前节内容回顾

- 1 多常数方程的特点：多常数，高次型，状态方程涉及更多的流体物性信息，准确性高

- 2 virial方程

$$Z=1+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\cdots$$

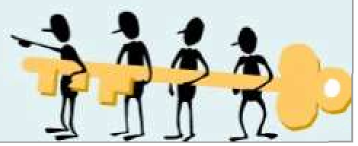
两项截断式　two term virial equation

$$\boxed{Z=\frac{pV}{RT}=1+\frac{B}{V}}$$

微观上，virial系数反映了分子间的相互作用。第二virial系数B反映了两分子间的相互作用，第三virial系数C反映了三分子间的相互作用，.....

宏观上，virial系数仅是温度的函数

化学工程与工艺



- 3 第二virial系数的求取

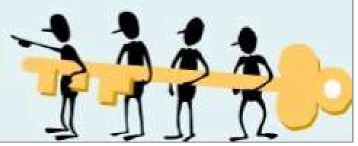
① 对应态关联式

较多的应用于非极性、弱极性物质

$$\frac{Bp_c}{RT_c} = B^{(0)} + \omega B^{(1)}$$

$B^{(0)}$、$B^{(1)}$由T_r计算

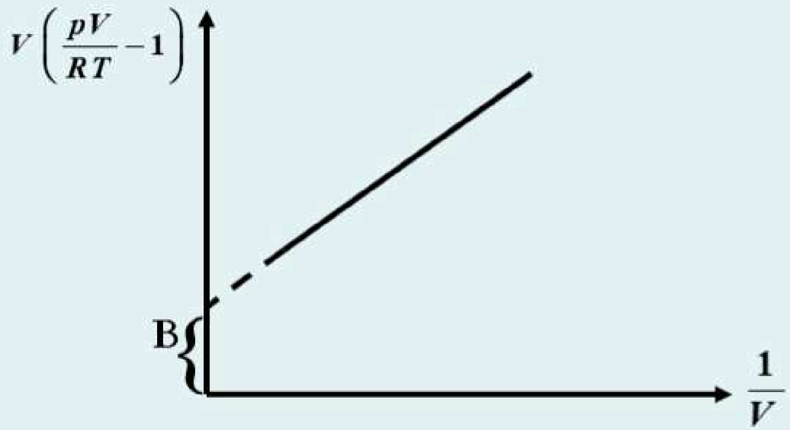
Tsonopoulos、Pitzer等关联式



② 从P-V-T数据确定

由 $$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \cdots$$

$$\Longrightarrow V\left(\frac{pV}{RT} - 1\right) = B + \frac{C}{V} + \cdots$$



③ 利用Z~p图

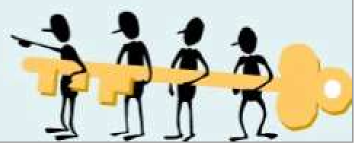
$$Z = 1 + \frac{Bp}{ZRT} + \frac{Cp^2}{(ZRT)^2} + \cdots$$

$$B = RT \lim_{p \to 0}\left(\frac{Z-1}{p}\right) Z = RT \lim_{p \to 0}\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T$$

Boyle温度T_B $\quad B(T_B) = 0$或$\lim\limits_{p \to 0}\left(\dfrac{Z-1}{p}\right)_{T=T_B} \to 0$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = 0$$

化学工程与工艺

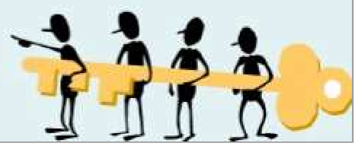


- 4 Benedict-Webb-Rubin（BWR）方程

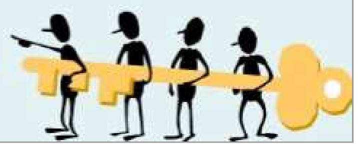
  第一个能在高密度区表示流体p-V-T和计算汽液平衡的多常数方程

- 5 Martin-Hou（MH）方程

  数学形式整齐，温度函数有规律，9个常数反映了较多的热力学性质的普遍化规律，可用于非极性至强极性化合物，是优秀的状态方程



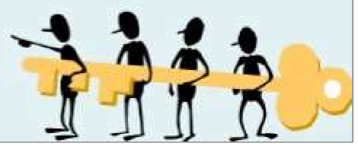
- 6 混合法则
- 混合物的虚拟参数与混合物的组成和所含的纯物质的参数之间的关系式。
- 不同的状态方程对应不同的混合法则。



- 本次课内容：
- 1. 状态方程体积根的求解方法
- 2. 第二章内容总结
- 3. 第一、第二章测试

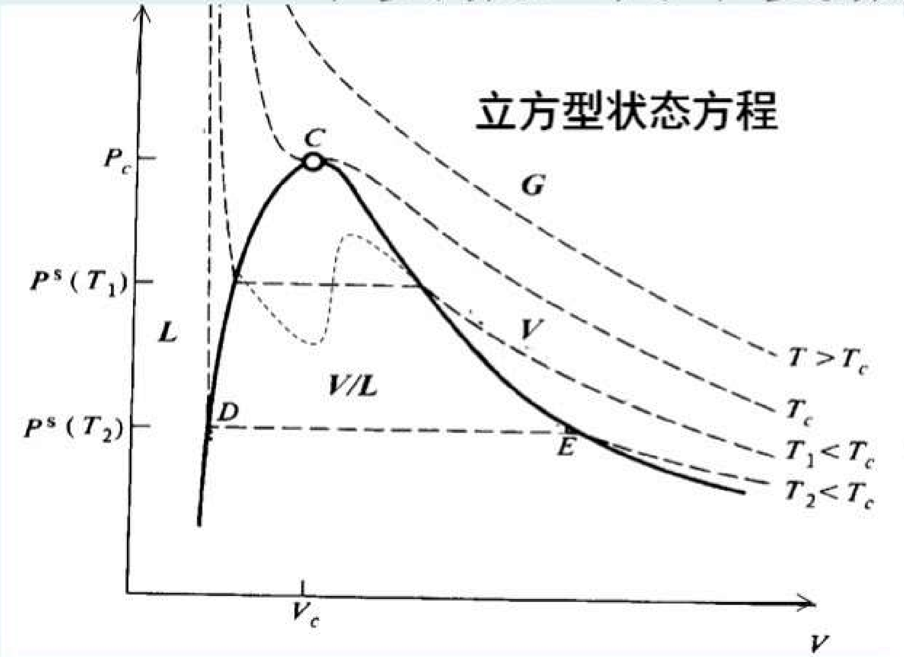
- §2-7 状态方程体积根的求解
- 1 状态方程体积根在p-V图上的几何形态
- 一般以p为显函数的立方型状态方程可化为关于V的三次方程，如SRK方程

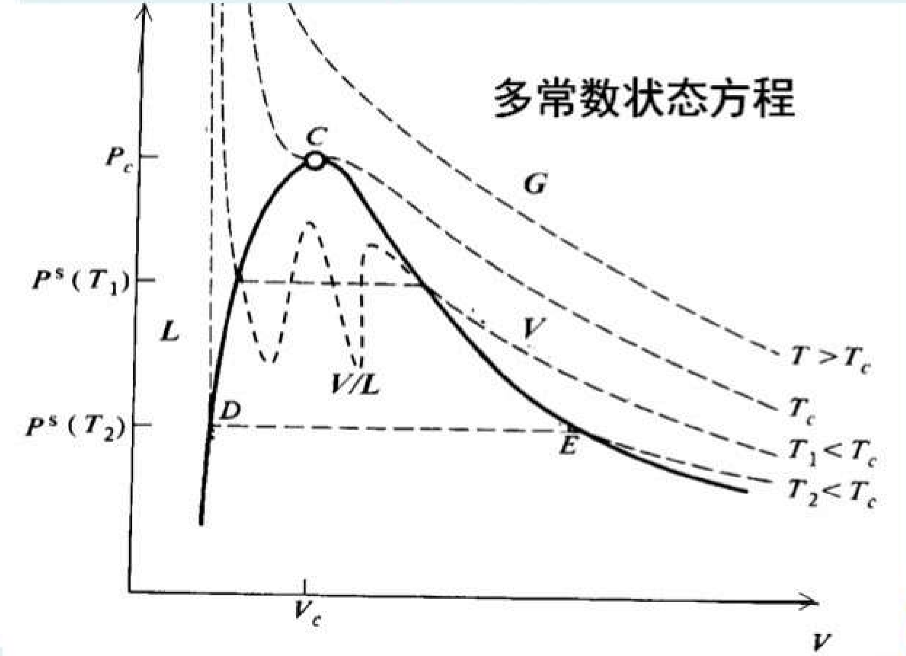
$$V^3-\frac{RT}{p}V^2+\left(\frac{a}{p}-b^2-\frac{bRT}{p}\right)V-\frac{ab}{p}=0$$



T、p给定时，该方程最多有三个根，有物理意义的一般有两种情况：

- 三个实根,最大为蒸气体积，最小为液相体积
- 一个实根，两个复根，实根为气相体积





- 2 状态方程体积根的求解
- 1）解析求根
- 立方型状态方程均可化成V的三次代数方程

$$V^3 + kV^2 + mV + n = 0$$

- 对不同状态方程，其系数值见P26表2-4
- 其解析根为V_1、V_2、V_3
- 见P26

$$令 L_1 = \frac{m}{3} - \left(\frac{k}{3}\right)^2$$

$$L_2 = \left(\frac{n}{2}\right) - \left(\frac{k}{3}\right)\left(L_1 + \frac{m}{6}\right)$$

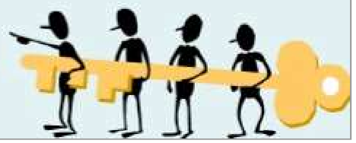
$$h = (L_1)^3 + (L_2)^2$$

- **h=0时，**

$$V_1 = -\frac{k}{3} - 2\sqrt[3]{L_2}$$

$$V_2 = V_3 = \sqrt[3]{L_2} - \frac{k}{3}$$

化学工程与工艺



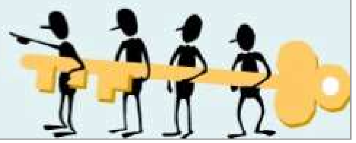
- $h \neq 0$时，

$$V_1 = \left(\sqrt{h} - L_2\right)^{\frac{1}{3}} + \left(-\sqrt{h} - L_2\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{k}{3}$$

$$V_2 = \frac{\sqrt{3}\,i - 1}{2}\left(\sqrt{h} - L_2\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{\sqrt{3}\,i + 1}{2}\left(-\sqrt{h} - L_2\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{k}{3}$$

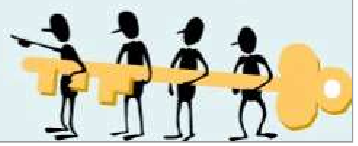
$$V_3 = \frac{\sqrt{3}\,i - 1}{2}\left(-\sqrt{h} - L_2\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{\sqrt{3}\,i + 1}{2}\left(\sqrt{h} - L_2\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{k}{3}$$

化学工程与工艺



- 2 数值求根
- 对五次及以上的方程主要是数值法求根，常用Newton-Raphson迭代法
- 若求$p=p(T,V)$的根，可写为

  $f(V)=p(T,V)-p=0$
- 将函数$f(V)$围绕根的初值进行Taylor展开



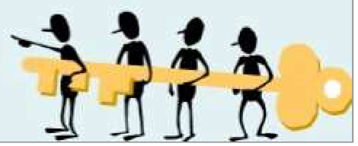
$$f(V)=f(V_0)+\left(V-V_0\right)f'(V_0)$$

$$+\frac{1}{2}\left(V-V_0\right)^2 f''(V_0)+\cdots=0$$

- 取V_0尽可能接近V收敛较快，截取展开式前两项，得

$$f\left(V_0\right)+\left(V-V_0\right)f'\left(V_0\right)=0 \qquad V=V_0-\frac{f(V_0)}{f'(V_0)}$$

化学工程与工艺



- 写成迭代形式为

$$V_{(n+1)} = V_{(n)} - \frac{f(V_{(n)})}{f'(V_{(n)})}$$

- 重复迭代直到

$$V_{(n+1)} - V_{(n)} \prec \varepsilon$$

$V_{(n+1)}$ 即为根的近似值

- 3 图解求根

化学工程与工艺

- 例1：P20 用RK方程计算异丁烷：1）在420K和2MPa时的摩尔体积。2）380K时的饱和气、液相摩尔体积，已知饱和蒸汽压2.25MPa。
- 解：1）查附录p238，
- T_c=408.1K，p_c=3.648MPa，ω=0.176
- 2）计算方程常数，写出方程形式

$$a = 0.42748\frac{R^2T_c^{2.5}}{p_c} = 2.725\times10^6\,MPa\cdot K^{0.5}\cdot cm^6\cdot mol^{-2}$$

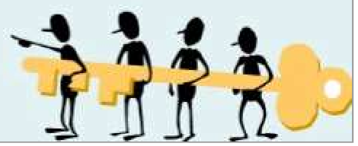
$$b = 0.08664\frac{RT_c}{p_c} = 80.58cm^3\cdot mol^{-1}$$

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

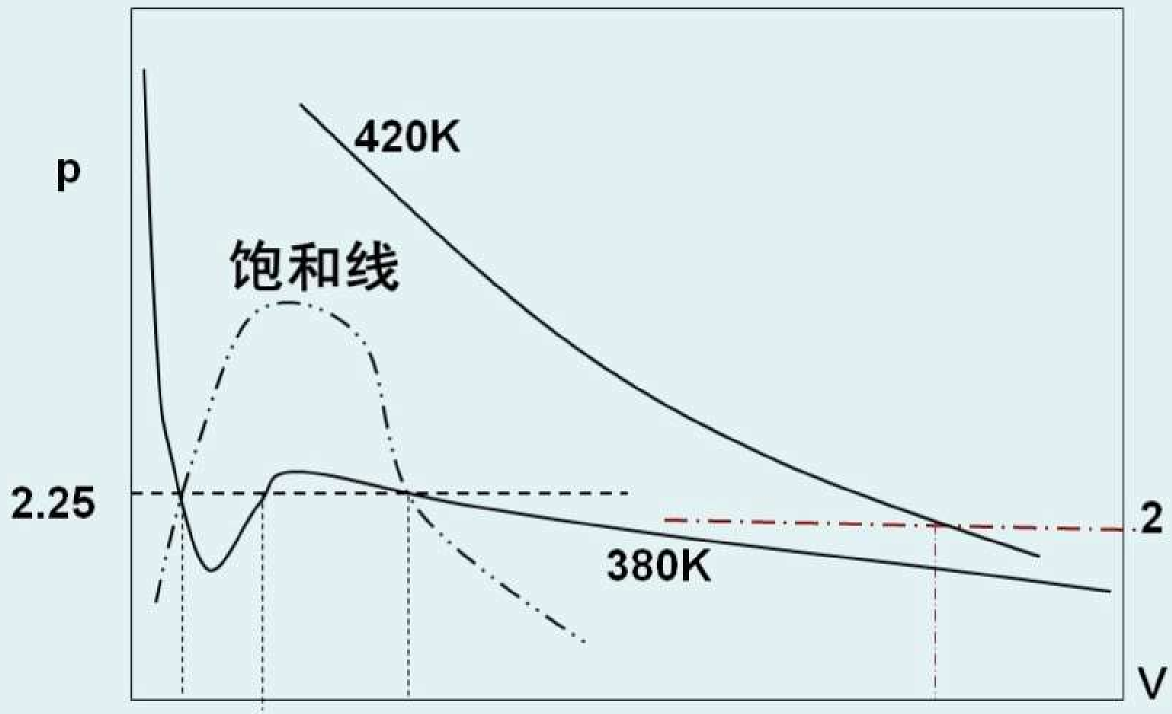
$$= \frac{RT}{V-80.58} - \frac{2.725\times10^6/T^{0.5}}{V(V+80.58)}$$

- 3）图解求根

化学工程与工艺



- 由方程在图p-V上做出380K和420K两条等温线



化学工程与工艺

- 4）数值求解—迭代
- 对于气体

$$V_{i+1} = \frac{RT}{p} + b - \frac{a(V_i - b)}{T^{0.5} p V_i (V_i + b)}$$

$$V_0 = \frac{RT}{p}$$

对于液体

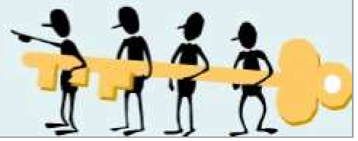
$$V_{i+1} = b + \frac{RT - p\left(V_i - b\right)}{a} \bullet T^{1/2} V_i \left(V_i + b\right)$$

$$V_0 = b$$

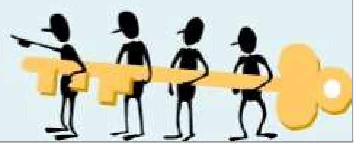
可借助计算机完成迭代计算

Excel、Matlab、Python、Julia

化学工程与工艺



- 例2：欲在一7500cm^3的钢瓶中装入1000g的丙烷，且在253.2℃（526.35K）下工作，若钢瓶的安全工作压力10MPa，问是否有危险？
- 分析：装了以后的压力能到多大?此工作条件下能装多少丙烷？在此工作条件下装这么多丙烷最少要用多大的容器？
- 解：1）查临界参数及ω P238
- T_c=369.85K，P_c=4.249MPa，ω=0.152



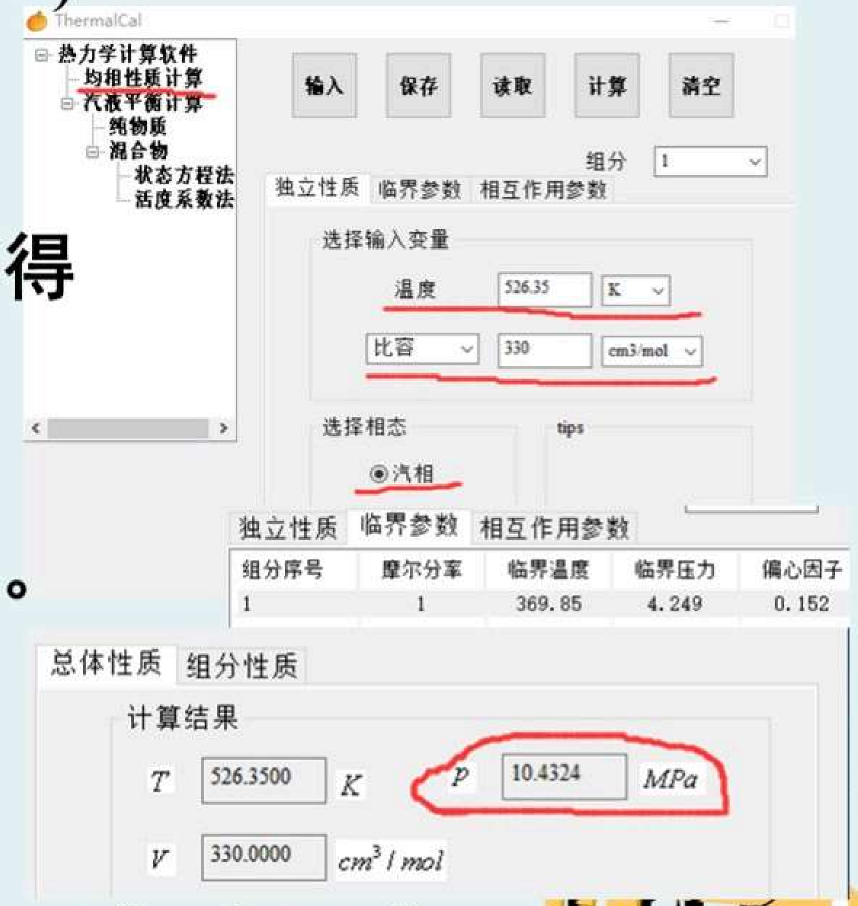
- 2）装入1000g丙烷后的摩尔体积

$$V=\frac{7500}{1000/44}=330(cm^{3}\cdot mol^{-1})$$

- 3）此条件下钢瓶的压力
- 应用PR方程，由软件计算得

$$p=10.43MPa$$

- >10MPa，所以会有危险。
  - 还可以怎么做？

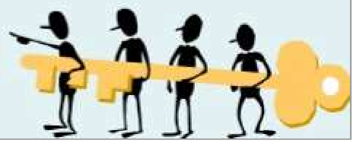


化学工程与工艺

- 课后习题见第二章3发布的预习

第二章重点内容

- 1 纯物质的p-v-t相图
- p-v图，临界点及其数学特征、三种不同类型等温线的特点、5个主要相区。
- 2 状态方程
- 以van der Waals方程为代表的立方型状态方程，各方程修正的方式，方程特点。
- 以virial方程为代表的多常数状态方程，常数的意义及方程特点,常见的多常数方程。



- 3 混合法则

混合物的虚拟参数与混合物的组成和所含的纯物质的参数之间的关系式。

不同方程采用不同的混合法则。

- 4 方程的求解方法：
- 了解图解求根、解析求根、掌握数值求解的方法，掌握应用软件进行计算 。