则:

$$\Delta S = \int_{400.15}^{700.15} \frac{1.004}{T} dT = 0.5617 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

于是无效能、有效能分别为:

$$A_{NQ} = T_0 \Delta S = 298.15 \times 0.5617 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 167.47 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$E_{x,Q} = Q - A_{NQ} = 301.2 - 167.47 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 133.73 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

2. 由于获得同样的加热量, 那么:

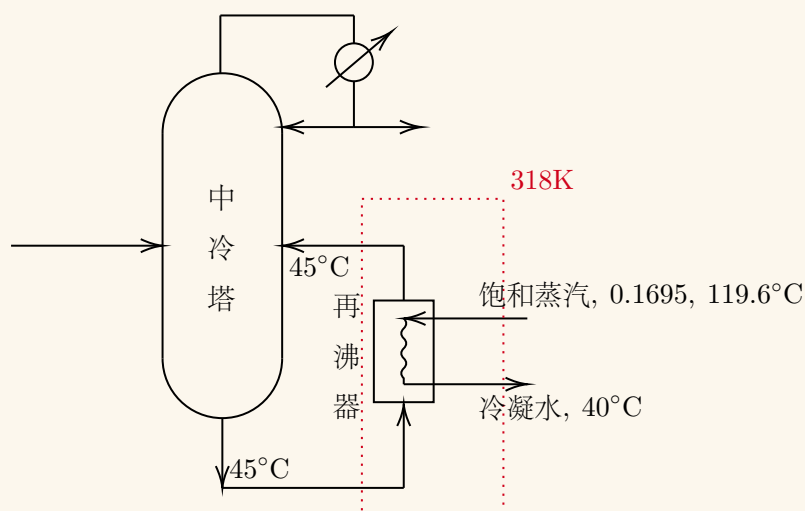
$$E_{x,Q} = Q \left(1 - \frac{T_0}{773.15\text{K}} \right) = 301.2 \left(1 - \frac{298.15}{773.15} \right) \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 185.1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$A_{NQ} = Q - E_{x,Q} = 301.2 - 185.1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 116.1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Question 36

如下页图所示, 裂解气在中冷塔中分离, 塔的操作压力为 3.444MPa, 液态烃 (由 C2、C3、C4 等组成) 由塔底进入再沸器, 其温度为 45°C; 经 0.197MPa 的饱和蒸汽加热蒸发回到塔内。求加热前后液态烃、水蒸气的有效能变化及损失功。

已知: 再沸器中冷凝水为 40°C, 大气的温度为 20°C, 液态烃在 45°C、3.444MPa 下的汽化热为 $293\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 汽化熵为 $0.921\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 0.197MPa 的饱和水蒸气饱和温度为 119.6°C, $H_{\text{汽}} = 2706\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, $S_{\text{汽}} = 7.133\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 40°C 的饱和水, $H_{\text{水}} = 167.4\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, $S_{\text{水}} = 0.572\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。



Answer 36

以 1kg 水蒸气作为衡算基准，忽略热损失，则根据能量守恒方程：

$$Q_H = Q_L$$

把各项表达出来即：

$$1\text{kg} \cdot (H_{\text{汽}} - H_{\text{水}}) = mH_{\text{Vap}}$$

其中 m 是 1kg 水蒸气可以蒸发的液态烃的质量为： $m = \frac{2706 - 167.4}{293} \text{kg} = 8.664\text{kg}$

这样 8.664kg 液态烃气化所对应的有效能为：

$$E_{x,\text{烃}} = m(\Delta H_{\text{烃}} - T_0 \Delta S_{\text{烃}}) = 8.664(293 - 293.15 \times 0.921) \text{kJ} = 199.3\text{kJ}$$

1kg 水的有效能：

$$E_{x,\text{水}} = m(\Delta H_{\text{水}} - T_0 \Delta S_{\text{水}}) = (167.4 - 2706) - 293.15 \times (0.572 - 7.133) \text{kJ} = -615.4\text{kJ}$$

损失功为：

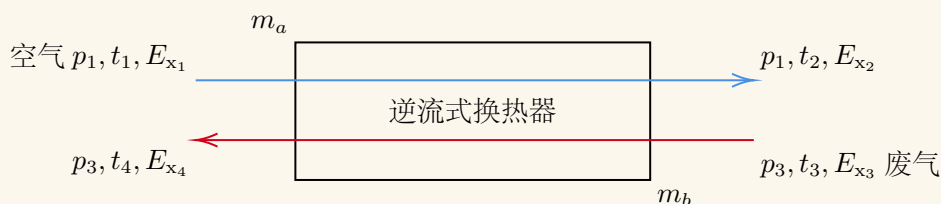
$$W_L = T_0 \Delta S = 293.15(8.664 \times 0.921 + (0.572 - 7.133)) \text{kJ} = 415.8\text{kJ}$$

Question 37

有一逆流式换热器，利用废气加热空气。空气由 10^5Pa 、 293K 加热到 398K ，空气的流量为 $1.5\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ；而废气从 $1.3 \times 10^5\text{Pa}$ 、 523K 冷却到 368K 。空气的等压热容为 $1.04\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，废气的等压热容为 $0.84\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。假定空气与废气通过换热器的压力与动能变化可忽略不计，而且换热器与环境无热量交换，环境状态为 10^5Pa 、 293K 。试求：

1. 换热器中不可逆传热的有效能损失；

2. 换热器的有效能效率。



Answer 37

1. 根据能量守恒方程:

$$m_a C_{p, \text{空气}} (t_2 - t_1) = m_b C_{p, \text{废气}} (t_3 - t_4)$$

$$1.5 \times 1.04 (398 - 293) = \frac{m_b}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}} \times 0.84 (523 - 368)$$

解得 $m_b = 1.258 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ 。因为空气废气压力动能变化忽略不计, 与环境无热交换, 因此换热器中不可逆传热有效能损失为:

$$\begin{aligned} E_L &= m_a E_{x1} + m_b E_{x3} - m_a E_{x2} - m_b E_{x4} \\ &= m_a (\Delta_2^1 H_{\text{空气}} - T_0 \Delta_2^1 S_{\text{空气}}) + m_b (\Delta_4^3 H_{\text{废气}} - T_0 \Delta_4^3 S_{\text{废气}}) \\ &= m_a \left(\int_{t_2}^{t_1} C_{\text{空气}} dT - T_0 \int_{t_2}^{t_1} \frac{C_{\text{空气}}}{T} dT \right) + m_b \left(\int_{t_4}^{t_3} C_{\text{废气}} dT - T_0 \int_{t_4}^{t_3} \frac{C_{\text{废气}}}{T} dT \right) \\ &= 1.5 \left(\int_{398}^{293} 1.04 dT - 293 \int_{398}^{293} \frac{1.04}{T} dT \right) + 1.258 \left(\int_{368}^{523} 0.84 dT - 293 \int_{368}^{523} \frac{0.84}{T} dT \right) \text{ kJ} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 31.16 \text{ kJ} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

2. 换热器的有效能效率为:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{m_b (\Delta_4^3 H_{\text{废气}} - T_0 \Delta_4^3 S_{\text{废气}})}{m_a (\Delta_2^1 H_{\text{空气}} - T_0 \Delta_2^1 S_{\text{空气}})} \times 100\% \\ &= \frac{m_b \left(\int_{t_4}^{t_3} C_{\text{废气}} dT - T_0 \int_{t_4}^{t_3} \frac{C_{\text{废气}}}{T} dT \right)}{m_a \left(\int_{t_2}^{t_1} C_{\text{空气}} dT - T_0 \int_{t_2}^{t_1} \frac{C_{\text{空气}}}{T} dT \right)} \times 100\% \\ &= \frac{1.258 \left(\int_{368}^{523} 0.84 dT - 293 \int_{368}^{523} \frac{0.84}{T} dT \right)}{1.5 \left(\int_{398}^{293} 1.04 dT - 293 \int_{398}^{293} \frac{1.04}{T} dT \right)} \times 100\% \\ &= \frac{23.80}{54.96} \times 100\% = 43.30\% \end{aligned}$$

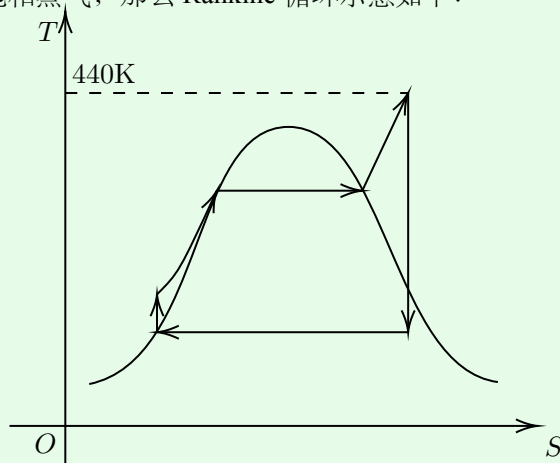
Question 38

某一理想的 Rankine (朗肯) 循环, 锅炉的压力为 4.0 MPa, 冷凝器的压力为 0.005 MPa, 冷凝温度为 32.56°C, 将以下两种条件时的 Rankine 循环示意的表示在 $T-S$ 图上。

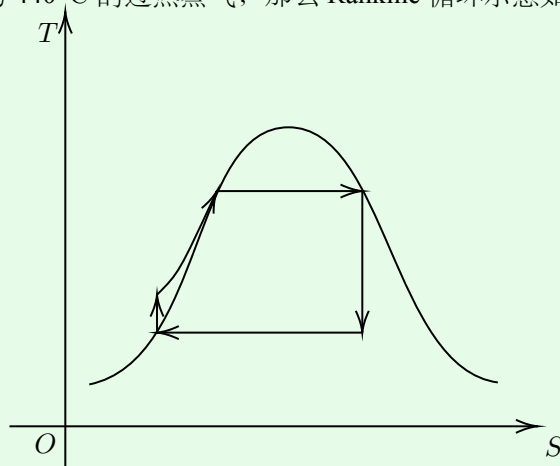
1. 如果进入气轮机的蒸气是饱和蒸气;
2. 如果进入气轮机的是温度为 440°C 的过热蒸气。

Answer 38

1. 如果进入气轮机的蒸气是饱和蒸气, 那么 Rankine 循环示意如下:



2. 如果进入气轮机的是温度为 440°C 的过热蒸气, 那么 Rankine 循环示意如下:



Question 39

逆卡诺 (Carnot) 循环供应 $35\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}$ 的制冷量, 冷凝器的温度为 30°C , 而制冷温度为 -20°C , 计算此制冷循环所消耗的功率以及循环的制冷系数。

Answer 39

根据 Carnot 热效率:

$$\eta_{\text{C}} = \frac{P_{\text{Q}}}{P_{\text{W}}} = \frac{35\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}}{P_{\text{W}}} = \frac{Q}{W} = \frac{T_{\text{L}}}{T_{\text{H}}} = \frac{273.15 - 20}{273.15 + 30} = 0.835$$

所以，消耗的功率为：

$$P_W = \frac{35}{0.835} \text{kJ} \cdot \text{s}^{-1} = \frac{35}{0.835} \text{kW} = 41.92 \text{kW}$$

制冷系数为：

$$\varepsilon_C = \frac{T_L}{T_H - T_L} = \frac{273.15 - 20}{50} = 5.063$$

Tip 3

这里的功率由制冷系数给出：

$$\varepsilon_C = 5.063 = \frac{P_Q}{P_W} = \frac{P_Q}{35 \text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}}$$

解得：

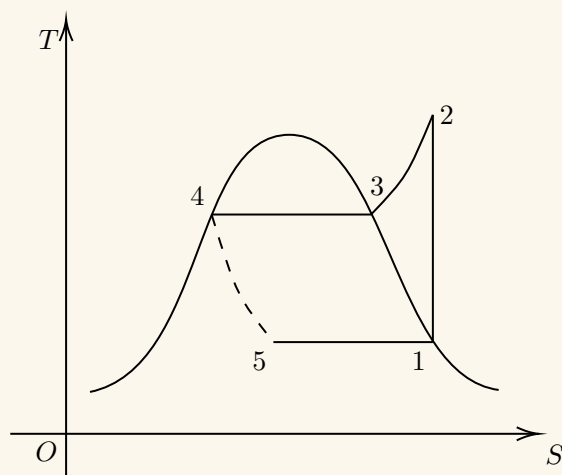
$$P_Q = \frac{35}{5.063} \text{kJ} \cdot \text{s}^{-1} = 6.913 \text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}$$

这里错主要是因为 Carnot 热效率写错了。

Question 40

单级蒸汽压缩制冷循环在 $T-S$ 图上的表示如图所示，请说明：

1. $a. 1 \rightarrow 2$ $b. 2 \rightarrow 3$ $c. 4 \rightarrow 5$ $d. 5 \rightarrow 1$ 各是什么过程；
2. 在什么设备内实现上述各个过程；
3. 这些设备在制冷循环中各起什么作用。



Answer 40

本题解答见表：

	过程	设备	设备之作用
a. $1 \rightarrow 2$	等熵压缩	压缩机	压缩, 产生高压蒸气
b. $2 \rightarrow 3$	等压冷却	冷凝器	使高压蒸气冷凝为过冷水
c. $4 \rightarrow 5$	节流膨胀	节流阀	产生低压饱和水
d. $5 \rightarrow 1$	等温蒸发	蒸发器	产生低压蒸气

9 2022 年 5 月 26 日 晴

Question 41

在一定的温度和压力下，某二元溶液的焓可用下式表达：

$$H = 400x_1 + 600x_2 + (40x_1 + 20x_2)x_1x_2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

求：

1. \bar{H}_1 和 \bar{H}_2
2. H_1 和 H_2
3. \bar{H}_1^∞ 和 \bar{H}_2^∞

Answer 41

先把原式化为单变量函数：

$$\begin{aligned} H &= 400x_1 + 600(1 - x_1) + 20x_1(1 + x_1)(1 - x_1) \\ &= -20x_1^3 - 180x_1 + 600 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1. 计算偏摩尔性质：

$$\begin{aligned} \bar{H}_1 &= H + (1 - x_1) \left(\frac{\partial H}{\partial x_1} \right)_{T,p} = -20x_1^3 - 180x_1 + 600 + (1 - x_1)(-60x_1^2 - 180) \\ &= 40x_1^3 - 60x_1^2 + 420 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \bar{H}_2 &= H - x_1 \left(\frac{\partial H}{\partial x_1} \right)_{T,p} = -20x_1^3 - 180x_1 + 600 - x_1(-60x_1^2 - 180) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 40x_1^3 + 600 \end{aligned}$$

2. 取极限：

$$H_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \bar{H}_1 = 400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$H_2 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \bar{H}_1 = 600 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 取极限:

$$\overline{H}_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \overline{H}_1 = 420 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\overline{H}_2^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \overline{H}_1 = 640 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Question 42

在 25°C、100kPa 条件下, 某二元溶液的摩尔焓与组成的关系式为:

$$H = 200x_1 + 300x_2 + H^E$$

其中 $H^E = (20x_1 + 10x_2)x_1x_2$ 求溶液中组分的偏摩尔焓, 无限稀释条件下的偏摩尔焓, 以及组分的偏摩尔超额焓。

Answer 42

把原始统一变量:

$$H = 200x_1 + 300x_2 + (20x_1 + 10x_2)x_1x_2 = 300 - 200x_1 + 10x_1(1+x_1)(1-x_1) = -10x_1^3 - 90x_1 + 300$$

然后微分:

$$\begin{aligned} \overline{H}_1 &= H + (1-x_1) \left(\frac{\partial H}{\partial x_1} \right)_{T,p} = -10x_1^3 - 90x_1 + 300 + (1-x_1)(-30x_1^2 - 90) \\ &= 20x_1^3 - 30x_1^2 + 210 \\ &= H - x_1 \left(\frac{\partial H}{\partial x_1} \right)_{T,p} = -10x_1^3 - 90x_1 + 300 - x_1(-30x_1^2 - 90) \\ &= 20x_1^3 + 300 \end{aligned}$$

取极限:

$$H_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \overline{H}_1 = 200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$H_2 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \overline{H}_1 = 300 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

取极限:

$$\overline{H}_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \overline{H}_1 = 210 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\overline{H}_2^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \overline{H}_1 = 320 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tip 4

偏摩尔超额焓是这样的:

$$\overline{H}_1^E = \overline{H}_1 - \overline{H}_1^{id} = \overline{H}_1 - H_1 = 40x_1^3 - 30x_1^2 + 10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\overline{H}_2^E = \overline{H}_2 - \overline{H}_2^{id} = \overline{H}_2 - H_2 = 20x_1^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Question 4.3

某二元混合物的焓的表达式为:

$$H = x_1 H_1 + x_2 H_2 + a x_1 x_2$$

试求 \overline{H}_1 和 \overline{H}_2

Answer 4.3

直接求导:

$$\begin{aligned}\overline{H}_1 &= H + (1 - x_1) \left(\frac{\partial H}{\partial x_1} \right)_{T,p} = x_1 H_1 + (1 - x_1) H_2 + a x_1 (1 - x_1) + (1 - x_1) (H_1 - H_2 + a - 2a x_1) \\ &= x_1 H_1 + (1 - x_1) (H_1 + a(1 - x_1)) = H_1 + a x_2^2\end{aligned}$$

根据原式为轮换对称式, 因此:

$$\overline{H}_2 = H_2 + a x_1^2$$

Question 4.4

在 293.2K, 0.1013MPa 时, 乙醇 (1) - 水 (2) 所形成的溶液, 其体积可以用下式表示:

$$V = 58.36 - 32.46x_2 - 42.98x_2^2 + 58.77x_2^3 - 23.45x_2^4$$

将乙醇和水的偏摩尔体积 \overline{V}_1 、 \overline{V}_2 表示为浓度 x_2 的函数, 纯乙醇, 纯水的摩尔体积和无限稀释下两者的体积。

Answer 4.4

首先计算偏摩尔性质^a:

$$\overline{V}_1 = V - x_2 \left(\frac{\partial V}{\partial x_2} \right)_{T,p} = 58.36 + 42.98x_2^2 - 117.54x_2^3 + 70.35x_2^4$$

$$\overline{V}_2 = V + (1 - x_2) \left(\frac{\partial V}{\partial x_2} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial V}{\partial x_2} \right)_{T,p} + \overline{V}_1 = 25.90 - 85.96x_2 + 219.29x_2^2 - 211.34x_2^3 + 70.35x_2^4$$

这样就有^b:

$$V_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \overline{V}_1 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \overline{V}_1 = 58.36$$

$$V_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 1} \overline{V}_2 = 18.24$$

无限稀释时：

$$V_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \bar{V}_1 = \lim_{x_2 \rightarrow 1} \bar{V}_1 = 54.15$$

$$V_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \bar{V}_2 = 25.90$$

^a本题题干中物理量均无量纲，故均视为纯数计算。

^b老师上课讲稿的 \bar{V}_2 的 x^4 项系数为 93.80，疑似有误

10 2022 年 6 月 02 日 晴

Question 45

用 R-K 方程和普遍化方法计算正丁烷气体在 500K 和 1.620MPa 下的逸度系数和逸度值。

Answer 45

所谓计算逸度，就是计算压缩因子，所以本题策略是先计算压缩因子，然后计算逸度。

1. R-K 方程法. 如本学期题目 7(3 月 30 日第一次作业)，知正丁烷的临界参数为 $T_c = 425.2\text{K}$ 、 $p_c = 3.8\text{MPa}$ 、 $\omega = 0.193$ ，计算 R-K 方程的系数：

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c} = 0.42748 \frac{8.314^2 \times 425.2^{2.5}}{3.8 \times 10^{-6}} \text{Pa} \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{Mmol}^{-2} = 28.99 \text{Pa} \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} = 0.08664 \frac{8.314 \times 425.2}{3.8 \times 10^{-6}} \text{m}^3 \cdot \text{Mmol}^{-1} = 8.060 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{Mmol}^{-1}$$

然后根据 R-K 方程：

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

反解^a出^b $V = 0.002326 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，压缩因子 $Z = 0.9062$ 。然后带入 R-K 方程的逸度系数计算式：

$$\begin{aligned} \ln \varphi &= Z - 1 - \ln \left(Z - \frac{bp}{RT} \right) - \frac{a}{bRT^{1.5}} \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \\ &= 0.9062 - 1 - \ln \left(0.9062 - \frac{8.060 \times 10^{-5} \times 1.620 \times 10^6}{8.314 \times 500^{1.5}} \right) \\ &\quad - \frac{28.99}{8.060 \times 10^{-5} \times 8.314 \times 500^{1.5}} \ln \left(1 + \frac{8.060 \times 10^{-5}}{0.002326} \right) \\ &= -0.1256 \end{aligned}$$

所以

$$\varphi = e^{-0.1256} = 0.8820$$

逸度为：

$$f = \varphi p = 0.8820 \times 1.620 \text{MPa} = 1.429 \text{MPa}$$

2. 普维法. 此时对比状态:

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{500}{425.2} = 1.176$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{1.620}{3.8} = 0.43$$

然后根据 Pitzer 的关系式:

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{1.176^{1.6}} = -0.2426$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{1.176^{4.2}} = 0.05194$$

对比第二 Virial 系数为:

$$\hat{B} = \frac{Bp_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 = -0.2426 + 0.193 \times 0.05194 = -0.2326$$

这样就知道:

$$B = \hat{B} \frac{RT_c}{p_c} = \frac{-0.2326 \times 8.314 \times 425.2}{3.8 \times 10^6} = -0.0002164$$

因此:

$$\ln \varphi = \int_0^p \frac{B}{RT} dp = \int_0^{1.620 \times 10^6} \frac{-0.0002164}{8.314 \times 500} dp = -0.08433$$

所以逸度系数为:

$$\varphi = e^{-0.08433} = 0.9191$$

逸度为:

$$f = \varphi p = 0.9191 \times 1.620 \text{ MPa} = 1.489 \text{ MPa}$$

^a利用 Patrick Barrie's program for solving cubic equations of state, 具体网址在 <http://www.mathaddict.net/realgas4.htm>, 或者列出式子 $1.620 \times 10^6 = \frac{8.314 \times 500}{28.99}$

$V - 8.060 \times 10^{-5} = \frac{500^{0.5} \times V(V - 8.060 \times 10^{-5})}{28.99}$ (此中 V 视作 $V/m^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), 这里使用前者。

^b此处 V 代表 V_m

Question 46

三元混合物的各组分摩尔分数分别 0.25、0.3 和 0.45, 在 6.585MPa 和 348K 下的各组分的逸度系数分别是 0.72、0.65 和 0.91, 求混合物的逸度。

Answer 46

这题简单, 直接带公式就可以:

$$\ln \varphi = \sum_{i=1}^3 x_i \ln \varphi_i = 0.25 \times \ln 0.72 + 0.3 \times \ln 0.65 + 0.45 \times \ln 0.91 = -0.2538$$

$$\ln f = \ln \varphi p = \ln \varphi + \ln p = -0.2538 + \ln 6.585 = 1.631$$

所以逸度为:

$$f = e^{1.631} = 5.109 \text{ MPa}$$

Question 47

312K、20MPa 下二元溶液中组分 1 的逸度为:

$$\hat{f}_1 = 6x_1 - 9x_1^2 + 4x_1^3$$

式中 x_1 为组分 1 的摩尔分数, \hat{f}_1 的单位是 MPa。求在上述温度、压力下:

1. 纯组分 1 的逸度及逸度系数;
2. 组分 1 的亨利系数 k_1 ;
3. 活度系数 γ_1 与 x_1 的关系式。

(组分 1 的标准态以 Lewis-Randall 定则为基准)

Answer 47

1. 当 1 为纯组分的时候^a, $f_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \hat{f}_1 = 6 - 9 + 4 = 1$, 所以此时:

$$\varphi_1 = \frac{f_1}{p} = \frac{1}{20} = 0.05$$

2. Henry 系数要根据 Henry 定律得到^b:

$$k_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\bar{f}_1}{x_1} = \frac{6x_1 - 9x_1^2 + 4x_1^3}{x_1} = 6$$

3. 根据活度系数定义可以立马得到:

$$\gamma_1 = \frac{\hat{f}_1}{p_1} = \frac{\hat{f}_1}{x_1 f_1} = \frac{6x_1 - 9x_1^2 + 4x_1^3}{x_1} = 6 - 9x_1 + 4x_1^2$$

^a这里视作 f 自动带有量纲为 MPa

^b这里也是 $k_1 = 6 \text{ kPa}$

Question 48

在一定温度、压力下, 某二元混合液的超额自由焓模型为:

$$\frac{G^E}{RT} = (-1.5x_1 - 1.8x_2)x_1x_2$$

式中 x_i 为摩尔分数。试求:

1. $\ln \gamma_1$ 与 $\ln \gamma_2$ 的表达式
2. $\ln \gamma_1^\infty$ 及 $\ln \gamma_2^\infty$

Answer 48

1. 注意到 n 是 n_1 或 n_2 的函数, 所以根据 Redlich-Kister 经验式:

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= \left(\frac{\partial \left(n \frac{G^E}{RT} \right)}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\left(-1.5 \frac{n_1}{n} - 1.8 \frac{n_2}{n} \right) \frac{n_1 n_2}{n} \right) \\&= \left(-1.5 \frac{n_1}{n} - 1.8 \frac{n_2}{n} \right) \frac{n_2 n - n_1 n_2}{n^2} + \left(-1.5 \frac{n - n_1}{n^2} + 1.8 \frac{n_2}{n^2} \right) \frac{n_1 n_2}{n} \\&= \left(-1.5 \frac{n_1}{n} - 1.8 \frac{n_2}{n} \right) \frac{n_2^2}{n^2} + \left(-1.5 \frac{n_2}{n^2} + 1.8 \frac{n_2}{n^2} \right) \frac{n_1 n_2}{n} \\&= (-1.5x_1 - 1.8x_2)x_2^2 + 0.3x_1x_2^2 \\&= 0.6x_1x_2^2 - 1.8x_2^2\end{aligned}$$

同理:

$$\ln \gamma_2 = -1.5x_1^2 - 0.6x_1^2x_2$$

2. 然后直接取极限即可:

$$\ln \gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_1 = -1.8$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln \gamma_2 = -1.5$$

Question 49

由实验测得在 0.1013MPa 下摩尔分数为 0.582 的甲醇 (1) 和摩尔分数为 0.418 的水的混合物的露点为 81.48°C, 查得第二维里系数的值如下表:

y_1	$B_{11}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$B_{22}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$B_{12}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0.582	-981	-559	-784

试求混合蒸气中甲醇与水的逸度系数。

Answer 49

这里面视水为组分 (2), 计算 Virial 系数:

$$\begin{aligned}B_m &= \sum_j^2 \sum_i^2 y_i y_j B_{ij} = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \\&= 0.582^2 \times (-981) + 2 \times 0.582(1 - 0.582)(-784) + (1 - 0.582)^2(-559) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -811 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

令:

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} = 2 \times (-784) + 981 + 559 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -28 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

于是：

$$\ln \hat{\varphi}_1 = \frac{p}{RT}(B_{11} + (1 - y_1)\delta_{12}) = \frac{0.1013 \times 10^6}{8.314 \times (81.48 + 273.15)}(-981 - 0.582^2 \times 28) \times 10^6 = -0.0340$$

$$\ln \hat{\varphi}_2 = \frac{p}{RT}(B_{22} + y_1\delta_{12}) = \frac{0.1013 \times 10^6}{8.314 \times (81.48 + 273.15)}(-559 - 0.418^2 \times 28) \times 10^6 = -0.0194$$

这样就解得：

$$\hat{\varphi}_1 = e^{-0.0340} = 0.967 \quad , \quad \hat{\varphi}_2 = e^{-0.0194} = 0.981$$

Question 50

某二元体系 50°C 的液相组成为 $x_1 = 30\%$ (摩尔分率), $p_{1s} = 0.431\text{kPa}$, $p_{2s} = 24.9\text{kPa}$, 假设气相是理想气体混合物, 液相的活度系数分别为 $\gamma_1 = 2.92$, $\gamma_2 = 1.17$ 试计算该体系汽液平衡时的汽相组成和平衡压力。

Answer 50

平衡压力通过逸度的定义与 Henry 定律：

$$p = y_1 p + y_2 p = \gamma_1 x_1 p_{1s} + \gamma_2 x_2 p_{2s} = 2.92 \times 0.3 \times 0.431 + 1.17 \times 0.7 \times 24.9\text{kPa} = 20.77\text{kPa}$$

总压知道, 气相组成直接算出：

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{\gamma_1 x_1 p_{1s}}{p} = \frac{2.92 \times 0.3 \times 0.431}{20.77} = 0.0182$$

$$y_2 = \frac{p_2}{p} = \frac{\gamma_2 x_2 p_{2s}}{p} = \frac{1.17 \times 0.7 \times 24.9}{20.77} = 0.982$$

后记

“若能避开猛烈的狂喜，自然不会有悲痛来袭”

——太宰治《人间失格》

写这个作业的时候，或许也不是为了什么，真的是脑子抽筋了，才会这么认真。不过我真的是很较真的人，每一个符号好像都有意义，带*的就真的是行程卡上有一个星星；¹不过这些确实没人看得懂，也没人看得到，哈哈。

所以这个作业文档就是记录了我的一些幼稚的行为，可能也会有很多的错误，所以慎看，就行了。

——2022年5月2日

直至今日，最后一次作业完成了，本学期《化工热力学》课程共有10次作业，50道习题，虽说是32学时的小课。但是这个作业是写的最认真的一次（哈哈），由于计算器未带回，所有数学与数值计算都通过软件 WolframAlpha²，全文不包含任何一个代码外的图片，全部的图片使用 Tikz 宏包绘制， \LaTeX 排版，出错的地方在所难免，所以所有的细节如有出错的，近期将再进行修改（毕竟是因为要考试了不能整错的上，已发现的是一些单位的错误。其余数值的错误基本没有发现。）

我想说两句，时至今日，化工热力学仍然在开展课程。对，这门课程是应该研习，但是32学时太长。应并入化工原理课程中或者直接并入物理化学，在前几章介绍状态方程中直接给出这些个经验方程。甚至 Virial 方程根本就是展开到前几项，因此也不必觉得很奇妙，而剩余性质、超额性质这些概念，都在物理化学课程中学习，浅尝辄止，只需加以应用，不需要多少口舌。如逸度、活度相关概念，在物理化学中也讲过了，在多组分热力学之一重点于此，利用时只需要反复练习和理解，并不需要单开设课程来学习。

《化工热力学》是给出能量和物质有效利用极限的课程³，着眼点明显只有两个：物质和能量，所以相平衡和循环是其终极法门，但是计算的时候，相平衡大多需要借助电脑，循环也只是热物理的一些小小的 trick 罢了。所以这门课的未来发展需要转向计算机的操作，甚至在解方程的时候，5次以下方程完全可以直接计算机求出解析解，手动迭代毫无必要，应予舍弃。在处理化工数据，图表很有用，但是图不精确，而且也是根据实验然后进行拟合得来。甚至不一定是作者科学统计分析，直接凭手画，不如给出数据自己拟合，身为21世纪的大学生，用电脑做数据分析已经是基本技能了，不需要那么多的图然后再内插什么的，完全没有必要。而遗留的热力学表也应该作为原始数据再经挑选和拟合使用，应借助计算机这一强大（但处理这些问题简直牛刀小试）的工具。

总之，这些计算作为练习即可，十分重视毫无必要。

¹虽然我的女朋友有时很气人有时令人无语，但是确实我非常爱♡哈哈哈哈哈打个说明。

²Version 2.0.12

³参见冯新《化工热力学》

—2022 年 6 月 8 日

此次更新修正了一些错误，具体题号为：2、3、23、28、31、39、41、42、44。这其中绝大部分是计算是错误与单位的错误（有些单位懒得改了，比如积分的一些细节），更多上是叙述不完善，等问题（打在红框内的 *Tips* 里）。很多题目（就比如 23 题），给的所谓参考答案写的也不对。在本讲义里加以解释说明。总之此讲义修改后比较完善。个别数值稍有偏差是计算和数据取得的问题，或者是参考答案还在迭代求解，令人无语。

这是此讲义最后一次更新了，考试愉快！

—2022 年 6 月 12 日