

习题：

2-1. 为什么要研究流体的 p - V - T 关系？

答：在化工过程的分析、研究与设计中，流体的压力 p 、体积 V 和温度 T 是流体最基本的性质之一，并且是可以通过实验直接测量的。而许多其它的热力学性质如内能 U 、熵 S 、Gibbs 自由能 G 等都不方便直接测量，它们需要利用流体的 p - V - T 数据和热力学基本关系式进行推算；此外，还有一些概念如逸度等也通过 p - V - T 数据和热力学基本关系式进行计算。因此，流体的 p - V - T 关系的研究是一项重要的基础工作。

2-2. 理想气体的特征是什么？

答：假定分子的大小如同几何点一样，分子间不存在相互作用力，由这样的分子组成的气体叫做理想气体。严格地说，理想气体是不存在的，在极低的压力下，真实气体是非常接近理想气体的，可以当作理想气体处理，以便简化问题。

理想气体状态方程是最简单的状态方程：

$$pV = RT$$

2-3. 偏心因子的概念是什么？为什么要提出这个概念？它可以直接测量吗？

答：纯物质的偏心因子 ω 是根据物质的蒸气压来定义的。实验发现，纯态流体对比饱和蒸气压的对数与对比温度的倒数呈近似直线关系，即符合：

$$\log p_r^s = \alpha \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \quad \text{其中, } p_r^s = \frac{p^s}{p_c}$$

对于不同的流体， α 具有不同的值。但 Pitzer 发现，简单流体（氩、氪、氙）的所有蒸气压数据落在了同一条直线上，而且该直线通过 $T_r = 0.7$, $\log p_r^s = -1$ 这一点。对于给定流体对比蒸气压曲线的位置，能够用在 $T_r = 0.7$ 的流体与氩、氪、氙（简单球形分子）的 $\log p_r^s$ 值之差来表征。

Pitzer 把这一差值定义为偏心因子 ω ，即

$$\omega = -\log p_r^s - 1.00 \quad (T_r = 0.7)$$

任何流体的 ω 值都不是直接测量的，均由该流体的临界温度 T_c 、临界压力 p_c 值及 $T_r = 0.7$ 时的饱和蒸气压 p^s 来确定。

2-4. 纯物质的饱和液体的摩尔体积随着温度升高而增大，饱和蒸气的摩尔体积随着温度的升高而减小吗？

答：正确。由纯物质的 p - V 图上的饱和蒸气和饱和液体曲线可知。

2-5. 同一温度下，纯物质的饱和液体与饱和蒸气的热力学性质均不同吗？

答：同一温度下，纯物质的饱和液体与饱和蒸气的 Gibbs 自由能是相同的，这是纯物质气液

平衡准则。其他的热力学性质均不同。

2-6. 常用的三参数的对应状态原理有哪几种？

答：常用的三参数对比态原理有两种，一种是以临界压缩因子 Z_c 为第三参数；另外一种是以 Pitzer 提出的以偏心因子 ω 作为第三参数的对应状态原理。

2-7. 总结纯气体和纯液体 p - V - T 计算的异同。

答：许多 p - V - T 关系如 RKS 方程、PR 方程及 BWR 方程既可以用于计算气体的 p - V - T ，又都可以用到液相区，由这些方程解出的最小体积根即为液体的摩尔体积。当然，还有许多状态方程只能较好地说明气体的 p - V - T 关系，不适用于液体，当应用到液相区时会产生较大的误差。与气体相比，液体的摩尔体积容易测定。除临界区外，温度（特别是压力）对液体容积性质的影响不大。除状态方程外，工程上还常常选用经验关系式和普遍化关系式等方法来估算。

2-8. 简述对应状态原理。

答：对比态原理认为，在相同的对比状态下，所有的物质表现出相同的性质。

对比态原理是从适用于 p - V - T 关系两参数对比态原理开始的，后来又发展了适用于许多热力学性质和传递性质的三参数和更多参数的对比态原理。

2-9. 如何理解混合规则？为什么要提出这个概念？有哪些类型的混合规则？

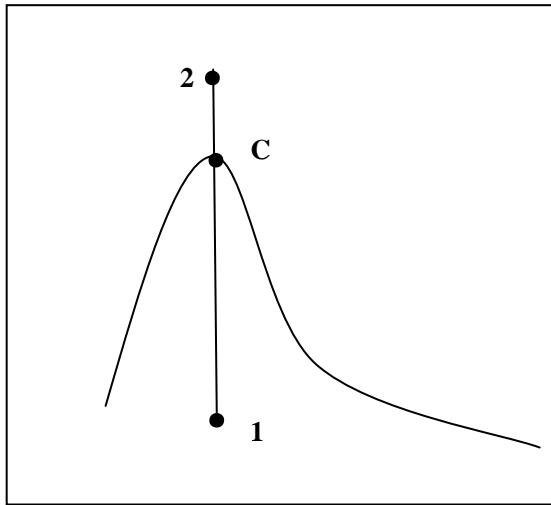
答：对于真实流体，由于组分的非理想性及由于混合引起的非理想性，使得理想的分压定律和分体积定律无法准确地描述流体混合物的 p - V - T 关系。如何将适用于纯物质的状态方程扩展到真实流体混合物是化工热力学中的一个热点问题。目前广泛采用的方法是将状态方程中的常数项，表示成组成 x 以及纯物质参数项的函数，这种函数关系称作为混合规则。

对于不同的状态方程，有不同的混合规则。寻找适当的混合规则，计算状态方程中的常数项，使其能准确地描述真实流体混合物的 p - V - T 关系，常常是计算混合热力学性质的关键。

常用的混合规则包括适用于压缩因子图的虚拟临界性质的混合规则、维里系数的混合规则以及适用于立方型状态方程的混合规则。

2-10. 在一个刚性的容器中，装入了 1mol 的某一纯物质，容器的体积正好等于该物质的摩尔临界体积 V_c 。如果使其加热，并沿着习题图 2-1 的 p - T 图中的 1→C→2 的途径变化（C 是临界点）。请将该变化过程表示在 p - V 图上，并描述在加热过程中各点的状态和现象。

解：由于加热过程是等容过程，1→C→2 是一条 $V = V_c$ 的等容线，所以在 p - V 图可以表示为如图的形式。点 1 表示容器中所装的是该物质的汽液混合物（由饱和蒸汽和饱和液体组成）。沿 1→2 线，是表示等容加热过程。随着过程的进行，容器中的饱和液体体积与饱和蒸汽体积的相对比例有所变化，但由图可知变化不是很大。到了临界点 C 点时，汽液相界面逐渐消失。继续加热，容器中一直是均相的超临界流体。在整个过程中，容器内的压力是不断增加的。



2-11. 已知 SO_2 在 431K 下, 第二、第三 Virial 系数分别为: $B = -0.159 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$, $C = 9.0 \times 10^{-3} \text{ m}^6 \cdot \text{kmol}^{-2}$, 试计算:

- (1) SO_2 在 431K、 $10 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下的摩尔体积;
- (2) 在封闭系统内, 将 1kmol SO_2 由 $10 \times 10^5 \text{ Pa}$ 恒温 (431K) 可逆压缩到 $75 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时所作的功。

解: (1) 三项维里方程为:

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \quad (\text{A})$$

将 $p=10 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T=431 \text{ K}$, $B = -0.159 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$, $C = 9.0 \times 10^{-3} \text{ m}^6 \cdot \text{kmol}^{-2}$ 代入式 (A)

并整理得:

$$0.279V^3 - V^2 + 0.159V - 9 \times 10^{-6} = 0$$

$$\text{迭代求解, 初值为: } V = \frac{RT}{p} = 3.5 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$$

迭代结果为: $V = 3.39 \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$

$$(2) \text{ 压缩功 } -\partial W = p dV$$

由 (A) 式得: $p = RT \left(\frac{1}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} \right)$, 则:

$$\begin{aligned} W &= -RT \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{1}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} \right) dV \\ &= -RT \left[\ln \frac{V_2}{V_1} - B \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) - \frac{C}{2} \left(\frac{1}{V_2^2} - \frac{1}{V_1^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B})$$

当 $p=75 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 用 (1) 同样的方法解出:

$$V = 0.212 \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$$

将 $V_1 = 3.39 \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$, $V_2 = 0.212 \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ 代入式 (B) 解出:

$$W = 77 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

2-12. 试计算一个 125cm^3 的刚性容器, 在 50°C 和 18.745MPa 的条件下能贮存甲烷多少克 (实验值为 17g)? 分别用理想气体方程和 RK 方程计算 (RK 方程可以用软件计算)。

解: 由附录三查得甲烷的临界参数为: $T_c = 190.56\text{K}$, $p_c = 4.599\text{MPa}$, $\omega = 0.011$

(1) 利用理想气体状态方程 $pV = RT$ 得:

$$V = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times (273.15 + 50)}{18.745 \times 10^6} = 1.433 \times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 143.3 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = M \cdot \frac{V_{\text{总}}}{V} = 16 \times \frac{125}{143.3} = 13.95 \text{g}$$

(2) RK 方程

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

式中:

$$a = 0.42748R^2T_c^{2.5} / p_c = \frac{0.42748 \times (8.314)^2 \times (190.56)^{2.5}}{4.599 \times 10^6} = 3.2207 \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 0.08664RT_c / p_c = \frac{0.08664 \times 8.314 \times 190.56}{4.599 \times 10^6} = 2.985 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A = \frac{ap}{R^2 T^{2.5}} = \frac{3.2207 \times 18.745 \times 10^6}{(8.314)^2 \times (323.15)^{2.5}} = 0.4653$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{2.985 \times 10^{-5} \times 18.745 \times 10^6}{8.314 \times 323.15} = 0.2083$$

$$\text{按照式 (2-16a)} \quad Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left(\frac{h}{1+h} \right) = \frac{1}{1-h} - 2.2342 \left(\frac{h}{1+h} \right)$$

$$\text{和式 (2-16b)} \quad h = \frac{b}{V} = \frac{B}{Z} = \frac{0.2083}{Z}$$

迭代计算, 取初值 $Z=1$, 迭代过程和结果见下表。

迭代次数	Z	h
------	-----	-----

0	1	0.2083
1	0.8779	0.2373
2	0.8826	0.2360
3	0.8823	0.2361
4	0.8823	0.2361

$$V = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.8823 \times 8.314 \times 323.15}{18.745 \times 10^6} = 1.265 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol} = 126.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = M \cdot \frac{V_{\text{总}}}{V} = 16 \times \frac{125}{126.5} = 15.81 \text{ g}$$

可见，用 RK 方程计算更接近实验值。

2-13. 欲在一个 7810 cm^3 的钢瓶中装入 1kg 的丙烷，且在 253.2°C 下工作，若钢瓶的安全工作压力为 10 MPa ，问是否安全？

解：查得丙烷的临界性质为： $T_c = 369.83 \text{ K}$, $p_c = 4.248 \text{ MPa}$, $\omega = 0.152$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000}{44} = 22.727 \text{ mol}$$

$$V = \frac{V_{\text{总}}}{n} = \frac{7810 \times 10^{-6}}{22.727} = 343.63 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{使用 RK 方程: } p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}$$

首先用下式计算 a , b :

$$a = 0.42748 R^2 T_c^{2.5} / p_c = 0.42748 \times \frac{8.314^2 \times 369.83^{2.5}}{(4.248 \times 10^6)} = 18.296 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 0.08664 R T_c / p_c = 0.08664 \times \frac{8.314 \times 369.83}{4.248 \times 10^6} = 6.2771 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

代入 RK 方程得： $p = 9.870 \text{ MPa}$

非常接近于 10 MPa ，故有一定危险。

2-14. 试用 RKS 方程计算异丁烷在 300 K , $3.704 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时的饱和蒸气的摩尔体积。已知实验值为 $V = 6.081 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解：由附录三查得异丁烷的临界参数为： $T_c = 407.8 \text{ K}$, $p_c = 3.640 \text{ MPa}$, $\omega = 0.177$

$$T_r = T/T_c = 300/407.8 = 0.7357$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 = 0.480 + 1.574 \times 0.177 - 0.176 \times 0.177^2 = 0.7531$$

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 = [1 + 0.7531(1 - 0.7357^{0.5})]^2 = 1.2258$$

$$a(T) = a \cdot \alpha(T) = 0.4278R^2T_c^2 / p_c \cdot \alpha(T) = 0.42748 \times \frac{(8.314)^2 \times (407.8)^2}{3.640 \times 10^6} \times 1.2258 = 1.6548(\text{Pa} \cdot \text{m}^6) / \text{mol}^2$$

$$b = 0.08664RT_c / p_c = 0.08664 \times 8.314 \times 407.8 / (3.640 \times 10^6) = 8.0700 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$A = \frac{ap}{R^2T^2} = \frac{1.6548 \times 3.704 \times 10^5}{(8.314)^2 \times (300)^2} = 0.09853$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{8.0700 \times 10^{-5} \times 3.704 \times 10^5}{8.314 \times 300} = 0.01198$$

按照式 (2-16a) $Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left(\frac{h}{1+h} \right) = \frac{1}{1-h} - 8.2245 \left(\frac{h}{1+h} \right)$

和式 (2-16b) $h = \frac{b}{V} = \frac{B}{Z} = \frac{0.01198}{Z}$

迭代计算, 取初值 $Z=1$, 迭代过程和结果见下表。

迭代次数	Z	h
0	1	0.01198
1	0.9148	0.01310
2	0.9070	0.01321
3	0.9062	0.01322
4	0.9061	0.01322
5	0.9061	0.01322

$$V = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.9061 \times 8.314 \times 300}{3.704 \times 10^6} = 6.1015 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\text{误差 } (6.031 - 6.1015) \times 10^{-2} / 6.031 \times 10^{-2} = -1.2\%$$

2-15. 试分别用 RK 方程及 RKS 方程计算在 273K、 $1000 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下, 氮的压缩因子值, 已知实验值为 $Z=2.0685$ 。

解: 由附录三查得氮的临界参数为: $T_c = 126.10 \text{ K}$, $p_c = 3.394 \text{ MPa}$, $\omega = 0.040$

(1) RK 方程

$$a = 0.42748R^2T_c^{2.5} / p_c = \frac{0.42748 \times (8.314)^2 \times (126.10)^{2.5}}{3.394 \times 10^6} = 1.5546 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 0.08664RT_c / p_c = \frac{0.08664 \times 8.314 \times 126.10}{3.394 \times 10^6} = 2.6763 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A = \frac{ap}{R^2 T^{2.5}} = \frac{1.5546 \times 100 \times 10^6}{(8.314)^2 \times (273)^{2.5}} = 1.8264$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{2.6763 \times 10^{-5} \times 1000 \times 10^5}{8.314 \times 273} = 1.1791$$

按照式 (2-16a) $Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left(\frac{h}{1+h} \right) = \frac{1}{1-h} - 1.5489 \left(\frac{h}{1+h} \right)$

和式 (2-16b) $h = \frac{b}{V} = \frac{B}{Z} = \frac{1.1791}{Z}$

迭代计算, 取初值 $Z=2$, 迭代过程和结果见下表。

迭代次数	Z	h
0	2	0.58955
1	1.862	0.6332
2	2.1260	0.5546
3	1.6926	0.6966
4	0.8823	0.2361
.....		

迭代不收敛, 采用 RK 方程解三次方程得:

$$v=0.00004422 \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$Z = \frac{pV}{RT} = \frac{4.422 \times 10^{-5} \times 1000 \times 10^5}{8.314 \times 273} = 1.9485$$

RKS 方程

$$T_r = T / T_c = 273 / 126.1 = 2.1649$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 = 0.480 + 1.574 \times 0.040 - 0.176 \times 0.040^2 = 0.5427$$

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 = [1 + 0.5427(1 - 2.1649^{0.5})]^2 = 0.5538$$

$$a(T) = a \cdot \alpha(T) = 0.4278 R^2 T_c^2 / p_c \cdot \alpha(T) = 0.42748 \times \frac{(8.314)^2 \times (126.1)^2}{3.394 \times 10^6} \times 0.5538 = 0.076667 (\text{Pa} \cdot \text{m}^6)/\text{mol}^2$$

$$b = 0.08664 RT_c / p_c = 0.08664 \times 8.314 \times 126.1 / (3.394 \times 10^6) = 2.6763 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$A = \frac{ap}{R^2 T^2} = \frac{0.076667 \times 1000 \times 10^5}{(8.314)^2 \times (273)^2} = 1.4882$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{2.6763 \times 10^{-5} \times 1000 \times 10^5}{8.314 \times 273} = 1.1791$$

按照式 (2-16a) $Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left(\frac{h}{1+h} \right) = \frac{1}{1-h} - 1.2621 \left(\frac{h}{1+h} \right)$

和式 (2-16b) $h = \frac{b}{V} = \frac{B}{Z} = \frac{1.1791}{Z}$

同样迭代不收敛

采用 RKS 方程解三次方程得:

$$V=0.00004512\text{m}^3/\text{mol}$$

$$Z = \frac{pV}{RT} = \frac{4.512 \times 10^{-5} \times 1000 \times 10^5}{8.314 \times 273} = 1.9881$$

2-16. 试用下列各种方法计算水蒸气在 $107.9 \times 10^5 \text{Pa}$ 、 593K 下的比容，并与水蒸气表查出的数据 ($V = 0.01687 \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) 进行比较。

(1) 理想气体定律

(2) 维里方程

(3) 普遍化 RK 方程

解: 从附录三中查得水的临界参数为: $T_c = 647.13\text{K}$, $p_c = 22.055\text{MPa}$, $\omega = 0.345$

(1) 理想气体定律

$$V = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 593}{107.9 \times 10^5} = 4.569 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.02538 \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{误差} = \frac{0.01687 - 0.02538}{0.01687} \times 100\% = -50.5\%$$

(2) 维里方程

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{593}{647.13} = 0.916$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{107.9 \times 10^5}{22.055 \times 10^6} = 0.489$$

使用普遍化的第二维里系数:

$$B^{(0)} = 0.083 - 0.422/T_r^{1.6} = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = -0.4026$$

$$B^{(1)} = 0.139 - 0.172/T_r^{4.2} = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = -0.1096$$

$$\frac{Bp_c}{RT_c} = B^{(0)} + \omega B^{(1)} = -0.4026 + 0.345 \times (-0.1096) = -0.4404$$

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} = 1 + \frac{Bp_c}{RT_c} \cdot \left(\frac{p_r}{T_r} \right) = 1 + \frac{0.489}{0.916} \times (-0.4404) = 0.7649$$

$$V = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.7649 \times 8.314 \times 593}{107.9 \times 10^5} = 3.495 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.01942 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{误差} = \frac{0.01687 - 0.01942}{0.01687} \times 100\% = -15.1\%$$

(3) 普遍化 R-K 方程

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b T_r^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (2-38a)$$

$$h = \frac{\Omega_b p_r}{Z T_r} \quad (2-38b)$$

将对比温度和对比压力值代入并整理的：

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b T_r^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right) = \frac{1}{1-h} - 5.628 \left(\frac{1}{1+h} \right)$$

$$h = \frac{\Omega_b p_r}{Z T_r} = \frac{0.04625}{Z}$$

联立上述两式迭代求解得： $Z=0.7335$

$$V = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.7335 \times 8.314 \times 593}{107.9 \times 10^5} = 3.3515 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.01862 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{误差} = \frac{0.01687 - 0.01862}{0.01687} \times 100\% = -10.4\%$$

水是极性较强的物质

2-17. 试分别用 (1) van der Waals 方程; (2) RK 方程; (3) RKS 方程计算 273.15K 时将 CO_2 压缩到体积为 $550.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 所需要的压力。实验值为 3.090MPa。

解：从附录三中查得 CO_2 的临界参数为： $T_c = 304.19\text{K}$, $p_c = 7.382\text{MPa}$, $\omega = 0.228$

(1) van der Waals 方程

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

$$\text{式中: } a = 27R^2 T_c^2 / 64 p_c = \frac{27 \times (8.314)^2 \times (304.19)^2}{64 \times 7.382 \times 10^6} = 0.3655 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = RT_c / 8p_c = \frac{8.314 \times 304.19}{8 \times 7.382 \times 10^6} = 4.282 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

则

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} = \frac{8.314 \times 273.15}{550.1 \times 10^{-6} - 42.82 \times 10^{-6}} - \frac{0.3655}{(550.1 \times 10^{-6})^2} = 3.269 \times 10^6 \text{ Pa} = 3.269 \text{ MPa}$$

$$\text{误差 \%} = \frac{3.090 - 3.269}{3.090} \times 100\% = -5.79\%$$

(2) RK 方程

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

式中：

$$a = 0.42748 R^2 T_c^{2.5} / p_c = \frac{0.42748 \times (8.314)^2 \times (304.19)^{2.5}}{7.382 \times 10^6} = 6.4599 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 0.08664 R T_c / p_c = \frac{0.08664 \times 8.314 \times 304.19}{7.382 \times 10^6} = 2.968 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{0.5} V (V + b)} \\ &= \frac{8.314 \times 273.15}{550.1 \times 10^{-6} - 29.68 \times 10^{-6}} - \frac{6.4599}{(273.15)^{0.5} \times 550.1 \times 10^{-6} \times (550.1 + 29.68) \times 10^{-6}} \\ &= 3.138 \times 10^6 \text{ Pa} = 3.138 \text{ MPa} \end{aligned}$$

$$\text{误差 \%} = \frac{3.090 - 3.138}{3.090} \times 100\% = -1.55\%$$

(3) RKS 方程

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

$$\text{式中, } a(T) = a \cdot \alpha(T) = 0.4278 R^2 T_c^2 / p_c \cdot \alpha(T)$$

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$$

$$\text{而, } m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 = 0.480 + 1.574 \times 0.228 - 0.176 \times (0.228)^2 = 0.8297$$

$$\text{则, } \alpha(T) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 = \left[1 + 0.8297 \times \left(1 - \left(\frac{273.15}{304.19} \right)^{0.5} \right) \right]^2 = 1.089$$

$$\begin{aligned}
 a(T) &= a \cdot \alpha(T) = 0.42748 R^2 T_c^2 / p_c \cdot \alpha(T) = \frac{0.42748 \times (8.314)^2 \times (304.19)^2}{7.382 \times 10^6} \times 1.089 \\
 &= 0.40335 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 b &= 0.08664 R T_c / p_c = \frac{0.08664 \times 8.314 \times 304.19}{7.382 \times 10^6} = 2.968 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 p &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} = \frac{8.314 \times 273.15}{550.1 \times 10^{-6} - 29.68 \times 10^{-6}} - \frac{0.40335}{550.1 \times 10^{-6} \times (550.1 + 29.68) \times 10^{-6}} \\
 &= 3.099 \times 10^6 \text{ Pa} = 3.099 \text{ MPa}
 \end{aligned}$$

$$\text{误差 \%} = \frac{3.090 - 3.099}{3.090} \times 100\% = -0.291\%$$

比较几种方程的计算结果，可见，van der Waals 方程的计算误差最大，RKS 方程的计算精度最好。RK 方程的计算精度还可以。

2-18. 一个体积为 0.3m^3 的封闭储槽内贮乙烷，温度为 290K 、压力为 $25 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，若将乙烷加热到 479K ，试估算压力将变为多少？

解：乙烷的临界参数和偏心因子为： $T_c = 305.32\text{K}$ ， $p_c = 4.872\text{MPa}$ ， $\omega = 0.099$

因此： $T_{r1} = T_1 / T_c = 290 / 305.32 = 0.95$ $p_{r1} = p_1 / p_c = 2.5 / 48.72 = 0.513$

故使用图 2-11，应该使用普遍化第二维里系数计算

$$B^{(0)} = 0.083 - 0.422/T_r^{1.6} = 0.083 - \frac{0.422}{(0.95)^{1.6}} = -0.375$$

$$B^{(1)} = 0.139 - 0.172/T_r^{4.2} = 0.139 - \frac{0.172}{(0.95)^{4.2}} = -0.074$$

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} = 1 + (B^{(0)} + \omega B^{(1)}) \cdot \left(\frac{p_r}{T_r} \right) = 1 + (-0.375 - 0.099 \times 0.074) \times \frac{0.513}{0.95} = 0.7935$$

$$V = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.7935 \times 8.314 \times 290}{25 \times 10^5} = 76.5 \times 10^{-5} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$n = \frac{V_{\text{总}}}{V} = \frac{0.3}{76.5 \times 10^{-5}} = 392.2 (\text{mol})$$

加热后，采用 RK 方程进行计算。

其中： $T=479\text{K}$ ，摩尔体积仍然为 $V = 76.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，首先计算：

$$a = 0.42748 R^2 T_c^{2.5} / p_c = \frac{0.42748 \times (8.314)^2 \times (305.32)^{2.5}}{4.872 \times 10^6} = 9.879 (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2})$$

$$b = 0.08664RT_c / p_c = \frac{0.08664 \times 8.314 \times 305.32}{4.872 \times 10^6} = 4.514 \times 10^{-5} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

代入 RK 方程：

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \\ &= \frac{8.314 \times 479}{765.0 \times 10^{-6} - 45.14 \times 10^{-6}} - \frac{9.879}{(479)^{0.5} \times 765.0 \times 10^{-6} \times (765.0 + 45.14) \times 10^{-6}} \\ &= 4.804 \times 10^6 \text{ Pa} = 4.804 \text{ MPa} \end{aligned}$$

2-19. 如果希望将 22.7kg 的乙烯在 294K 时装入 0.085m³ 的钢瓶中，问压力应为多少？

解：从附录三查得乙烯的临界参数为： $T_c = 282.34\text{K}$, $p_c = 5.041\text{MPa}$, $\omega = 0.085$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{22.7 \times 10^3}{28} = 810.7 (\text{mol})$$

$$\text{摩尔体积 } V = \frac{V_{\text{总}}}{n} = \frac{0.085}{810.7} = 104.8 \times 10^{-6} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

采用 RK 方程进行计算。

首先计算：

$$a = 0.42748R^2 T_c^{2.5} / p_c = \frac{0.42748 \times (8.314)^2 \times (282.34)^{2.5}}{5.041 \times 10^6} = 7.851 (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2})$$

$$b = 0.08664RT_c / p_c = \frac{0.08664 \times 8.314 \times 282.34}{5.041 \times 10^6} = 4.034 \times 10^{-5} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

代入 RK 方程：

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \\ &= \frac{8.314 \times 294}{104.8 \times 10^{-6} - 40.34 \times 10^{-6}} - \frac{7.851}{(294)^{0.5} \times 104.8 \times 10^{-6} \times (104.8 + 40.34) \times 10^{-6}} \\ &= 7.817 \times 10^6 \text{ Pa} = 7.817 \text{ MPa} \end{aligned}$$

2-20. 用 Pitzer 的普遍化关系式计算甲烷在 323.16K 时产生的压力。已知甲烷的摩尔体积为 $1.25 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 压力的实验值为 $1.875 \times 10^7 \text{ Pa}$ 。

解：从附录三查得甲烷的临界参数为： $T_c = 190.56\text{K}$, $p_c = 4.599\text{MPa}$, $\omega = 0.011$

$T_r = T / T_c = 323.16 / 190.56 = 1.696$; 但是 p_r 不能直接计算，需要试差计算

$$p = ZRT / V = Z \times 8.314 \times 323.16 / (1.25 \times 10^{-4}) = 2.149 \times 10^7 Z$$

并且 $p = p_c \cdot p_r = 4.599 \times 10^6 p_r$

$$\text{因此, 结合上两式得: } Z = \frac{4.599 \times 10^6 p_r}{2.149 \times 10^7} = 0.214 p_r \quad (\text{A})$$

$$\text{Pitzer 的普遍化关系式为: } Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (\text{B})$$

根据 (A)、(B) 两式进行迭代, 过程为:

- (1) 设 Z 值, 然后代入 (A) 式求出 p_r ;
- (2) 根据 T_r 和 p_r 值查 (2-9) 和 (2-10) 得到 $Z^{(0)}$ 和 $Z^{(1)}$;
- (3) 将查图得到的 $Z^{(0)}$ 和 $Z^{(1)}$ 值代入 (B) 式求得 Z 值;
- (4) 比较 Z 的计算值与实验值, 如果相差较大, 则代入 (A) 式重新计算, 直到迭代收敛。

依据上述迭代结果为: $p_r = 4.06$ 时, $Z = 0.877$

$$\text{则: } p = p_c \cdot p_r = 4.599 \times 10^6 p_r = 4.599 \times 10^6 \times 4.06 = 1.867 \times 10^7 \text{ Pa}$$

$$\text{误差: } (1.875 - 1.867) \times 10^7 / 1.875 \times 10^7 = 0.43\%$$

2-21. 试用 RK 方程计算二氧化碳和丙烷的等分子混合物在 151°C 和 13.78 MPa 下的摩尔体积。

解: 计算所需的数据列表如下:

组元	T_c / K	$p_c \times 10^{-5} / \text{Pa}$	$V_c \times 10^6 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	Z_c	$a / (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2})$	$b / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
CO ₂ (1)	304.2	73.82	94.0	0.274	6.460	2.968×10^{-5}
C ₃ H ₈ (2)	369.8	42.48	200	0.277	18.29	6.271×10^{-5}
12	335.4	54.72	140.4		11.12	

由 (2-51a) 和 (2-51b) 得:

$$\begin{aligned} a_M &= y_1^2 a_{11} + 2y_1 y_2 a_{12} + y_2^2 a_{22} = 0.5^2 \times 6.460 + 2 \times 0.5 \times 0.5 \times 11.12 + 0.5^2 \times 18.29 \\ &= 11.75 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2} \end{aligned}$$

$$b_M = y_1 b_1 + y_2 b_2 = 0.5 \times 2.968 \times 10^{-5} + 0.5 \times 6.271 \times 10^{-5} = 4.415 \times 10^{-5} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$A = \frac{a_M p}{R^2 T^{2.5}} = \frac{11.75 \times 13.78 \times 10^6}{(8.314)^2 \times (424.15)^{2.5}} = 0.6322$$

$$B = \frac{b_M p}{RT} = \frac{4.415 \times 10^{-5} \times 13.78 \times 10^6}{8.314 \times 424.15} = 0.1725$$

$$\text{按照式 (2-16a)} \quad Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left(\frac{h}{1+h} \right) = \frac{1}{1-h} - 3.6084 \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (\text{A})$$

$$\text{和式 (2-16b)} \quad h = \frac{b}{V_m} = \frac{B}{Z} = \frac{0.1725}{Z} \quad (\text{B})$$

联立求解方程 (A)、(B) 进行迭代计算得：

迭代次数	Z	h
0	1	0.1725
1	0.6776	0.2546
2	0.6093	0.2831
3	0.5987	0.2881
4	0.5976	0.2887
5	0.5975	0.2887

因此： $Z=0.5975$, $h=0.2887$

$$\text{混合物得摩尔体积为: } V = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.5975 \times 8.314 \times 424.15}{13.78 \times 10^6} = 1.52 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}$$

2-22. 混合工质的性质是人们有兴趣的研究课题。试用 RKS 状态方程计算由 R12 (CCl_2F_2) 和 R22 (CHClF_2) 组成的等摩尔混合工质气体在 400K 和 1.0MPa, 2.0MPa, 3.0 MPa, 4.0 MPa 和 5.0 MPa 时的摩尔体积。可以认为该二元混合物的相互作用参数 $k_{12}=0$ (建议自编软件计算)。计算中所使用的临界参数如下表

组元 (i)	T_c/K	p_c/MPa	ω
R22 (1)	369.2	4.975	0.215
R12 (2)	385	4.224	0.176

解：计算过程是先计算两个纯组分的 RKS 常数，再由混合规则获得混合物的 RKS 常数

a_M, b_M 后，可以进行迭代计算，也可以求解三次方程的体积根。

建议大家自编程序进行计算。所得的结果列于下表：

T/K	400				
组成	$y_1 = y_2 = 0.5$				
RKS 方程常数	组分 (1): $a=0.7568$ $b=5.346 \times 10^{-5}$ 组分 (2): $a=1.007$ $b=6.565 \times 10^{-5}$ 混合物 $a=0.8774$ $b=5.956 \times 10^{-5}$				
p/MPa	1	2	3	4	5

$V_{\text{cal}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	3114.0	1442.3	877.0	585.5	399.3
--	--------	--------	-------	-------	-------

2-23. 试用下列方法计算由 30% (摩尔%) 的氮 (1) 和 70% 正丁烷 (2) 所组成的二元混合物, 在 462K、 $69 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下的摩尔体积。

(1) 使用 Pitzer 三参数压缩因子关联式

(2) 使用 RK 方程, 其中参数项为:

$$b_i = \frac{0.086640RT_{ci}}{p_{ci}}$$

$$a_{ij} = \frac{0.427480R^2 T_{cij}^{2.5}}{p_{cij}}$$

(3) 使用三项维里方程, 维里系数实验值为 $B_{11} = 14 \times 10^{-6}$, $B_{22} = -265 \times 10^{-6}$,

$B_{12} = -9.5 \times 10^{-6}$, (B 的单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)。 $C_{111} = 1.3 \times 10^{-9}$, $C_{222} = 3.025 \times 10^{-9}$,

$C_{112} = 4.95 \times 10^{-9}$, $C_{122} = 7.27 \times 10^{-9}$ (C 的单位为 $\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$)。已知氮及正丁烷的临界参数和偏心因子为

$$\text{N}_2 \quad T_c = 126.10 \text{ K}, \quad p_c = 3.394 \text{ MPa}, \quad \omega = 0.040$$

$$\text{nC}_4\text{H}_{10} \quad T_c = 425.12 \text{ K}, \quad p_c = 3.796 \text{ MPa}, \quad \omega = 0.199$$

解: (1) 根据 Kay 规则求出混合物的虚拟临界参数

$$T_{pc} = \sum_i y_i T_{ci} = 0.3 \times 126.10 + 0.7 \times 425.12 = 335.41 \text{ K}$$

$$p_{pc} = \sum_i y_i p_{ci} = 0.3 \times 3.394 + 0.7 \times 3.796 = 3.675 \text{ MPa}$$

$$\omega = \sum_i y_i \omega_i = 0.3 \times 0.040 + 0.7 \times 0.199 = 0.1513$$

$$\text{虚拟对比条件为: } T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}} = \frac{462}{335.41} = 1.377$$

$$p_{pr} = \frac{p}{p_{pc}} = \frac{6.9}{3.675} = 1.877$$

查图 2-9 和 2-10 得: $Z^{(0)} = 0.77$, $Z^{(1)} = 0.19$

则: $Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} = 0.77 + 0.1513 \times 0.19 = 0.7987$

$$V = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.7987 \times 8.314 \times 462}{6.9 \times 10^6} = 4.446 \times 10^{-4} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

(2) RK 方程

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right)$$

$$h = \frac{b}{V} = \frac{bp}{ZRT}$$

$$a = y_1^2 a_{11} + 2y_1 y_2 a_{12} + y_2^2 a_{22}$$

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2$$

$$a_{12} = \frac{0.42748 R^2 T_{c12}^{2.5}}{p_{c12}}$$

组元	T_c / K	$p_c \times 10^{-5} / \text{Pa}$	$V_c \times 10^6 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	Z_c	$a / (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2})$	$b / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
11	126.10	33.94	90.1	0.292	1.555	2.676×10^{-5}
22	425.12	37.96	255	0.274	29.01	8.067×10^{-5}
12	231.53	34.37	158.5	0.283	7.012	

$$a_M = 0.3^2 \times 1.555 + 2 \times 0.3 \times 0.7 \times 7.012 + 0.7^2 \times 29.01 = 17.30 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b_M = 0.3 \times 2.676 \times 10^{-5} + 0.7 \times 8.067 \times 10^{-5} = 6.450 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right) = \frac{1}{1-h} - \frac{17.30}{6.450 \times 10^{-5} \times 8.314 \times (462)^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right) \\ &= \frac{1}{1-h} - 3.25 \left(\frac{h}{1+h} \right) \end{aligned}$$

$$h = \frac{b}{V} = \frac{bp}{ZRT} = \frac{6.450 \times 10^{-5} \times 69 \times 10^5}{Z \times 8.314 \times 462} = \frac{0.1159}{Z}$$

进行试差迭代得: $Z = 0.746$, $h=0.156$

$$V = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.746 \times 8.314 \times 462}{6.9 \times 10^6} = 4.15 \times 10^{-4} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

(3) 三项的维里方程为:

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

$$\begin{aligned} B_M &= y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} = [0.3^2 \times (14) + 2 \times 0.3 \times 0.7 \times (-9.5) + 0.7^2 \times (-265)] \times 10^{-6} \\ &= -1.326 \times 10^{-4} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_M &= \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk} = y_1^3 C_{111} + 3y_1^2 y_2 C_{112} + 3y_1 y_2^2 C_{122} + y_2^3 C_{222} \\
 &= [0.3^3 \times (1300) + 3 \times 0.3^2 \times 0.7 \times (4950) + 3 \times 0.3 \times 0.7^2 \times 7270 + 0.7^3 \times (30250)] \times 10^{-12} \\
 &= 1.455 \times 10^{-3} (\text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})
 \end{aligned}$$

将以上结果代入三项维里方程得：

$$\frac{69 \times 10^5 V}{8.314 \times 462} = 1 - \frac{1.326 \times 10^{-4}}{V} + \frac{1.455 \times 10^{-3}}{V^2}$$

$$\text{试差求解得: } V = 4.25 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2-24. 一压缩机，每小时处理 454kg 甲烷及乙烷的等摩尔混合物。气体在 $50 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 422 K 下离开压缩机，试问离开压缩机的气体体积流率为多少 $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ？

解：混合物的分子量为 $M = 0.5M_{\text{CH}_4} + 0.5M_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0.5 \times 16.04 + 0.5 \times 30.07 = 23.06$

$$\text{混合物的流率为: } n = \frac{454}{23.06} = 19.7 \left(\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1} \right)$$

利用 Kay 规则求虚拟临界常数：

$$T_{pc} = \sum_i y_i T_{ci} = 0.5 \times 190.56 + 0.5 \times 305.32 = 247.94 \text{ K}$$

$$p_{pc} = \sum_i y_i p_{ci} = 0.5 \times 4.599 + 0.5 \times 4.872 = 4.736 \text{ MPa}$$

$$\text{虚拟对比条件为: } T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}} = \frac{422}{247.94} = 1.702$$

$$p_{pr} = \frac{p}{p_{pc}} = \frac{5}{4.736} = 1.056$$

用图 2-11 判断，应该使用维里方程，现将所需数据列于下表，其中第三行数据按照 (2-48a) ~ (2-48e) 式计算。

ij	T_{cij}/K	p_{cij}/MPa	$V_{cij}/(\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1})$	Z_{cij}	ω_{ij}
11	190.56	4.599	0.09860	0.286	0.011
22	305.32	4.872	0.1455	0.279	0.099
12	241.21	4.701	0.1205	0.2825	0.055

采用二阶舍项的 virial 方程计算混合物的性质，需要计算混合物的交互第二 virial 系数，计算结果见下表，

ij	$B^{(0)}$	$B^{(1)}$	$B_{ij}/(\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1})$
11	-0.0353	0.133	-0.01165

22	-0.168	0.0948	-0.08287
12	-0.0894	0.1226	-0.03528

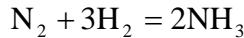
由式 (2-46) 得:

$$B_M = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} = 0.5^2 \times (-0.01165) + 2 \times 0.5 \times 0.5 \times (-0.03528) + 0.5^2 \times (-0.08287) \\ = -0.04127 (\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1})$$

$$V = \frac{RT}{p} + B = \frac{8.314 \times 10^3 \times 422}{5.0 \times 10^6} - 0.04127 = 0.6604 \times 10^{-3} (\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1})$$

$$\text{体积流率 } nV = 19.7 \times 0.6604 = 13.01 (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$$

2-25. H_2 和 N_2 的混合物, 按合成氨反应的化学计量比, 加入到反应器中



混合物进反应器的压力为 $600 \times 10^5 \text{ Pa}$, 温度为 298 K , 流率为 $6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。其中 15% 的 N_2 转化为 NH_3 , 离开反应器的气体被分离后, 未反应的气体循环使用, 试计算:

- (1) 每小时生成多少公斤 NH_3 ?
- (2) 若反应器出口物流 (含 NH_3 的混合物) 的压力为 $550 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度为 451 K , 试问在内径 $D=0.05 \text{ m}$ 管内的流速为多少?

解: (1) 这是一个二元混合物系 pVT 的计算问题。使用 RK 方程进行计算

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right)$$

$$h = \frac{b}{V} = \frac{bp}{ZRT}$$

$$a = y_1^2 a_{11} + 2y_1 y_2 a_{12} + y_2^2 a_{22}$$

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2$$

$$a_{12} = \frac{0.42748 R^2 T_{c12}^{2.5}}{p_{c12}}$$

组元	T_c / K	$p_c \times 10^{-5} / \text{Pa}$	$V_c \times 10^6 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	Z_c	$a / (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2})$	$b / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
11 (N_2)	126.10	33.94	90.1	0.292	1.555	2.676×10^{-5}
22 (H_2)	33.18	13.13	64.2	0.305	0.1427	1.820×10^{-5}
12	64.68	21.03	76.45	0.299	0.4727	

$$a_M = 0.25^2 \times 1.555 + 2 \times 0.25 \times 0.75 \times 0.4727 + 0.75^2 \times 0.1427 = 0.3547 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b_M = 0.25 \times 2.676 \times 10^{-5} + 0.75 \times 1.820 \times 10^{-5} = 2.034 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right) = \frac{1}{1-h} - \frac{0.3547}{2.034 \times 10^{-5} \times 8.314 \times (298)^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right) \\ &= \frac{1}{1-h} - 0.4077 \left(\frac{h}{1+h} \right) \end{aligned}$$

$$h = \frac{b}{V} = \frac{bp}{ZRT} = \frac{2.034 \times 10^{-5} \times 600 \times 10^5}{Z \times 8.314 \times 298} = \frac{0.4926}{Z}$$

进行试差迭代得: $Z = 1.424$ $h=0.346$

$$V = \frac{ZRT}{p} = \frac{1.424 \times 8.314 \times 298}{60 \times 10^6} = 58.8 \times 10^{-6} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\text{摩尔流率 } n = \frac{6 \times 10^6}{58.8} = 1.020 \times 10^5 (\text{mol} \cdot \text{h}^{-1})$$

$$\text{N}_2 \text{ 的摩尔流率为: } n_{N_2} = 0.25 \times 1.020 \times 10^5 = 2.551 \times 10^4 (\text{mol} \cdot \text{h}^{-1})$$

$$\text{生成的 NH}_3 \text{ 量为: } 2.551 \times 10^4 \times 0.15 \times 2 = 7.653 \times 10^3 (\text{mol} \cdot \text{h}^{-1})$$

(2) 这是一个三元混合物系 pVT 的计算问题。继续使用 RK 方程进行计算

反应器出口物流组成: 以入口 1molN₂ 为基准

$$\text{N}_2: 1 - 0.15 = 0.85$$

$$\text{H}_2: 3 - 3 \times 0.15 = 2.55$$

$$\text{NH}_3: 0.15 \times 2 = 0.30$$

$$\text{则总物质的量为: } 0.85 + 0.30 + 2.55 = 3.75$$

各物质的摩尔分率为:

$$y_{N_2} = \frac{0.85}{3.75} = 0.230$$

$$y_{H_2} = \frac{2.55}{3.75} = 0.689$$

$$y_{NH_3} = \frac{0.30}{3.75} = 0.081$$

以 NH₃ 作为第三组元, 补充数据如下:

组元	T_c / K	$p_c \times 10^{-5} / \text{Pa}$	$V_c \times 10^6 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	Z_c	$a / (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2})$	$b / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
33 (NH ₃)	405.65	112.78	72.5	0.242	8.683	2.591×10^{-5}
13	226.17	62.0	81.0	0.267	3.666	

23	116.01	38.6	68.3	0.274	1.109	
----	--------	------	------	-------	-------	--

$$\begin{aligned}
 a_M &= y_1^2 a_{11} + y_2^2 a_{22} + y_3^2 a_{33} + 2y_1 y_2 a_{12} + 2y_1 y_3 a_{13} + 2y_2 y_3 a_{23} \\
 &= 0.23^2 \times 1.555 + 0.689^2 \times 0.1427 + 0.081^2 \times 8.683 + 2 \times 0.23 \times 0.689 \times 0.4727 + \\
 &\quad 2 \times 0.23 \times 0.081 \times 3.666 + 2 \times 0.081 \times 0.689 \times 1.109 \\
 &= 0.617 \left(\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 b_M &= y_1 b_1 + y_2 b_2 + y_3 b_3 = (0.23 \times 2.676 + 0.689 \times 1.820 + 0.081 \times 2.591) \times 10^{-5} \\
 &= 2.079 \times 10^{-5} \left(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right) = \frac{1}{1-h} - \frac{0.617}{2.079 \times 10^{-5} \times 8.314 \times (451)^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right) \\
 &= \frac{1}{1-h} - 0.3727 \left(\frac{h}{1+h} \right)
 \end{aligned}$$

$$h = \frac{b}{V} = \frac{bp}{ZRT} = \frac{2.079 \times 10^{-5} \times 550 \times 10^5}{Z \times 8.314 \times 451} = \frac{0.3050}{Z}$$

进行试差迭代得: $Z = 1.250$ $h=0.244$

$$V = \frac{ZRT}{p} = \frac{1.250 \times 8.314 \times 451}{55 \times 10^6} = 85.22 \times 10^{-6} \left(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \right)$$

所以以进口 N2 为 1mol 作基准

入口总物质的量为: $1+3+0=4\text{mol}$

出口总物质的量为: $1 \times (1-0.15) + 3 \times (1-0.15) + 1 \times 0.15 \times 2 = 3.7\text{mol}$

产品的摩尔流率为: 反应物摩尔流率 $\times 3.7/4 = 1.022 \times 10^5 \times 3/4 = 9.45 \times 10^4 \left(\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \right)$

产品的体积流率为: $85.22 \times 10^{-6} \times 9.45 \times 10^4 = 8.053 \left(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \right)$

$$\text{速率 } u = \frac{\bar{V}}{A} = \frac{8.053}{\frac{\pi}{4} \times D^2} = \frac{8.053}{3.14/4 \times 0.05^2} = 4103.4 \left(\text{m} \cdot \text{h}^{-1} \right) = 1.140 \left(\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \right)$$

2—26. 测得天然气 (摩尔组成为 CH₄84%、N₂9%、C₂H₆7%) 在压力 9.27MPa、温度 37.8°C

下的平均时速为 $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。试用下述方法计算在标准状况下的气体流速。

- (1) 理想气体方程;
- (2) 虚拟临界参数;
- (3) Dalton 定律和普遍化压缩因子图;
- (4) Amagat 定律和普遍化压缩因子图。

解: (1) 按理想气体状态方程;

标准状况下气体流速

$$v(273K, 0.1013MPa) = \frac{p_1 v_1}{T_1} \cdot \frac{T_2}{p_2} = \frac{9.27 \times 25 \times 273}{(37.8 + 273) \times 0.1013} = 2010 m^3 \cdot h^{-1}$$

(2) 虚拟临界参数法

首先使用 Kay 规则求出虚拟的临界温度和临界压力，计算结果列表如下：

组分	摩尔/%	T_c/K	p_c/MPa	yT_c/K	yp_c/MPa
甲烷	0.84	190.56	4.599	160.07	3.863
氮气	0.09	126.10	3.394	11.35	0.305
乙烷	0.07	305.32	4.872	21.37	0.341
合计	1.00			192.79	4.510

虚拟临界温度为 $192.79K$ ，压力为 $4.510MPa$ ，混合物的平均压缩因子可由下列对比温度和对比压力求出：

$$T_r = \frac{37.8 + 273}{192.79} = 1.61, \quad p_r = \frac{9.27}{4.510} = 2.055$$

查两参数普遍化压缩因子图得：

$$Z_m = 0.89$$

将压缩因子代入方程 $pV = ZRT$ 得：

$$V = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.89 \times 8.314 \times (37.8 + 273)}{9.27 \times 10^6} = 2.481 \times 10^{-4} (m^3 \cdot mol^{-1})$$

$$n = \frac{v}{V} = \frac{25}{2.481 \times 10^{-4}} = 1.008 \times 10^5 mol \cdot h^{-1} = 100.8 kmol \cdot h^{-1}$$

在标准状态下，压缩因子 $Z=1$ ，因此体积流率可以得到：

$$v = n \cdot V = n \cdot \frac{RT}{p} = 100.8 \times 10^3 \times \frac{8.314 \times 273}{0.1013 \times 10^6} = 2258.5 m^3 \cdot h^{-1}$$

(3) Dalton 定律和普遍化压缩因子

查普遍化压缩因子图时，各物质的压力使用分压

组分	$T_r = \frac{T}{T_c}$	$p_i = p \cdot y_i$	$p_r = \frac{p_i}{p_c}$	Z	$y_i Z_i$
甲烷	1.63	7.787	1.693	0.90	0.756
氮气	2.46	0.834	0.246	0.98	0.0882
乙烷	1.028	0.649	0.133	0.96	0.0672
合计					0.9114

将压缩因子代入方程 $pV = ZRT$ 得：

$$V = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.9114 \times 8.314 \times (37.8 + 273)}{9.27 \times 10^6} = 2.541 \times 10^{-4} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$n = \frac{v}{V} = \frac{25}{2.541 \times 10^{-4}} = 9.839 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} = 98.39 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$$

在标准状态下，压缩因子 $Z=1$ ，因此体积流率可以得到：

$$v = n \cdot V = n \cdot \frac{RT}{p} = 98.39 \times 10^3 \times \frac{8.314 \times 273}{0.1013 \times 10^6} = 2204.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

(4) Amagat 定律和普遍化压缩因子

先查得各物质的压缩因子，再使用分体积定律进行计算

组分	$T_r = \frac{T}{T_c}$	$p_r = \frac{p}{p_c}$	Z	$y_i Z_i$
甲烷	1.63	2.016	0.88	0.739
氮气	2.46	2.731	0.99	0.0891
乙烷	1.028	1.903	0.32	0.0224
合计				0.8507

$$V = \sum y_i V_i = \sum y_i \frac{Z_i RT}{p} = \frac{0.8507 \times 8.314 \times (37.8 + 273)}{9.27 \times 10^6} = 2.371 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n = \frac{v}{V} = \frac{25}{2.371 \times 10^{-4}} = 9.839 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} = 98.39 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$$

在标准状态下，压缩因子 $Z=1$ ，因此体积流率可以得到：

$$v = n \cdot V = n \cdot \frac{RT}{p} = 98.39 \times 10^3 \times \frac{8.314 \times 273}{0.1013 \times 10^6} = 2362.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

2-27. 试分别用下述方法计算 CO_2 (1) 和丙烷 (2) 以 3.5: 6.5 的摩尔比混合的混合物在 400K 和 13.78MPa 下的摩尔体积。

(1) RK 方程，采用 Prausnitz 建议的混合规则（令 $k_{ij}=0.1$ ）

(2) Pitzer 的普遍化压缩因子关系数。

解：(1) RK 方程

由附录三查得 CO_2 (1) 和丙烷 (2) 的临界参数值，并把这些值代入方程 (2-48a) ~ (2-48e) 以及 (2-13a)、(2-13b) 进行计算，得出的结果如下：

ij	T_{cij}/K	p_{cij}/MPa	$V_{cij}/(\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1})$	Z_{cij}	ω_{ij}
11	304.2	7.382	0.0940	0.274	0.228
22	369.8	4.248	0.2000	0.277	0.152

12	335.4	5.472	0.1404	0.2755	0.190
----	-------	-------	--------	--------	-------

并且

组元	$a / (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2})$	$b / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
CO_2 (1)	6.460	2.968×10^{-5}
C_3H_8 (2)	18.29	6.271×10^{-5}
12	11.12	

由 (2-51a) 和 (2-51b) 得:

$$\begin{aligned} a_M &= y_1^2 a_{11} + 2y_1 y_2 a_{12} + y_2^2 a_{22} = 0.35^2 \times 6.460 + 2 \times 0.35 \times 0.65 \times 11.12 + 0.65^2 \times 18.29 \\ &= 13.58 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2} \end{aligned}$$

$$b_M = y_1 b_1 + y_2 b_2 = 0.35 \times 2.968 \times 10^{-5} + 0.65 \times 6.271 \times 10^{-5} = 5.115 \times 10^{-5} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$A = \frac{a_M p}{R^2 T^{2.5}} = \frac{13.58 \times 13.78 \times 10^6}{(8.314)^2 \times (400)^{2.5}} = 0.8460$$

$$B = \frac{b_M p}{RT} = \frac{5.115 \times 10^{-5} \times 13.78 \times 10^6}{8.314 \times 400} = 0.2119$$

$$\text{按照式 (2-16a)} \quad Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left(\frac{h}{1+h} \right) = \frac{1}{1-h} - 3.992 \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (\text{A})$$

$$\text{和式 (2-16b)} \quad h = \frac{b}{V_m} = \frac{B}{Z} = \frac{0.2119}{Z} \quad (\text{B})$$

联立求解方程 (A)、(B) 进行迭代计算得:

迭代次数	Z	h
0	1	0.2119
1	0.5709	0.3712
2	0.5096	0.4158
3	0.5394	0.3928
4	0.5211	0.4066
5	0.5313	0.3988
6	0.5252	0.4035
7	0.5287	0.4008

因此: $Z=0.5287$, $h=0.4008$

$$\text{混合物得摩尔体积为: } V = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.5287 \times 8.314 \times 400}{13.78 \times 10^6} = 1.276 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) Pitzer 的普遍化压缩因子关系式

求出混合物的虚拟临界常数:

$$T_{pc} = y_1 T_{c1} + y_2 T_{c2} = 0.35 \times 304.2 + 0.65 \times 369.8 = 346.8 \text{ K}$$

$$p_{pc} = y_1 p_{c1} + y_2 p_{c2} = 0.35 \times 7.382 + 0.65 \times 4.248 = 5.345 \text{ MPa}$$

$$T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}} = \frac{400}{346.8} = 1.15$$

$$p_{pr} = \frac{p}{p_{pc}} = \frac{13.78}{5.345} = 2.58$$

查图 2-9 和 2-10 得: $Z^{(0)} = 0.480, Z^{(1)} = 0.025$

$$\omega = y_1 \omega_1 + y_2 \omega_2 = 0.35 \times 0.228 + 0.65 \times 0.152 = 0.179$$

$$\text{则: } Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} = 0.48 + 0.179 \times 0.025 = 0.4845$$

$$V = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.4845 \times 8.314 \times 400}{13.78 \times 10^6} = 116.93 \times 10^{-6} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

2-28. 试计算甲烷 (1)、丙烷 (2) 及正戊烷 (3) 的等摩尔三元体系在 373K 下的 B 值。

已知 373K 温度下

$$B_{11} = -20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \quad B_{22} = -241 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \quad B_{33} = -61 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$B_{12} = -75 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \quad B_{13} = -122 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \quad B_{23} = -399 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

解: 由式 (2-45) $B_M = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$, 对于三元体系得:

$$\begin{aligned} B_M &= y_1^2 \times B_{11} + y_2^2 \times B_{22} + y_3^2 \times B_{33} + 2y_1 y_2 \times B_{12} + 2y_1 y_3 \times B_{13} + 2y_2 y_3 \times B_{23} \\ &= (1/3)^2 \times (-20) + (1/3)^2 \times (-241) + (1/3)^2 \times (-621) + 2 \times 1/3 \times 1/3 \times (-75) + 2 \times 1/3 \times 1/3 \times (-122) \\ &\quad + 2 \times 1/3 \times 1/3 \times (-399) \\ &= -233.44 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

2-29. 试计算混合物 CO₂ (1) - n-C₄H₁₀ (2) 在 344.26K 和 6.48MPa 时的液体体积。已知混合物中 CO₂ 的摩尔分数为 $x_1 = 0.502$, 液体摩尔体积的实验值为

$$V^l = 9.913 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}$$

解: 从附录三中 CO₂ (1) 和 n-C₄H₁₀ (2) 的临界参数如下:

物质	T_c / K	p_c / MPa	$V_c / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	Z_c	ω
CO ₂	304.2	7.382	94.0	0.274	0.228
n-C ₄ H ₁₀	425.12	3.796	255	0.274	0.166

使用式 (2-63): $V = R \left(\sum_i \frac{x_i T_{ci}}{p_{ci}} \right) Z_{RA}^{[1+(1-T_R)^{2/7}]}$ 计算

式中: 每个物质的 Z_{RA} 值使用 Z_c 代替, 则: $Z_{RA} = \sum_i x_i Z_{RAi} = 0.274$

由式 (2-65c) 得: $\phi_1 = x_1 V_{c1} / \sum_i x_i V_{ci} = \frac{0.502 \times 94.0}{0.502 \times 94.0 + 0.498 \times 255} = 0.2709$

$$\phi_2 = 1 - \phi_1 = 1 - 0.2709 = 0.7291$$

$$1 - k_{12} = 8(V_{c1} \cdot V_{c2})^{0.5} / (V_{c1}^{1/3} + V_{c2}^{1/3})^3 = \frac{8 \times (94 \times 255)^{0.5}}{(94^{1/3} + 255^{1/3})^3} = 0.9505$$

$$T_{c12} = (1 - k_{12}) \sqrt{T_{c1} T_{c2}} = (304.2 \times 425.12)^{0.5} \times 0.9505 = 341.8$$

$$\begin{aligned} T_{cm} &= \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j T_{cij} = \phi_1^2 T_{c1} + \phi_2^2 T_{c2} + 2\phi_1 \phi_2 T_{c12} \\ &= 0.2709^2 \times 304.2 + 0.7291^2 \times 425.12 + 2 \times 0.2709 \times 0.7291 \times 341.8 = 383.34 \text{ K} \end{aligned}$$

$$T_r = \frac{T}{T_{cm}} = \frac{344.26}{383.34} = 0.8981$$

$$\begin{aligned} V &= R \left(\sum_i \frac{x_i T_{ci}}{p_{ci}} \right) Z_{RA}^{[1+(1-T_R)^{2/7}]} = 8.314 \times \left(\frac{0.502 \times 304.2}{7.382 \times 10^6} + \frac{0.498 \times 425.12}{3.796 \times 10^6} \right) \times 0.274^{[1+(1-0.8981)^{2/7}]} \\ &= 88.76 \times 10^{-6} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\text{误差 \%} = \frac{99.13 - 88.76}{99.13} \times 100 \% = 10.46 \%$$

习题

3-1. 单组元流体的热力学基本关系式有哪些?

答: 单组元流体的热力学关系包括以下几种:

(1) 热力学基本方程: 它们适用于封闭系统, 它们可以用于单相或多相系统。

$$dU = TdS - pdV \quad dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -pdV - SdT \quad dG = Vdp - SdT$$

(2) Helmholtz 方程, 即能量的导数式

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad -S = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

(3) 麦克斯韦 (Maxwell) 关系式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

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

3-2. 本章讨论了温度、压力对 H 、 S 的影响, 为什么没有讨论对 U 的影响?

答: 本章详细讨论了温度、压力对 H 、 S 的影响, 由于 $U = H - pV$, 在上一章已经讨论了流体的 pVT 关系, 根据这两部分的内容, 温度、压力对 U 的影响便可以方便地解决。

3-3. 如何理解剩余性质? 为什么要提出这个概念?

答: 所谓剩余性质, 是气体在真实状态下的热力学性质与在同一温度、压力下当气体处于理想气体状态下热力学性质之间的差额, 即:

$$M^R = M(T, p) - M^{ig}(T, p)$$

M 与 M^{ig} 分别表示同温同压下真实流体与理想气体的广度热力学性质的摩尔量, 如 V 、 U 、 H 、 S 和 G 等。

需要注意的是剩余性质是一个假想的概念, 用这个概念可以表示出真实状态与假想的理想气体状态之间热力学性质的差额, 从而可以方便地算出真实状态下气体的热力学性质。

定义剩余性质这一个概念是由于真实流体的焓变、熵变计算等需要用到真实流体的热容关系式, 而对于真实流体, 其热容是温度和压力的函数, 并且没有相应的关联式, 为了解决此问题就提出了剩余性质的概念, 这样就可以利用这一概念方便地解决真实流体随温度、压力变化的焓变、熵变计算问题了。

3-4. 热力学性质图和表主要有哪些类型? 如何利用体系 (过程) 的特点, 在各种图上确定

热力学的状态点?

答: 已画出的热力学性质图有 $p-V$, $p-T$, $H-T$ 、 $T-S$ 、 $\ln p-H$, $H-S$ 图等, 其中 $p-V$ 图和 $p-T$ 图在本书的第二章已经介绍, 它们只作为热力学关系表达, 而不是工程上直接读取数字的图。在工程上常用地热力学性质图有:

- (1) 焓温图(称 $H-T$ 图), 以 H 为纵坐标, T 为横坐标。
- (2) 温熵图(称 $T-S$ 图), 以 T 为纵坐标, S 为横坐标。
- (3) 压焓图(称 $\ln p-H$ 图), 以 $\ln p$ 为纵坐标, H 为横坐标。
- (4) 焓熵图(称 Mollier 图, $H-S$ 图), 以 H 为纵坐标, S 为横坐标。

水蒸汽表是收集最广泛、最完善的一种热力学性质表。

热力学性质图的制作可以将任意点取为零(即基准点), 例如, 目前常用的 H 、 S 基点为该物质 -129°C 的液体。可以利用一些实验数据, 此外, 还可以根据体系和过程的特点, 利用各种热力学基本关系, 如热力学性质关系式、 $p-V-T$ 数据等进行计算。制作纯物质(包括空气)热力学性质图表是一个非常复杂的过程, 制图中输入的实验值是有限的, 大量的数据是选用合适的方法进行计算得到的。并且既需要各单相区和汽液共存区的 $p-V-T$ 数据, 又需要它们在不同条件下的等热力学基础数据, 如沸点 T_b 、熔点 T_m 、临界常数 T_c 、 p_c 和 V_c 。

3-5. 推导以下方程

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

式中 T 、 V 为独立变量

证明: (1) 设变量 x, y, z , 且 $z = f(x, y)$

写出 z 的全微分为: $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$

令, $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = M$, $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = N$

则, $dz = Mdx + Ndy$

由全微分性质得: $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$

类比: $A = f(T, V)$

写出 A 的全微分为: $dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$

$$\text{且, } \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$$

并, $dA = -SdT - pdV$

$$\text{由全微分性质得: } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$(2) \quad dU = TdS - pdV$$

将上式两边在恒定的温度 T 下同除以的 dV 得:

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

$$(1) \quad \text{已经证明} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

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

3-6. 试证明

(a) 以 T 、 V 为自变量时焓变为

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

证明: 以 T 、 V 为自变量时焓变为

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV \quad (\text{A})$$

$$\text{又由 } dH = TdS + Vdp \quad (\text{B})$$

将 (B) 式两边在恒定的温度 V 下同除以的 dT 得:

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

$$\text{因, } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\text{则, } \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (\text{C})$$

将 (B) 式两边在恒定的温度 T 下同除以的 dV 得:

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

将 Maxwell 关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 代入得：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (\text{D})$$

将 (C) 式和 (D) 式代入 (A) 式得：

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

即：原式得证

(b) 以 p 、 V 为自变量时焓变为

$$dH = \left[V + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \right] dp + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

证明：以 p 、 V 为自变量时焓变为

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p dV \quad (\text{A})$$

$$\text{又由 } dH = TdS + Vdp \quad (\text{B})$$

将 (B) 式两边在恒定的体积 V 下同除以的 dp 得：

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

$$\text{因, } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

$$\text{且, } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \text{ 则: } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

$$\text{则, } \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + V \quad (\text{C})$$

将 (B) 式两边在恒定的压力 p 下同除以的 dV 得：

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

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

$$\text{且, } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \text{ 则: } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

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

将 (C) 式和 (D) 式代入 (A) 式得:

$$dH = \left[V + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \right] dp + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

即: 原式得证

3—7. 试使用下列水蒸汽的第二维里系数计算在 573.2K 和 506.63kPa 下蒸汽的 Z、H^R 及 S^R。

T/K	563.2	573.2	583.2
B / cm ³ · mol ⁻¹	-125	-119	-113

解: T=573.2K, B=-119 cm³ · mol⁻¹, 且 p=506.63kPa

由式 (2-10b) 得:

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} = 1 + \frac{-119 \times 10^{-6} \times 506.63 \times 10^3}{8.314 \times 573.2} = 0.9871$$

由式 (3—64) 得:

$$H^R = p \cdot \left[B - T \frac{dB}{dT} \right]_T$$

$$\text{式中: } \frac{dB}{dT} \approx \frac{\Delta B}{\Delta T} = \frac{[-113 - (-125)] \times 10^{-6}}{(583.2 - 563.2)} = 6.0 \times 10^{-7} \left(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \right)$$

$$\begin{aligned} H^R &= p \cdot \left[B - T \frac{dB}{dT} \right]_T = 506.63 \times 10^3 \times (-119 \times 10^{-6} - 573.2 \times 6.0 \times 10^{-7}) \\ &= -234.53 \left(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \right) \end{aligned}$$

由式 (3—65) 得:

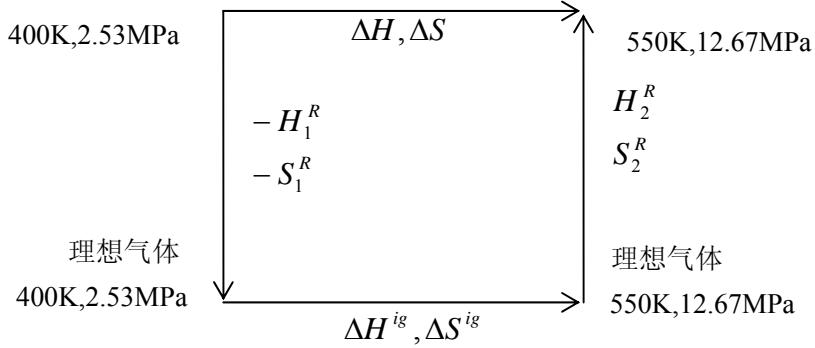
$$S^R = -p \cdot \frac{dB}{dT} = -506.63 \times 10^3 \times 6.0 \times 10^{-7} = 0.304 \left(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \right)$$

3—8. 利用合适的普遍化关联式, 计算 1kmol 的 1, 3—丁二烯, 从 2.53MPa、400K 压缩至

12.67MPa、550K 时的 $\Delta H, \Delta S, \Delta V, \Delta U$ 。已知 1, 3-丁二烯在理想气体状态时的恒压热容

为: $C_p^{ig} = 22.738 + 2.228 \times 10^{-1}T - 7.388 \times 10^{-5}T^2 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 1, 3-丁二烯的临

界常数及偏心因子为 $T_c = 425\text{K}$, $p_c = 4.32\text{MPa}$, $V_c = 221 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\omega = 0.193$



解:

$$\text{初态 } T_{r1} = \frac{400}{425} = 0.941, \quad p_{r1} = \frac{2.53}{4.32} = 0.585$$

$$T_{r2} = \frac{550}{425} = 1.294, \quad p_{r2} = \frac{12.67}{4.32} = 2.929$$

参照图 2-11, 初态用第二 Virial 系数关系式

终态用三参数图

(1)

$$B^{(0)} = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{(0.941)^{1.6}} = -0.382$$

$$B^{(1)} = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{(0.941)^{4.2}} = -0.083$$

$$\frac{dB^{(0)}}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}} = \frac{0.675}{(0.941)^{2.6}} = 0.791$$

$$\frac{dB^{(1)}}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}} = \frac{0.722}{(0.941)^{5.2}} = 0.991$$

由式 (3-78) 得:

$$\begin{aligned} \frac{H_1^R}{RT} &= p_r \left[\frac{B^{(0)}}{T_r} - \frac{dB^{(0)}}{dT_r} + \omega \left(\frac{B^{(1)}}{T_r} - \frac{dB^{(1)}}{dT_r} \right) \right] \\ &= 0.585 \left[\frac{-0.382}{0.941} - 0.791 + 0.193 \left(-\frac{0.083}{0.941} - 0.991 \right) \right] \\ &= -0.8221 \end{aligned}$$

$$H_1^R = -0.8221 \times 8.314 \times 400 = -2733.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由式 (3-79) 得:

$$\frac{S_1^R}{R} = -p_r \left[\frac{dB^{(0)}}{dT_r} + \omega \frac{dB^{(1)}}{dT_r} \right] = -0.585(0.791 + 0.193 \times 0.991) = -0.5746$$

$$S_1^R = -0.5746 \times 8.314 = -4.7774 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由式 (2-30) 和 (2-31) 得:

$$Z_1 = 1 + \frac{Bp}{RT} = 1 + (B^{(0)} + \omega B^{(1)}) \cdot \left(\frac{p_r}{T_r} \right) = 1 + (-0.382 - 0.193 \times 0.083) \times \frac{0.585}{0.941} = 0.7526$$

$$V_1 = \frac{Z_1 RT_1}{p_1} = \frac{0.7526 \times 8.314 \times 400}{2.53 \times 10^6} = 989.21 \times 10^{-6} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

(2) 计算理想气体的焓变和熵变

$$\begin{aligned} \Delta H^{ig} &= \int_{T_1}^{T_2} C_p^{ig} dT \\ &= \int_{400}^{550} (22.738 + 222.796 \times 10^{-3} T - 73.879 \times 10^{-6} T^2) dT \\ &= 22.738 \times (T_2 - T_1) + \frac{222.796 \times 10^{-3}}{2} \times (T_2^2 - T_1^2) - \frac{73.879 \times 10^{-6}}{3} (T_2^3 - T_1^3) \\ &= 16760 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^{ig} &= \Delta S_T^{ig} + \Delta S_p^{ig} = R \ln \frac{p_1}{p_2} + \int_{255.15}^{366.15} \frac{C_p^{ig}}{T} dT \\ &= 8.314 \ln \frac{2.53}{12.67} + \int_{400}^{550} (22.738 + 222.796 \times 10^{-3} T - 73.879 \times 10^{-6} T^2) \frac{dT}{T} \\ &= 22.002 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 由 $T_{r2} = 1.294$, $p_{r2} = 2.929$ 查图 (2-9) 和 (2-10) 得: $Z^{(0)} = 0.64$, $Z^{(1)} = 0.20$

$$Z_2 = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} = 0.64 + 0.193 \times 0.20 = 0.6786$$

$$V_2 = \frac{Z_2 RT_2}{p_2} = \frac{0.6786 \times 8.314 \times 550}{12.67 \times 10^6} = 244.91 \times 10^{-6} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

查图 (3-4)、(3-6)、(3-8)、(3-10), 分别得到:

$$\frac{(H^R)^0}{RT_c} = -2.1, \quad \frac{(H^R)^1}{RT_c} = -0.5$$

$$\frac{(S^R)^0}{R} = -1.2, \quad \frac{(S^R)^1}{R} = -0.45$$

由式 (3-87) 得:

$$\frac{H_2^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c} = -2.1 + 0.193 \times (-0.5) = -2.197$$

$$H_2^R = -2.197 \times RT_c = -2.197 \times 8.314 \times 425 = -7761.22 \left(J \cdot mol^{-1} \right)$$

由式 (3-88) 得:

$$\frac{S_2^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R} = -1.2 + 0.193 \times (-0.45) = -1.287$$

$$S_2^R = -1.287 \times R = -1.287 \times 8.314 = -10.699 \left(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \right)$$

$$(4) \Delta H = -H_1^R + \Delta H^{ig} + H_2^R = 2733.9 + 16760 - 7761.22 = 11.733 \times 10^3 \left(J \cdot mol^{-1} \right)$$

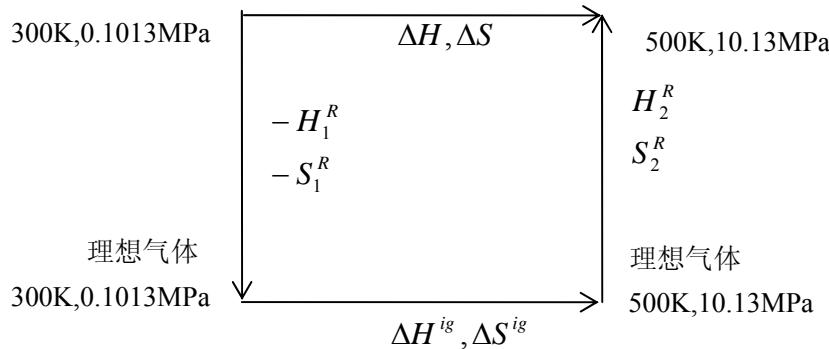
$$\Delta S = -S_1^R + \Delta S^{ig} + S_2^R = 4.7774 + 22.002 - 10.699 = 16.0804 \left(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \right)$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = (244.91 - 989.21) \times 10^{-6} = -744.3 \times 10^{-6} \left(m^3 \cdot mol^{-1} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - (p_2 V_2 - p_1 V_1) \\ &= 11.733 \times 10^3 - (12.67 \times 10^6 \times 244.91 \times 10^{-6} - 2.53 \times 10^6 \times 989.21 \times 10^{-6}) \\ &= 11.132 \times 10^3 \left(J \cdot mol^{-1} \right) \end{aligned}$$

3-9. 假设氯在 300K、 1.013×10^5 Pa 下的焓值和熵值为 0，试求 500K、 1.013×10^7 Pa 下氯的焓值和熵值。

解：将计算分解为以下几步：



已知氯的临界参数为： $T_c = 417.15\text{K}$, $p_c = 7.711\text{MPa}$, $\omega = 0.069$

$$T_{r1} = \frac{300}{417.15} = 0.719, \quad p_{r1} = \frac{0.1013}{7.711} = 0.0131$$

$$T_{r2} = \frac{500}{417.15} = 1.199, \quad p_{r2} = \frac{10.13}{7.711} = 1.314$$

初态压力较低， $H_1^R = 0$, $S_1^R = 0$

根据图 2—11, 末态应该使用普遍化的焓差图和熵差图进行计算,

查图 (3—4)、(3—6)、(3—8)、(3—10), 分别得到:

$$\frac{(H^R)^0}{RT_c} = -1.2, \quad \frac{(H^R)^1}{RT_c} = -0.3$$

$$\frac{(S^R)^0}{R} = -0.72, \quad \frac{(S^R)^1}{R} = -0.3$$

由式 (3—87) 得:

$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c} = -1.2 + 0.069 \times (-0.3) = -1.221$$

$$H^R = -1.221 \times RT_c = -1.221 \times 8.314 \times 417.15 = -4233.6 \left(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \right)$$

由式 (3—88) 得:

$$\frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R} = -0.72 + 0.069 \times (-0.3) = -0.699$$

$$S^R = -0.699 \times R = -0.699 \times 8.314 = -5.811 \left(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \right)$$

查附录六, 氯气的理想气体热容表达式为:

$$C_p^{ig} = R \left(3.056 + 5.3708 \times 10^{-3}T - 0.8098 \times 10^{-5}T^2 + 0.5693 \times 10^{-8}T^3 - 0.15256 \times 10^{-11}T^4 \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{ig} &= \int_{T_1}^{T_2} C_p^{ig} dT \\ &= 8.314 \times \int_{300}^{500} \left(3.056 + 5.3708 \times 10^{-3}T - 0.8098 \times 10^{-5}T^2 + 0.5693 \times 10^{-8}T^3 - 0.15256 \times 10^{-11}T^4 \right) dT \\ &= 8.314 \times \left[\begin{aligned} &3.056 \times (T_2 - T_1) + \frac{5.3708 \times 10^{-3}}{2} \times (T_2^2 - T_1^2) - \frac{0.8098 \times 10^{-5}}{3} (T_2^3 - T_1^3) + \\ &\frac{0.5693 \times 10^{-8}}{4} (T_2^4 - T_1^4) - \frac{0.15256 \times 10^{-11}}{5} (T_2^5 - T_1^5) \end{aligned} \right] \\ &= 7025.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta S^{ig} &= \Delta S_T^{ig} + \Delta S_p^{ig} = R \ln \frac{p_1}{p_2} + \int_{300}^{500} \frac{C_p^{ig}}{T} dT \\
&= 8.314 \ln \frac{0.1013}{10.13} + 8.314 \\
&\quad \times \int_{255.15}^{366.15} (3.056 + 5.3708 \times 10^{-3} T - 0.8098 \times 10^{-5} T^2 + 0.5693 \times 10^{-8} T^3 - 0.15256 \times 10^{-11} T^4) \frac{dT}{T} \\
&= 8.314 \ln \frac{0.1013}{10.13} + 8.314 \times \left[\left(3.056 \times \ln \frac{500}{300} + 5.3708 \times 10^{-3} \times (T_2 - T_1) - \frac{0.8098}{2} \times 10^{-5} \times (T_2^2 - T_1^2) \right) \right. \\
&\quad \left. + \left(\frac{0.5693}{3} \times 10^{-8} \times (T_2^3 - T_1^3) - \frac{0.15256}{4} \times 10^{-11} \times (T_2^4 - T_1^4) \right) \right] \\
&= -38.287 + 17.897 = -20.391 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
H_2 &= H_1 + \Delta H = H_1 - H_1^R + \Delta H^{ig} + H_2^R \\
&= 0 + 0 + 7025.0 - 4233.6 \\
&= 2791.4 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\
S_2 &= S_1 + \Delta S = S_1 - S_1^R + \Delta S^{ig} + S_2^R \\
&= 0 + 0 - 20.391 - 5.811 \\
&= -26.202 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})
\end{aligned}$$

3—10. 试用普遍化方法计算二氧化碳在 473.2K、30MPa 下的焓与熵。已知在相同条件下，

二氧化碳处于理想状态的焓值为 8377 J·mol⁻¹，熵为 25.86 J·mol⁻¹·K⁻¹。

解：需要计算该条件下二氧化碳的剩余焓和熵

已知二氧化碳的临界参数为： $T_c = 304.19 \text{ K}$, $p_c = 7.382 \text{ MPa}$, $\omega = 0.228$

$$T_r = \frac{473.2}{304.19} = 1.556, \quad p_r = \frac{30}{7.382} = 4.064$$

根据图 2—11，应该使用普遍化的焓差图和熵差图进行计算，

查图 (3—4)、(3—6)、(3—8)、(3—10)，分别得到：

$$\frac{(H^R)^0}{RT_c} = -1.75, \quad \frac{(H^R)^1}{RT_c} = -0.1$$

$$\frac{(S^R)^0}{R} = -0.85, \quad \frac{(S^R)^1}{R} = -0.24$$

由式 (3—87) 得：

$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c} = -1.75 + 0.228 \times (-0.1) = -1.773$$

$$H^R = -1.773 \times RT_c = -1.773 \times 8.314 \times 304.19 = -4483.5 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

由式 (3—88) 得：

$$\frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R} = -0.85 + 0.228 \times (-0.24) = -0.905$$

$$S^R = -0.905 \times R = -0.905 \times 8.314 = -7.522 \left(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \right)$$

$$H^R = H - H^{ig}$$

$$\text{故, } H = H^{ig} + H^R = -4483.5 + 8377 = 3893.5 \left(J \cdot mol^{-1} \right)$$

$$S^R = S - S^{ig}$$

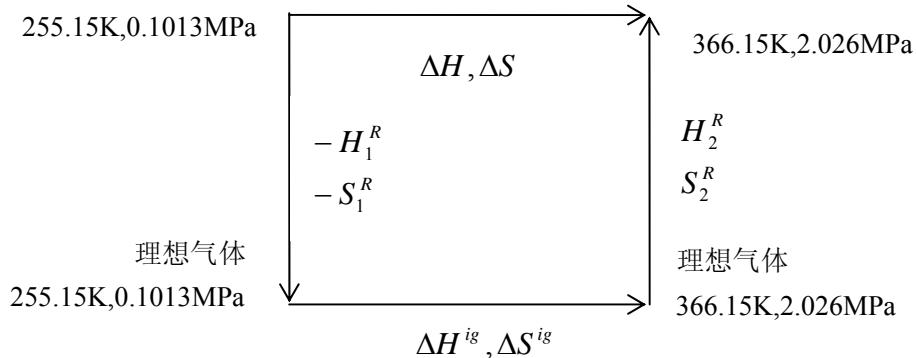
$$\text{故, } S = S^{ig} + S^R = -7.522 + 25.86 = 18.34 \left(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \right)$$

3-11. 试计算 93°C、2.026MPa 条件下, 1mol 乙烷的体积、焓、熵和内能。设 0.1013MPa, -18°C 时乙烷的焓、熵为零。已知乙烷在理想气体状态下的摩尔恒压热容

$$C_p^{ig} = 10.083 + 239.304 \times 10^{-3} T - 73.358 \times 10^{-6} T^2 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}.$$

解: 初态的温度 $T_1 = 273.15 - 18 = 255.15K$, 末态温度为: $T_2 = 273.15 + 93 = 366.15K$

先计算从初态到末态的热力学性质变化, 计算路径为:



(1) 计算剩余性质

乙烷的临界参数为: $T_c = 305.32K$, $p_c = 4.872MPa$, $\omega = 0.099$

初态压力为常压, $H_1^R = 0$, $S_1^R = 0$

$$\text{末态: } T_{r2} = \frac{366.15}{305.32} = 1.1992, \quad p_{r2} = \frac{2.026}{4.872} = 0.4158$$

根据图 2-11, 应该使用普遍化的第二维里系数计算。

$$B^{(0)} = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{(1.1992)^{1.6}} = -0.2326$$

$$B^{(1)} = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{(1.1992)^{4.2}} = 0.05880$$

$$\frac{dB^{(0)}}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}} = \frac{0.675}{(1.1992)^{2.6}} = 0.4209$$

$$\frac{dB^{(1)}}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}} = \frac{0.722}{(1.1992)^{5.2}} = 0.2807$$

由式 (3-78) 得:

$$\begin{aligned}\frac{H^R}{RT} &= p_r \left[\frac{B^{(0)}}{T_r} - \frac{dB^{(0)}}{dT_r} + \omega \left(\frac{B^{(1)}}{T_r} - \frac{dB^{(1)}}{dT_r} \right) \right] \\ &= 0.4158 \left[\frac{-0.2126}{1.1992} - 0.4209 + 0.099 \left(\frac{0.0588}{1.1992} - 0.2807 \right) \right] \\ &= -0.2652\end{aligned}$$

$$H^R = -0.2652 \times 8.314 \times 366.15 = -807.30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由式 (3-79) 得:

$$\frac{S^R}{R} = -p_r \left[\frac{dB^{(0)}}{dT_r} + \omega \frac{dB^{(1)}}{dT_r} \right] = -0.4158(0.4209 + 0.099 \times 0.2807) = -0.1866$$

$$S^R = -0.1866 \times 8.314 = -1.5511 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 计算理想气体的焓变和熵变

$$\begin{aligned}\Delta H^{ig} &= \int_{T_1}^{T_2} C_p^{ig} dT \\ &= \int_{255.15}^{366.15} (10.83 + 239.304 \times 10^{-3} T - 73.358 \times 10^{-6} T^2) dT \\ &= 10.83 \times (T_2 - T_1) + \frac{239.304 \times 10^{-3}}{2} \times (T_2^2 - T_1^2) - \frac{73.358 \times 10^{-6}}{3} (T_2^3 - T_1^3) \\ &= 8576.77 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^{ig} &= \Delta S_T^{ig} + \Delta S_p^{ig} = R \ln \frac{p_1}{p_2} + \int_{255.15}^{366.15} \frac{C_p^{ig}}{T} dT \\ &= 8.314 \ln \frac{0.1013}{2.026} + \int_{255.15}^{366.15} (10.083 + 239.304 \times 10^{-3} T - 73.358 \times 10^{-6} T^2) \frac{dT}{T} \\ &= 2.7386 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

(3) 计算末态的体积

由式 (2-30) 和 (2-31) 得:

$$Z_2 = 1 + \frac{Bp}{RT} = 1 + (B^{(0)} + \omega B^{(1)}) \cdot \left(\frac{p_r}{T_r} \right) = 1 + (-0.2326 + 0.099 \times 0.05880) \times \frac{0.4158}{1.1992} = 0.9214$$

$$V_2 = \frac{Z_2 RT}{p_2} = \frac{0.9214 \times 8.314 \times 366.15}{2.026 \times 10^6} = 1.384 \times 10^{-3} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

因此：

$$\begin{aligned} H_2 &= H_1 + \Delta H = H_1 - H_1^R + \Delta H^{ig} + H_2^R \\ &= 0 + 0 + 8576.77 - 807.30 \\ &= 7769.47 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_2 &= S_1 + \Delta S = S_1 - S_1^R + \Delta S^{ig} + S_2^R \\ &= 0 + 0 + 2.7686 - 1.5511 \\ &= 1.2175 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U_2 &= H_2 - p_2 V_2 = 7769.47 - 2.026 \times 10^6 \times 1.384 \times 10^{-3} \\ &= 4965.5 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

3-12. 1kg 水蒸汽装在带有活塞的钢瓶中，压力为 $6.89 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，温度为 260°C 。如果水蒸气发生等温可逆膨胀到 $2.41 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。问蒸汽作的功为多少？在此过程中蒸气吸收的热量为多少？

解：初始状态为： $t_1 = 260^\circ\text{C}$ ， $p_1 = 6.89 \times 10^5 \text{ Pa}$ ；末态为： $t_1 = 260^\circ\text{C}$ ， $p_1 = 2.41 \times 10^5 \text{ Pa}$

查水蒸气发现，始态和末态均为过热蒸气状态，查过热水蒸气表。

题中的温度和压力值只能通过查找过热水蒸气表并内插得到，通过查表和内插计算得到：

$$U_1 = 2733.98 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}, \quad S_1 = 7.1775 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$U_2 = 2745.24 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}, \quad S_2 = 7.6814 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

根据封闭系统的热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$

因为过程可逆，所以

$$\begin{aligned} Q &= T \Delta S = (260 + 273.15) \times (7.6814 - 7.1775) \\ &= 268.65 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W &= \Delta U - Q = (U_2 - U_1) - Q \\ &= (2745.24 - 2733.98) - 268.65 \\ &= -257.4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

故：问蒸汽作的功为 257.4 kJ ，在此过程中蒸气吸收的热量为 268.65 kJ

3-13. 一容器内液态水和蒸汽在 1 MPa 压力下处于平衡状态，质量为 1 kg 。假设容器内液态和蒸汽各占一半体积，试求容器内的液态水和蒸汽的总焓。

解：设有液体 $m \text{ kg}$ ，则有蒸气 $(1-m) \text{ kg}$

查饱和水蒸气表，在 1 MPa 下饱和蒸气和液体的密度分别为 $\rho_g = 5.144 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，

$$\rho_l = 887.15 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

则体积分别为: $V_g = \frac{m}{5.144} m^3$, $V_l = \frac{1-m}{887.15} m^3$

$$\text{依照题意: } \frac{m}{5.144} = \frac{1-m}{887.15}$$

求解得: $m = 0.9942 \text{ kg}$, 即有饱和液体 0.9942 kg

查饱和水蒸气表可以得到: 在 1 MPa 下, 蒸气和液体的焓值分别为:

$$H_g = 2777.7 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}, H_l = 762.88 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

则, 总焓值为:

$$\begin{aligned} H &= H_g(1-m) + H_l m = 2777.7 \times (1 - 0.9942) + 762.88 \times 0.9942 \\ &= 774.46 \text{ kJ} \end{aligned}$$

3-14. κ 和 β 分别是压缩系数和膨胀系数, 其定义为 $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 和 $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$,

试证明 $\left(\frac{\partial \beta}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_p = 0$ 。对于通常状态下的液体, κ 和 β 都是 T 和 p 的弱函数, 在 T , p 变化范围不是很大的条件下, 可以近似处理成常数。证明液体从 (T_1, p_1) 变化到 (T_2, p_2) 过程中, 其体积从 V_1 变化到 V_2 。则 $\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(p_2 - p_1)$ 。

$$\text{解: } \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \beta}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_p &= \left\{ \frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \right\}_T + \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] \right\}_p \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{1}{V} \right) \right]_p + \frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]_T + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-1}{V} \right) \right]_p - \frac{1}{V} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]_p \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{1}{V} \right) \right]_p - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{V} \right) \right]_p \\ &= -\frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\text{此外, } d(\ln V) = \frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = \beta dT - \kappa dp$$

对于液体, β 和 κ 近似为常数, 故上式从 (T_1, p_1, V_1) 至 (T_2, p_2, V_2) 积分得:

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(p_2 - p_1)$$

[3-15]. 在 $T-S$ 图和 $\ln p-H$ 上示意性地画出下列过程

- (1) 过热蒸气等压冷却，冷凝，冷却成为过冷液体；
- (2) 饱和蒸气可逆绝热压缩至过热蒸气；
- (3) 接近饱和状态的气液混合物，等容加热、蒸发成过热蒸气；
- (4) 饱和液体分别作等焓和等熵膨胀成湿蒸气。
- (5) 过冷液体等压加热成过热蒸气。

3-16. 空气在膨胀机中进行绝热可逆膨胀。始态温度 T_1 为 230K、压力 p_1 为 $101.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

- (1) 若要求在膨胀终了时不出现液滴，试问终压不得低于多少？
- (2) 若终压为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，空气中液相含量为多少？终温为多少？膨胀机对外做功多少？
- (3) 若自始态通过节流阀膨胀至 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，终温为多少？

解：

(1) 查空气的 $T-S$ 图，其中初态为 $T_1=230\text{K}$, $p_1=101.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，查得 $H_1 = 96 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$ 其中绝热可逆过程是一个等熵过程

沿着等熵线从初态到末态为饱和液体(即交于饱和液相线时)，此时压力可查得： $p_2=8\text{atm}$

(2) 若沿着等熵线到压力为 1atm 时，则到了气液共存区，查得此时 $T_2=84\text{K}$

且此时 $H_2 = 62 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，

饱和状态的焓值分别为： $H_l = 22 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$, $H_g = 69 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$H = xH^v + (1-x)H^l$$

$$62 = x \times 69 + (1-x) \times 22$$

$$x = 0.851$$

即液相含量为 $1-0.851=0.149$

由热力学第一定律，此时 $\Delta H = W_s = H_2 - H_1 = 62 - 96 = -34 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$

膨胀机对外做功 $34 \text{ kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$

- (3) 若过程是通过节流阀膨胀，即是一个等焓过程
从初态等焓膨胀至压力为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，终温为： 192K

4-11 解：(1) 已知 $H = 300x_1 + 450x_2 + x_1x_2(25x_1 + 10x_2)$ (A)

$$\text{由于 } x_1 = 1 - x_2$$

$$\text{故 } H = 300x_1 + 450x_2 + x_1x_2(25x_1 + 10x_2)$$

$$= 300x_1 + 450(1 - x_1) + x_1(1 - x_1)[25x_1 + 10(1 - x_1)]$$

$$= 450 - 140x_1 + 5x_1^2 - 15x_1^3 \quad (\text{B})$$

$$\text{根据 } \bar{H} = H + (1 + x_1)\left(\frac{\partial H}{\partial x_1}\right)_{T,P}$$

$$\bar{H}_2 = H - x_1\left(\frac{\partial H}{\partial x_1}\right)_{T,P}$$

$$\text{其中 } \left(\frac{\partial H}{\partial x_1}\right)_{T,P} = -140 + 10x_1 - 45x_1^2$$

$$\text{则: } \bar{H}_1 = 450 - 140x_1 + 5x_1^2 - 15x_1^3 + (1 - x_1)(-140 + 10x_1 - 45x_1^2)$$

$$= 310 + 10x_1 - 50x_1^2 + 30x_1^3 \quad (\text{C})$$

$$\bar{H}_2 = 450 - 140x_1 + 5x_1^2 - 15x_1^3 - x_1(-140 + 10x_1 - 45x_1^2)$$

$$= 450 - 5x_1^2 + 30x_1^3 \quad (\text{D})$$

(2) 将 $x_1 = 1$ 及 $x_1 = 0$ 分别代入式 (B), 得纯组元的焓 H , 和 H_2

$$H_1 = 300J \cdot mol$$

$$H_2 = 450J \cdot mol$$

(3) \bar{H}_1^δ 和 \bar{H}_2^δ 是指在 $x_1 = 0$ 及 $x_1 = 1$ 时的 \bar{H}_1 和 \bar{H}_2 的极限值。

$$\text{将 } x_1 = 0 \text{ 代入式 (C) 中得 } \bar{H}_1^\delta = 310J \cdot mol$$

$$\text{将 } x_1 = 1 \text{ 代入式 (D) 中得 } \bar{H}_2^\delta = 475J \cdot mol$$

4-13 解: 根据摩尔性质与偏摩尔性质间的关系得

$$\bar{M}_1 = M + (1 - x_1)\frac{dM}{dx_1}$$

$$\bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}$$

当 $M = V$ 时

$$\bar{V}_1 = V + (1 - x_1) \frac{dM}{dx_1}$$

$$\bar{V}_2 = V + x_1 \frac{dM}{dx_1}$$

$$\text{已知 } V = 109.4 - 16.8x_1 - 2.64x_1^2$$

$$\text{得 } \frac{dV}{dx_1} = -16.8 - 5.28x_1 \quad \text{将 } V \text{ 及 } \frac{dV}{dx_1} \text{ 代入 } \bar{V}_1 \text{ 和 } \bar{V}_2 \text{ 的表达式中}$$

$$\text{得 } \bar{V}_1 = 92.6 - 5.28x_1 + 2.64x_1^2 \quad (\text{A})$$

$$\bar{V}_2 = 109.4 + 2.64x_1^2 \quad (\text{B})$$

$$\text{由式 (A) 当 } x_1 \rightarrow 1 \text{ 时, 得 } V_1 = 89.96$$

$$\text{由式 (B) 当 } x_1 \rightarrow 0 \text{ 时, 得 } V_2 = 109.4$$

$$\text{因为 } \Delta V = \sum x_i (\bar{V}_i - V_i)$$

$$\text{所以 } \Delta V = x_1(\bar{V}_1 - V_1) + x_2(\bar{V}_2 - V_2)$$

$$\begin{aligned} &= x_1(92.6 - 5.28x_1 + 2.64x_1^2 - 89.96) + (1 - x_1)(109.4 + 2.64x_1^2 - 109.4) \\ &= 2.64x_1 - 5.28x_1^2 + 2.64x_1^3 + 2.64x_1^2 - 2.64x_1^3 \\ &= 2.64x_1 - 2.64x_1^2 \\ &= 2.64x_1(1 - x_1) \\ &= 2.64x_1 x_2 \end{aligned}$$

4-14 解: 根据 Gibbs-Duhem 方程

$$\sum (x_i d\bar{M}_i)_{T,P} = 0$$

$$\text{得恒温恒压下 } x_1 d\bar{M}_1 + x_2 d\bar{M}_2 = 0$$

$$\text{或 } x_1 \frac{d\bar{M}_1}{dx_1} = -x_2 \frac{d\bar{M}_2}{dx_1} = x_2 \frac{d\bar{M}_2}{x_2}$$

$$\text{当 } \bar{M}_i = \bar{H}_i \text{ 时, 得 } x_1 \frac{d\bar{H}_1}{dx_1} = -x_2 \frac{d\bar{H}_2}{dx_1}$$

$$\text{已知 } \bar{H}_1 = a_1 + b_1 x_2^2$$

$$\bar{H}_2 = a_2 + b_2 x_1^2$$

$$\text{则 } \frac{d\bar{H}_1}{dx_1} = -2b_1 + 2b_1 x_1$$

$$\frac{d\bar{H}_2}{dx_1} = 2b_2 x_1$$

$$x_1 \frac{d\bar{H}_1}{dx_1} = -2b_1 x_1 + 2b_1 x_1^2 = 2b_1 x_1 (x_1 - 1) = -2b_1 x_1 x_2$$

$$-x_2 \frac{d\bar{H}_2}{dx_1} = -2b_2 x_2 x_1$$

$$\text{只有当 } b_1 = b_2 \text{ 时 } x_1 \frac{d\bar{H}_1}{dx_1} = -x_2 \frac{d\bar{H}_2}{dx_1}$$

结论得证。

4-15, 试计算在 25℃下, 由 22.5kg H₂SO₄与 90kg 50%(百分数) H₂SO₄水溶液进行混合时的热效应。

解: 90kg 50% 的 H₂SO₄ 水溶液中有: H₂SO₄ 45kg, H₂O 45kg

混合后溶液中有: H₂SO₄ 22.5 + 45 = 67.5kg

H₂O 45kg

共计 112.5kg

混合后 H₂SO₄ 的浓度为 $\frac{67.5}{112.5} \times 100\% = 60\%$

由此利用有关的 H₂SO₄—H₂O 的焓浓图可进行计算。

根据直线规则, 将代表 25℃ 50% H₂SO₄的直线交点可读出 t=60℃, 该温度即为绝热混合之终温, 其相应的焓值为—195kJ/kg

查得 25℃ 60% 溶液的焓值为—275kJ/kg

则 $Q = m \cdot \Delta H = 112.5 \times (-275 + 195) = -9000 kJ$

4-17, 试用合适的状态方程求正丁烷在 $460K$, $1.5 \times 10^6 Pa$ 时的逸度与逸度系数。

解: 查附录三得: $T_c = 425.12 K$ $P_c = 3.796 MPa$ $w = 0.199$

$$T_r = \frac{460}{428.15} = 1.082 \quad P_r = \frac{1.5 \times 10^6}{3.796 \times 10^6} = 0.395$$

查图 2-11, T_r 、 P_r 点落在图 2-11 分界线上方, 故适用于普遍化第二维里系数关联式。

$$\text{由式 (2-30) 得} \quad B^{(0)} = 0.083 - \frac{0.422}{1.082^{1.6}} = -0.289$$

$$B^{(1)} = 0.139 - \frac{0.172}{1.082^{1.6}} = 0.015$$

$$\text{据式 (4-86)} \quad \ln \phi_i = \frac{P_r}{T_r} [B^{(0)} + wB^{(1)}]$$

$$\text{则 } \ln \phi_i = \frac{0.395}{1.082} \times (-0.289 + 0.199 \times 0.015) = -0.1044$$

$$\phi_i = 0.9009$$

$$f_i = P\phi_i = 0.9009 \times 1.5 \times 10^6 = 1.351 \times 10^6 Pa$$

4-18, 试估算 1-丁烯蒸气在 $478K$ 、 $6.88 \times 10^6 Pa$ 时的逸度。

解: 查附录三得 1-丁烯的临界参数 $T_c = 419.5 K$ $P_c = 4.02 MPa$ $w = 0.187$

$$\text{则对比温度对比压力为} \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{478}{419.5} = 1.139 \quad P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{6.88 MPa}{4.02 MPa} = 1.711$$

参照图 2-11 普遍化关系适用范围图, T_r 、 P_r 点落在分界线下方, 适用于普遍化图

查图 4-3~4-6 得: $\phi_i^{(0)} = 0.700$

$$\phi_i^{(1)} = 1.091$$

$$\text{据 } \ln \phi_i = \ln \phi_i^{(0)} + w \ln \phi_i^{(1)}$$

$$\ln \phi_i = \ln 0.700 + 0.187 \ln 1.091 = -0.3405$$

$$\phi_i = 0.7114$$

$$f_i = P\phi_i = 6.88 \times 10^6 \times 0.7114 = 4.894 \times 10^6 Pa$$

4-19, 在 25°C 、 20atm 条件下, 由组元 1 和组元 2 组成的二元液体混合物中, 组元 1 的逸度 \hat{f}_1 由下式给出

$$\hat{f}_1 = 50x_1 - 80x_1^2 + 40x_1^3$$

式中, x_1 是组元 1 的摩尔分数, \hat{f}_1 的单位为 atm 。在上述 T 和 P 下, 试计算:

- (1) 纯组元 1 的逸度 f_1 ;
- (2) 纯组元 1 的逸度系数;
- (3) 组元 1 的亨利常数 H_1 ;
- (4) 作为 x_1 函数的活度系数 r_1 的表达式 (组元 1 以 Lewis—Randall 规则为标准态)。

解: 在 25°C 、 20atm , $\hat{f}_1 = 50x_1 - 80x_1^2 + 40x_1^3$

- (1) 在给定的温度压力下, 当 $x_1 = 1$ 时

$$f_1 = 10\text{atm}$$

$$(2) \text{ 根据定义 } \phi_1 = \frac{f_1}{P} = \frac{10}{20} = 0.5$$

$$(3) \text{ 根据 } \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = H_i \quad \text{得 } H_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{50x_1 - 80x_1^2 + 40x_1^3}{x_1} = 50\text{atm}$$

$$(4) \because r_1 = \frac{\hat{f}_1}{x_1 f_1} \quad \therefore r_1 = \frac{50x_1 - 80x_1^2 + 40x_1^3}{x_1(10)} = 5 - 80x_1 + 40x_1^2$$

4-20 某类气体的容量性质由下式表示 $P = \frac{RT}{V-b}$ 。式中, b 只是组元的函数。对于混合物 $b = \sum y_i b_i$, 式中, b_i 是纯组元 i 的常数。试导出这类气体下述性质的表达式:

- (1) $\ln \phi_i$; (2) $\ln f_i$; (3) $\ln \hat{\phi}_i$; (4) $\ln \hat{f}_i$ 。

解: $P = \frac{RT}{V-b}$ 或 $V = b + \frac{RT}{P}$ 或 $Z = 1 + \frac{bP}{RT}$

$$(1) \text{ 混合物的逸度系数公式可写为 } \ln \phi = \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P}$$

$$\therefore \ln \phi = \int_0^P \frac{bP}{RT} \cdot \frac{dP}{P} = \frac{bP}{RT}$$

对纯组元 i ， $\ln \phi_i = \frac{b_i P}{RT}$

$$(2) \because f_i = \phi_i P, \quad \ln f_i = \ln \phi_i + \ln P$$

$$\therefore \ln f_i = \frac{b_i P}{RT} + \ln P$$

$$(3) \text{ 根据 } \ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

$$\because \bar{Z}_i = [\frac{\partial(nZ_i)}{\partial n_i}]_{T,P,n_{i \neq j}} \text{ 而 } Z = 1 + \frac{P \sum(y_i b_i)}{RT}, \quad nZ = n + \frac{P \sum(n_i b_i)}{RT}$$

$$\therefore \bar{Z}_i = 1 + \frac{b_i P}{RT}$$

$$\text{因而 } \ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i P}{RT}$$

$$(4) \text{ 因 } \hat{f}_i = y_i \hat{\phi}_i P$$

$$\therefore \ln \hat{f}_i = \frac{b_i P}{RT} + \ln(y_i P)$$

4-21 如果 $\mu_1 = G_1 + RT \ln x_1$ 系在 T 、 P 不变时，二元溶液系统中组元 1 的化学位表达式，

试证明 $\mu_2 = G_2 + RT \ln x_2$ 是组元 2 的化学位表达式。 G_1 和 G_2 是在 T 和 P 的纯液体组元 1

和组元 2 的自由焓，而 x_1 和 x_2 是摩尔分数。

解：根据 Gibbs-Dubem 方程，

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (T, P \text{ 恒定})$$

$$\text{即 } x_1 \frac{d\mu_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\mu_2}{dx_1} = 0 \quad \text{或 } x_1 \frac{d\mu_1}{dx_1} - x_2 \frac{d\mu_2}{dx_2} = 0$$

$$\therefore d\mu_2 = \frac{x_1}{x_2} \frac{d\mu_1}{dx_1} dx_2 = \frac{d\mu_1}{d \ln \mu_1} d \ln x_2 \quad (T, P \text{ 恒定})$$

$$\because \mu_1 = G_1 + RT \ln x_1 \quad \text{故 } \frac{d\mu_1}{d \ln \mu_1} = RT \quad (T, P \text{ 恒定})$$

由 $x_2 = 1$ (此时 $\mu_2 = G_2$) 积分到任意组成 x_2 ，得

$$\mu_2 - G_2 = RT(\ln x_2 - \ln 1)$$

$$\text{即 } \mu_2 = G_2 + RT \ln x_2$$

4-22

$$\text{解: (1) } \because \ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT}(B_{11} + y_2^2 \sqrt{12}) \quad \ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT}(B_{22} + y_1^2 \sqrt{12})$$

$$\text{其中 } \sqrt{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} = -9.5 \times 2 - 14 + 265 = 232 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$N_2: \ln \hat{\phi}_1 = \frac{7 \times 10^6}{8.3145 \times 461} (14 + 0.7^2 \times 232) \times 10^{-6} = 0.2332$$

$$\hat{\phi}_1 = 1.2626$$

$$n - C_4 H_{10}: \ln \hat{\phi}_2 = \frac{7 \times 10^6}{8.3145 \times 461} (-265 + 0.3^2 \times 232) \times 10^{-6} = -0.4458$$

$$\hat{\phi}_2 = 0.6403$$

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

$$B = 0.3^2 \times 14 - 2 \times 0.3 \times 0.7 \times 9.5 - 0.7^2 \times 265 = -132.58 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$V = \frac{RT}{P} + B = \frac{8.3145 \times 461}{7 \times 10^6} - 132.58 \times 10^{-6} = 414.99 \times 10^{-6} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

(2)

ij	$T_{cij} (K)$	$P_{cij} (MPa)$	$V_{cij} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	Z_{cij}	$b_i \times 10^6$	a_{ij}
11	126.10	3.394	90.1	0.292	26.773	1.5534
22	425.12	3.796	255	0.274	80.670	29.0095
12	231.53	3.438	158.44	0.283		7.0113

$$\text{根据混合规则 } T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}}, \quad V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3,$$

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2}, \quad P_{cij} = \frac{Z_{cij} R T_{cij}}{V_{cij}},$$

$$\text{及 } b_i = \frac{0.08664 R T_{ci}}{P_{ci}}, \quad a_{ij} = \frac{0.42748 R^2 T_{cij}^{2.5}}{P_{cij}}$$

得到表上数据。

$$\text{对二元物系, } a = y_1^2 a_{11} + 2y_1 y_2 a_{12} + y_2^2 a_{22}$$

$$= 0.3^2 \times 1.5534 + 2 \times 0.3 \times 0.7 \times 7.0113 + 0.7^2 \times 29.0095$$

$$= 17.2992(Pa \cdot K^{0.5} \cdot m^6)$$

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2 = (0.3 \times 26.763 + 0.7 \times 80.670) \times 10^{-6} = 64.4979 \times 10^{-6} (m^3)$$

求 Z , V

$$\text{据 } Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right)$$

$$h = \frac{bP}{ZRT}$$

代入数据, 得:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{17.299}{64.4979 \times 10^{-6} \times 8.3145 \times 461^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right) = \frac{1}{1-h} - 3.259 \left(\frac{h}{1+h} \right)$$

$$h = \frac{64.4979 \times 10^{-6} \times 7 \times 10^6}{Z \times 8.3145 \times 461} = \frac{0.118}{Z}$$

迭代求解: 设 $Z_0 = 0.8 \rightarrow h_0 = 0.1475 \rightarrow Z_1 = 0.7541 \rightarrow h_1 = 0.1565 \rightarrow$

$$Z_2 = 0.7439 \rightarrow h_2 = 0.1586 \rightarrow Z_3 = 0.7423 \rightarrow h_3 = 0.1589 \rightarrow Z_4 = 0.7421$$

$$\therefore Z = 0.7421$$

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.7421 \times 8.3145 \times 461}{7 \times 10^6} = 406.35 \times 10^6 (m^3 \cdot mol^{-1})$$

N_2 :

$$\ln \hat{\phi}_1 = \ln \frac{V}{V-b} + \frac{b_1}{V-b} - \frac{2(y_1 a_{11} + y_2 a_{12})}{RT^{1.5} b} \ln \frac{V+b}{V} + \frac{ab_1}{RT^{1.5} b^2} \left(\ln \frac{V+b}{V} - \frac{b}{V+b} \right) - \ln Z = 0.2679$$

$$\therefore \hat{\phi}_1 = 1.3073$$

$$4-23 \text{ 解: (1) 根据 } \gamma_i = \frac{y_i P}{P_i^s x_i}$$

$$\text{得: } \gamma_1 = \frac{y_1 P}{P_1^s x_1} = \frac{0.634 \times 24.4}{23.06 \times 0.3} = 2.2361$$

$$\gamma_2 = \frac{y_2 P}{P_2^s x_2} = \frac{(1-y_1)P}{P_2^s (1-x_1)} = \frac{(1-0.634) \times 24.4}{10.05 \times (1-0.3)} = 1.2694$$

(2) 根据 $G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i$

$$\text{得: } G^E = 8.3145 \times 318 (0.3 \ln 2.2361 + 0.7 \ln 1.2694) = 1079.8 (J \cdot mol^{-1})$$

根据 $\Delta G = RT \sum x_i \ln \hat{a}_i$

$$\text{得: } \Delta G = RT \sum x_i \ln(\gamma_i x_i) = RT [x_1 \ln(\gamma_1 x_1) + x_2 \ln(\gamma_2 x_2)]$$

$$= 8.3145 \times 318 [0.3 \ln(2.2361 \times 0.3) + 0.7 \ln(1.2694 \times 0.7)]$$

$$= -535.3 (J \cdot mol^{-1})$$

$$(3) \text{ 已知 } \frac{\Delta H}{RT} = 0.437$$

$$\text{据 } \frac{H^E}{RT} = \frac{\Delta H}{RT}$$

$$\text{得 } \frac{H^E}{T} = 0.437R$$

$$\therefore \left[\frac{\partial(G^E/T)}{\partial T} \right]_{P,x} = -\frac{H^E}{T^2} = -\frac{0.437R}{T}$$

$$\therefore d\left(\frac{G^E}{T}\right) = -\frac{0.437R}{T} dT \quad (\text{恒 } P, x)$$

将 $T_1 = 318K$, $T_2 = 333K$, $G_1^E = 1079.8$ 代入上式得

$$\frac{G_2^E}{T_2} = \frac{G_1^E}{T_1} - 0.437R \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{1079.8}{318} - 0.437 \times 8.3145 \ln \frac{333}{318}$$

$$\therefore G_2^E = 1075.0 (J \cdot mol^{-1})$$

4-24 解: 两个公式在热力学上若正确, 须满足恒 T , P 的 $G - D$ 方程, 即

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = 0$$

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = x_1(b - a - 2bx_1) + x_2(-b + a + 2bx_2)$$

$$= a(x_2 - x_1) - b(x_2 - x_1) + 2b(x_2^2 - x_1^2)$$

$$= (a + b)(x_2 - x_1) = (a + b)(1 - 2x_1) \neq 0$$

$$(a \neq b)$$

\therefore 这两个公式在热力学上不正确。

$$4-25 \text{ 已知 } \frac{G^E}{RT} = Ax_1 x_2, \text{ 对组元 1}$$

$$\text{又} \because \ln \gamma_1 = [\frac{\partial(nG^E / RT)}{\partial n_1}]_{T,P,n_2}$$

由于 $x_1 = \frac{n_1}{n}$ 和 $x_2 = \frac{n_2}{n}$

$$\therefore \frac{nG^E}{RT} = \frac{An_1 n_2}{n}$$

$$\text{则 } \ln \gamma_1 = An_2 [\frac{\partial(n_1/n)}{\partial n_1}]_{n_2} = An_2 (\frac{1}{n} - \frac{n_1}{n_2}) = A \frac{n_2}{n} (1 - \frac{n_1}{n})$$

$$\text{或 } \ln \gamma_1 = Ax_2(1-x_1) = Ax_2^2$$

$$\text{同理, 对组元 2, } \ln \gamma_2 = Ax_1^2$$

图 4-1 所示为 $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ 和 G^E / RT 作为 x_1 函数的关系图线, 设图取 $A=1$ 。标准态的选择对两个组元都以 Lewis-Randall 规则为基准, 这是一种很普通的选择法。超额 Gibbs 自由能在 $x_1 = 0$ 和 $x_1 = 1$ 两处都为零。两个活度系数符合下述必要条件 $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$ 。

4-26 解: (1) 理想溶液 $\hat{f}^{id} = f_i x_i$, 而 $f_i = f(T, P) = \text{常数}$, 结论正确。

(2) 错。 $\Delta v^{id} = 0$, $\Delta u^{id} = 0$, $\Delta H^{id} = 0$

而 $\Delta G^{id} = RT \sum x_i \ln x_i \neq 0$

$\Delta S^{id} = -R \sum x_i \ln x_i \neq 0$

(3) 正确。 $M^E = \Delta M - \Delta M^{id}$

对理想溶液

$$M^E = \Delta M^{id} - \Delta M^{id} = 0$$

(4) 错。 $P \rightarrow 0$, $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$

4-27 解: $\ln \phi = y_1 y_2 (1 + y_2) = (1 - y_2) y_2 (1 + y_2) = (1 - y_2^2) y_2 = y_2 - y_2^3$

$\therefore \ln \hat{\phi}_1$ 是 $\ln \phi$ 的偏摩尔量, 根据截距发公式得

$$\ln \hat{\phi}_1 = \ln \phi - y_2 \frac{d \ln \phi}{dy_2} = y_2 - y_2^3 - y_2 (1 - 3y_2^2) = 2y_2^3$$

$$\hat{\phi}_1 = e^{2y_2^3}$$

$$\therefore \hat{f}_1 = y_1 P \hat{\phi}_1 \quad \therefore \hat{f}_1 = 4y_1 e^{1y_2^3}$$

$$\text{同理 } \ln \hat{\phi}_2 = \ln \phi + (1-y_2) \frac{d \ln \phi}{dy_2} = y_2 - y_2^3 + (1-y_2)(1-3y_2^2) = 1 - 3y_2^2 + 2y_2^3$$

$$\therefore \hat{\phi}_2 = e^{(1-3y_2^2+2y_2^3)} \quad \hat{f}_2 = 4y_2 e^{(1-3y_2^2+2y_2^3)}$$

$$\text{当 } y_1 = y_2 = 0.5 \text{ 时: } \hat{f}_1 = 2.568 MPa \quad \hat{f}_2 = 3.297 MPa$$

4-28 解: 当汽—液两相平衡时, 须满足

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$$

上标 v 和 l 分别指的是汽相和液相。

若汽相可视为理想气体, 则系统的压力比较低, 液相的标准态逸度 $f_i^\theta = P_i^s$, 则

有

$$\hat{\phi}_i P y_i = \gamma_i f_i x_i \rightarrow P y_i = \gamma_i P_i^s x_i$$

如果存在恒沸物, 即 $y_i = x_i$

$$\text{对二元物系来说, 则有 } \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{P_2^s}{P_1^s}$$

$$\text{对本题 } \frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{P_B^s}{P_A^s} = \frac{8 \times 10^4}{1.2 \times 10^5} = 0.67$$

$$\text{已知 } \frac{G^E}{RT} = 0.5x_A x_B$$

$$\therefore \ln \gamma_A = \left[\frac{\partial(nG^E / RT)}{\partial n_A} \right]_{T,P,n_B} = 0.5x_B^2$$

$$\gamma_A = e^{0.5x_B^2}$$

$$\text{同理 } \gamma_B = e^{0.5x_A^2}$$

$$\therefore \frac{\gamma_A}{\gamma_B} = e^{0.5(x_B - x_A)} = 0.67$$

$$\text{解得: } x_A = 0.9056$$

$0 < x_A < 1$, 说明在 $353K$ 时该系统有共沸物存在。

4-29 解:

(1) Van Laar 方程

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2, \quad \ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$$

式中 A_{12} 和 A_{21} 由恒沸点的数据求得。

在恒沸点, $y_i = x_i$

$$\therefore \gamma_i = \frac{Py_i}{P_i^s x_i} = \frac{P}{P_i^s}$$

$$\text{则 } \gamma_1 = \frac{P}{P_1^s} = \frac{101.3}{99.40} = 1.0191, \quad \gamma_2 = \frac{P}{P_2^s} = \frac{101.3}{97.27} = 1.0414$$

$$A_{12} = \ln \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1} \right)^2 = \ln 1.0191 \left(1 + \frac{0.475 \ln 1.0414}{0.525 \ln 1.0191} \right)^2 = 0.1635$$

$$A_{21} = \ln \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2} \right)^2 = \ln 1.0414 \left(1 + \frac{0.475 \ln 1.0191}{0.525 \ln 1.0414} \right)^2 = 0.0932$$

全浓度范围内, 苯和环己烷的活度系数为

$$\ln \gamma_1 = 0.1635 \left(\frac{0.0932x_2}{0.1635x_1 + 0.0932x_2} \right)^2 = \frac{0.1635x_2^2}{(1.7543x_1 + x_2)^2}$$

$$\ln \gamma_2 = 0.0932 \left(\frac{0.1635x_1}{0.1635x_1 + 0.0932x_2} \right)^2 = \frac{0.0932x_1^2}{(x_1 + 0.5700x_2)^2}$$

(2) Statchard 和 Hildebrand 方程

$$V_1 = 89 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \quad V_2 = 109 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\sigma_1 = 18.82(J^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}), \quad \sigma_2 = 14.93(J^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5})$$

$$\phi_1 = \frac{x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} = \frac{89x_1}{89x_1 + 109x_2}, \quad \phi_2 = \frac{x_2 V_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} = \frac{109x_2}{89x_1 + 109x_2}$$

$$\therefore \ln \gamma_1 = \frac{V_1 \phi_2^2}{RT} (\sigma_1 - \sigma_2)^2 = \frac{89}{8.3145 \times 350.8} \cdot \left(\frac{109x_2}{89x_1 + 109x_2} \right)^2 (18.82 - 14.93)^2 = \frac{0.4617x_2^2}{(0.8165x_1 + x_2)^2}$$

$$\therefore \ln \gamma_2 = \frac{V_2 \phi_1^2}{RT} (\sigma_1 - \sigma_2)^2 = \frac{109}{8.3145 \times 350.8} \cdot \left(\frac{89x_1}{89x_1 + 109x_2} \right)^2 (18.82 - 14.93)^2 = \frac{0.5655x_1^2}{(x_1 + 1.2247x_2)^2}$$

在恒沸点, $x_1 = 0.525, x_2 = 0.475$

$$\therefore \ln \gamma_1 = \frac{0.4617 \times 0.475^2}{(0.8165 \times 0.525 + 0.475)^2} = 0.1276 \quad \gamma_1 = 1.1361$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{0.5655 \times 0.525^2}{(0.5255 + 1.2247 \times 0.475)^2} = 0.1273 \quad \gamma_2 = 1.1357$$

活度系数比(1)中计算偏大。

(3) 当 $x_1 = 0.8$ 时, $x_2 = 0.2$

$$\text{用 Van Laar 方程: } \ln \gamma_1 = \frac{0.1635 \times 0.2^2}{(1.7543 \times 0.8 + 0.2)^2} = 0.002544 \quad \gamma_1 = 1.0025$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{0.0932 \times 0.8^2}{(0.8 + 0.5700 \times 0.2)^2} = 0.07140 \quad \gamma_2 = 1.0740$$

$$y_1 = \frac{\gamma_1 P_1^s x_1}{P} = \frac{1.0025 \times 99.40 \times 0.8}{101.3} = 0.79$$

用 Scatchard 和 Hildebrand 方程:

$$\ln \gamma_1 = \frac{0.4617 \times 0.2^2}{(0.8165 \times 0.8 + 0.2)^2} = 0.02537 \quad \gamma_1 = 1.02569$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{0.5655 \times 0.8^2}{(0.8 + 1.2247 \times 0.2)^2} = 0.3315 \quad \gamma_2 = 1.3930$$

$$y_1 = \frac{\gamma_1 P_1^s x_1}{P} = \frac{1.02569 \times 99.40 \times 0.8}{101.3} = 0.81$$

4-30 解: 根据 Wilson 方程

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln(\sum_j \Lambda_{ij} x_j) - \sum_k \frac{\Lambda_{ki} x_k}{\Lambda_{kj} x_j}$$

将上式应用于三元系统, 并将已知的各参数代入, 即可求得该三元系统各组分的活度系数:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= 1 - \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}) - \frac{x_1}{x_1 + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}} \\ &\quad - \frac{x_2 \Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 + x_3 \Lambda_{23}} - \frac{x_3 \Lambda_{31}}{x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3} \\ &= 1 - \ln(0.34 + 0.33 \times 0.5088) - \frac{0.34}{0.34 + 0.33 \times 0.7189 + 0.33 \times 0.5088} \end{aligned}$$

$$-\frac{0.33 \times 1.1816}{0.34 \times 1.1816 + 0.33 + 0.33 \times 0.5229} - \frac{0.33 \times 0.9751}{0.34 \times 0.9751 + 0.33 \times 0.5793 + 0.33} = 0.03$$

故 $r_1 = 1.03$

$$\begin{aligned}\ln r_2 &= 1 - \ln(x_1\Lambda_{21} + x_2 + x_3\Lambda_{23}) - \frac{x_1\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12} + x_3\Lambda_{13}} - \frac{x_2}{x_1\Lambda_{21} + x_2 + x_3\Lambda_{23}} - \frac{x_3\Lambda_{32}}{x_1\Lambda_{31} + x_2\Lambda_{32} + x_3} \\ &= 1 - \ln(0.34 \times 1.1816 + 0.33 + 0.33 \times 0.5229) - \frac{0.34 \times 0.7189}{0.34 + 0.33 \times 0.7189 + 0.33 \times 0.5088} \\ &\quad - \frac{0.33}{0.34 \times 1.1816 + 0.33 + 0.33 \times 0.5229} - \frac{0.33 \times 0.5793}{0.34 \times 0.9751 + 0.33 \times 0.5793 + 0.33} \\ &= 0.183\end{aligned}$$

故 $r_2 = 1.20$

$$\begin{aligned}\ln r_3 &= 1 - \ln(x_1\Lambda_{31} + x_2\Lambda_{32} + x_3) - \frac{x_1\Lambda_{13}}{x_1 + x_2\Lambda_{12} + x_3\Lambda_{13}} \\ &\quad - \frac{x_2\Lambda_{23}}{x_1\Lambda_{21} + x_2 + x_3\Lambda_{23}} - \frac{x_3}{x_1\Lambda_{31} + x_2\Lambda_{32} + x_3} \\ &= 1 - \ln(0.34 \times 0.9751 + 0.33 \times 0.5793 + 0.33) - \frac{0.34 \times 0.5088}{0.34 + 0.33 \times 0.7189 + 0.33 \times 0.5088} \\ &\quad - \frac{0.33 \times 0.5229}{0.34 \times 1.1816 + 0.33 + 0.33 \times 0.5229} - \frac{0.33}{0.34 \times 0.9751 + 0.33 \times 0.5793 + 0.33} \\ &= 0.348\end{aligned}$$

故 $r_3 = 1.42$

在 50°C 下该三元体系的总压力 P

$$\begin{aligned}P &= r_1 x_1 P_1^0 + r_2 x_2 P_2^0 + r_3 x_3 P_3^0 \\ &= (1.03 \times 0.34 \times 81.82 + 1.20 \times 0.33 \times 78.05 + 1.42 \times 0.33 \times 55.58) KPa \\ &= 85.59 KPa\end{aligned}$$

平衡时的气相组成：

$$y_1 = \frac{r_1 P_1^0 x_1}{P} = \frac{1.03 \times 81.82 \times 0.34}{85.59} = 0.335$$

$$y_2 = \frac{r_2 P_2^0 x_2}{P} = \frac{1.20 \times 78.05 \times 0.33}{85.59} = 0.361$$

$$y_3 = \frac{r_3 P_3^0 x_3}{P} = \frac{1.42 \times 55.58 \times 0.33}{85.59} = 0.304$$